



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO TEÓRICO DE CÚMULOS PEQUEÑOS DE Ni_n ($n = 1-5$) A
TRAVÉS DE LA TEORÍA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A
GREGORIO LÓPEZ ARVIZU



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA



MÉXICO, D.F.

2004



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Gregorio López Arvizu

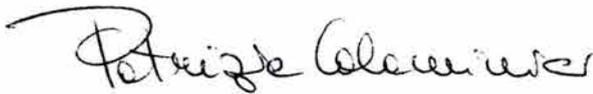
FECHA: 18 Octubre 2004

FIRMA: Gregorio López

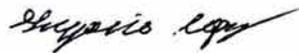
JURADO ASIGNADO:

Presidente	Prof. LUIS CABRERA MOSQUEDA
Vocal	Prof. FERNANDO COLMENARES LANDIN
Secretario	Prof. PATRIZIA CALAMINICI
1er. Suplente	Prof. JUAN CARLOS JIMENEZ BEDOLLA
2o. Suplente	Prof. HECTOR EDUARDO JARDON VALADEZ

Sitio donde se desarrolló el tema: Departamento de Química del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional. (CINVESTAV)



Asesor Patrizia Calaminici



Sustentante Gregorio López Arvizu

Agradecimientos y Dedicatorias

Agradexco a dios por una segunda oportunidad y a todos aquellos que lo hicieron posible en especial al Dr. Carlos Castillo Rangel por salvar mi vida.

Agradexco a mis amigos por todo el apoyo recibido a lo largo de mis estudios.

Agradexco los apoyos recibidos por parte del gobierno y la Universidad Nacional Autónoma de México en forma de becas y al conacyt por la beca otorgada bajo el proyecto 36037-E para la realización de esta tesis.

Dedico con todo cariño este trabajo a mis padres.

Índice

Introducción	ii
1 Capítulo I. Antecedentes	1
1.1 Descripción General del Níquel	1
1.2 Antecedentes Experimentales	2
1.3 Antecedentes Teóricos	7
2 Capítulo II. Metodología	16
2.1 Métodos teóricos	16
2.2 El método del campo autoconsistente de Hartree-Fock	16
2.3 Teoría del funcional de la densidad	19
2.3.1 Teoremas de Hohenberg y Kohn	20
2.3.2 El método de Kohn-Sham	23
2.3.3 La aproximación densidad local (LDA) y la aproximación densidad de espín local (LSDA)	27
2.3.4 Funcionales del gradiente corregido	29
3 Capítulo III. Detalles Computacionales	31
4 Capítulo IV. Resultados y Discusión	35
4.1 Cúmulos individuales de níquel.	35
4.1.1 Ni, Ni ⁺ , Ni ⁻	35
4.1.2 Ni ₂ , Ni ₂ ⁻ , Ni ₂ ⁺	38
4.1.3 Ni ₃ , Ni ₃ ⁺ , Ni ₃ ⁻	64
4.1.4 Ni ₄ , Ni ₄ ⁺ , Ni ₄ ⁻	84
4.1.5 Ni ₅ , Ni ₅ ⁺ , Ni ₅ ⁻	96
4.2 Frecuencias vibracionales de los estados basales	122

4.3	Potencial de ionización, Afinidad electrónica y Energía de disociación . .	125
5	Conclusiones	131
	Bibliografía	134

Introducción

El estudio de cúmulos metálicos, en particular el de los metales de transición, es muy importante desde el punto de vista teórico así como del experimental. Las propiedades físicoquímicas de estos pequeños cúmulos de átomos y moléculas han estimulado en las pasadas décadas el interés de numerosos científicos.

La característica mas distinguible que hace a los cúmulos diferentes de cualquier otra forma de materia es su tamaño finito. Debido a la gran relación superficie volumen, los cúmulos exhiben propiedades únicas geométricas, electrónicas y magnéticas.

El estudio de la evolución de la estructura así como de sus propiedades electrónicas y magnéticas ha llegado a ser una importante tarea como puente para nuestro entendimiento entre átomos, moléculas y sólidos.

Los cúmulos son muy interesantes desde el punto de vista teórico ya que representan una forma de corroborar la confiabilidad de los métodos mecánico cuánticos existentes.

Los metales de transición necesitan, para una correcta representación o predicción de parámetros experimentales, métodos teóricos los cuales incluyan en los cálculos los valores correctos de la energía de correlación. El método de Hartree-Fock (HF) es insuficiente para este propósito. La introducción de interacción de configuraciones (CI) da mejores resultados pero representa un problema desde el punto de vista computacional. Una alternativa a los metodos HF-CI es la teoría de funcionales de la densidad (DFT) la cual ha demostrado dar buenos resultados en el estudio de propiedades físicoquímicas de sistemas complejos que contienen metales de transición con un costo computacional más bajo.

El propósito de este trabajo es de llevar a cabo un estudio sistemático de pequeños

cúmulos de níquel hasta cinco átomos considerando sistemas neutros, catiónicos y aniónicos con la teoría de funcionales de la densidad con el fin de determinar distintas propiedades geométricas y espectroscópicas de estos como: distancias de enlace, energía de disociación, potencial de ionización, afinidad electrónica y frecuencias vibracionales.

El trabajo desarrollado en esta tesis representa un estudio sistemático en el sentido de que se investigaron no sólo diferentes topologías de sistemas neutros sobre la superficie de energía potencial, también se estudiaron sistemas cationicos y anionicos para los cuales los datos experimentales son escasos.

En este trabajo se presenta por primera vez una posible estructura para el Ni_5^+ , la cual no había sido presentada antes en ningún trabajo ya sea teórico o experimental.

Además es objetivo de este trabajo corroborar que metodología en terminos de diferentes bases y funcionales da mejores resultados, comparados con datos experimentales disponibles de enlaces, frecuencias, energía de disociación, potencial de ionización y afinidad electrónica. Esto con el fin de utilizar las mejores metodologías para estudios de cúmulos más grandes.

1 Capítulo I. Antecedentes

Este capítulo tiene como objetivo describir de manera breve los antecedentes mas relevantes tanto experimentales como teóricos que existen en la literatura acerca de los cúmulos pequeños de níquel y dar una idea general acerca de los trabajos que han sido realizados con anterioridad a este.

Aunque la investigación en cúmulos metálicos ha avanzado considerablemente [1, 2] el problema fundamental de determinar la geometría y estructura electrónica de metales de transición ha permanecido por mucho tiempo sin una respuesta adecuada. En particular los datos de los cúmulos de níquel no son muy abundantes, dada su dificultad para estudiarlos experimentalmente.

En este capítulo se pretende hacer un breve resumen de los trabajos experimentales y teóricos que existen de cúmulos de níquel enfocándose principalmente a los que se refieren a propiedades electrónicas, estructurales y energéticas.

1.1 Descripción General del Níquel

El níquel fue descubierto por A. F. Cronstened en 1751 en Estocolmo Suecia. El níquel es un metal blanco plateado que se encuentra principalmente en minerales de arsénico. Se extrae tostando el NiO y por reducción con carbón. Se puede también separar el níquel de los metales que lo acompañan tratando la mezcla de los óxidos (óxidos de níquel, cobalto, hierro etc.) con hidrógeno y monóxido de carbono, de tal forma que el óxido de níquel se reduce pero simultáneamente se transforma en tetracarbonil níquel, $Ni(CO)_4$, compuesto muy volátil, que se descompone fácilmente a 200°C dando lugar a níquel puro de un 99.99% de pureza (proceso Mond). Su abundancia en la corteza terrestre es de 80 ppm.

El níquel puro es maleable y dúctil y resiste a la corrosión del aire o en el agua por lo cual se usa sobre todo para revestimientos galvánicos. Se disuelve rápidamente en ácidos diluidos pero los alcalís no le afectan. Se emplea como constituyente de varias aleaciones, por ejemplo el Nichrome (utilizado en aparatos con resistencias térmicas), el Monel (material resistente a la corrosión), el Permalloy (aleación con alta permeabilidad magnética), el acero inoxidable, el cuproníquel, la alpaca, etc. También se usa en las monedas, como revestimiento y en plantas de manipulado de alimentos y productos químicos. El níquel está clasificado como carcinógeno y alergénico para algunas personas.

El níquel natural se encuentra en la naturaleza en forma de 5 isótopos estables con la abundancia siguiente:

$^{58}_{28}\text{Ni}$ con 68.27 % de abundancia relativa

$^{60}_{28}\text{Ni}$ con 26.10 % de abundancia relativa

$^{61}_{28}\text{Ni}$ con 1.13 % de abundancia relativa

$^{62}_{28}\text{Ni}$ con 3.59 % de abundancia relativa

$^{64}_{28}\text{Ni}$ con 0.91 % de abundancia relativa

Se conocen además isótopos del Ni desde el $^{51}_{28}\text{Ni}$ hasta el $^{69}_{28}\text{Ni}$. En particular, el $^{60}_{28}\text{Ni}$ se produce por decaimiento β del Co_{60} .

1.2 Antecedentes Experimentales

Para el átomo de níquel las configuraciones electrónicas experimentales se reportan en la Tabla 1. Estos datos son tomados de la referencia [3]. La configuración del estado basal es el ^3D con la configuración $3\text{d}^94\text{s}$. Haciendo el promedio de los niveles energéticos y la transformación de energía respectiva se encuentra que la diferencia entre el estado basal y el primer estado excitado ^3F es 0.031 eV.

Configuración	Designación	Nivel cm^{-1}
$3d^9 (a^2D)4s$	a^3D	204.786
		879.813
		1713.080
$3d^8 4s^2$	a^3F	0.000
		1332.153
		2216.519

Tabla 1: Configuraciones electrónicas del estado basal y del primer estado excitado del átomo de níquel

El potencial de ionización del Ni es de 7.633 eV [3] y su afinidad electrónica es de 1.157 ± 0.010 eV [4].

Los metales de transición diatómicos tales como el Ni_2 representan una potencial fuente de información sobre la union metal-metal. El sistema Ni_2 ha sido de los que mayor atención ha recibido para cúmulos de níquel [5–13].

En un experimento hecho en una matriz de Argón se encontró una frecuencia de $w = 192 \text{ cm}^{-1}$ para Ni_2 [5]. En otro trabajo realizado en matrices de Argón se reportó una frecuencia de 330 cm^{-1} [6]. Además Ahmed y Nixon [7] encontraron un espectro con una frecuencia de $w = 380.9 \text{ cm}^{-1}$. Después fue demostrado que este espectro fue de hecho causado por una impureza [8].

En un estudio empleando espectroscopia electrónica, utilizando una mezcla de Argón y Helio como gas transportador en una corriente de iones Ho *et al.* encontraron una frecuencia con un valor de $w = 280 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ para el Ni_2 y $210 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ para el Ni_2^- . Además reportaron un valor de 0.926 ± 0.010 eV para la afinidad electrónica [9].

Morse *et al.* reportaron el primer espectro del dímero de níquel en fase gas. El Ni₂ fue producido por vaporización láser de níquel metálico, en la garganta de una boquilla supersónica, usando espectroscopia de ionización resonante y enfriando el vapor. En ese modo la molécula es examinada en una región de baja presión usando un espectrómetro de masas con tiempo de vuelo. Morse *et al.* de esta manera determinaron una energía de disociación $D_0 = 2.068 \pm 0.010$ eV [10].

En un trabajo en el que se utilizó espectroscopia resonante de doble fotoionización se determinó una energía de disociación de $D_0 = 2.042 \pm 0.002$ eV y una distancia de enlace de 2.1545 ± 0.0004 Å para Ni₂ [11]. Para el catión se encontró una energía de ionización de 7.430 ± 0.025 eV.

Rohlfing *et al.* utilizando una combinación de fotoionización y espectroscopia de masas con tiempo de vuelo encontraron el potencial de ionización para el dímero de níquel en el rango de 6.42-11.16 eV [12].

Liu *et al.* utilizando espectroscopia electrónica determinaron una afinidad electrónica adiabática de 0.85 ± 0.10 eV para el Ni₂ [13].

Se probó vía adsorción molecular de nitrógeno en la superficie del cúmulo deducir la geometría del Ni₃. Aunque los resultados obtenidos no fueron suficientes para deducir con certeza la estructura geométrica del Ni₃ se reportó que la comparación con los resultados para el Co₃ muestra suficientes similitudes para poder concluir que la geometría de este sistema es triangular, pero no se especificó la topología de ese triángulo [14].

Moskovits y Hulse encontraron una frecuencia de 200 cm⁻¹ para Ni₃ y reportan que la

forma lineal es mas estable que la triangular por solo 1 Kcal/mol. Con estos resultados los autores concluyeron que la diferencia de energía entre los dos isómeros es pequeña y que las dos estructuras son igualmente probables [6].

Posteriormente, Moskovits y DiLella realizaron un espectro de Raman hecho en matrices de Argón con una frecuencia de $w = 232.3 \text{ cm}^{-1}$ y propusieron que el Ni_3 es una molécula en simetría C_{2v} con un ángulo ápice entre 90 y 100° [15].

Se realizó un espectro de infrarojo lejano de Ni_3 en una matriz de Argón y se encontraron tres bandas; la más fuerte a 198 cm^{-1} y las otras dos a 300 y 405 cm^{-1} , las cuales son inciertas. Una explicación de estas dos bandas es que posiblemente estan asociadas con otras especies formadas de la reacción de átomos de níquel con impurezas [16].

El primer espectro de Ni_3 hecho en fase gas con excitación láser inducida fue hecho por Woodward *et al.* asignándole al estado basal una frecuencia de $w_1 \approx 230 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ y posiblemente $w_2 \approx 100 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ y un estado excitado $w_1 \approx 205 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ y $w_2 \approx 90 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ [17].

Utilizando fotoeliminación por láser con un espectrómetro de masas por tiempo de vuelo para la detección se encontró un potencial de ionización para el Ni_3 de $6.09 \pm 0.02 \text{ eV}$ [18].

Con espectroscopia de fotoeliminación Ervin *et al.* determinaron la afinidad electrónica adiabática del Ni_3 , Pd_3 y Pt_3 asignándole al Ni_3 un valor de $1.41 \pm 0.05 \text{ eV}$ [19].

Se presentó el espectro del Ni_3^- y se propuso la posible existencia de dos isómeros, uno triangular y otro lineal, concluyendo que el sistema triangular es el estado basal del trímero aniónico. A este se le asignó el valor de $1.44 \pm 0.06 \text{ eV}$ de afinidad electrónica

adiabática y al sistema lineal un valor de 1.86 ± 0.05 eV [13].

Utilizando espectroscopia fotoelectrónica se publicó una gráfica en la que se compara la afinidad electrónica vertical de cúmulos de Ni_n , Pt_n y Pd_n hasta 15 átomos. Para el Ni_3 se puede leer un valor aproximado de 1.35 eV [20].

Para el Ni_4 y Ni_5 existe poca información experimental. En cuanto a la determinación de geometrías sólo existe el trabajo presentado por Parks *et al.* en el cual reportaron resultados de la adsorción de N_2 en Ni_4 que los llevaron a proponer una estructura rómbica para el tetrámero. 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 [14].

Knickelbein *et al.* reportaron para el Ni_4 un potencial de ionización de 5.66 eV [18]. Para el Ni_4 Liu *et al.* reportaron una afinidad electrónica adiabática de 1.50 ± 0.06 [13]. Ganterför y Eberhardt reportaron para el Ni_4 una afinidad electrónica vertical aproximada de 1.43 eV [20].

Para el Ni_5 Parks *et al.* propusieron la bipirámide triangular teniendo tres átomos en un anillo triangular y dos átomos ápices como la más probable estructura. También mencionan como posible una estructura piramidal con base cuadrada y que es poco probable una estructura lineal para Ni_5 [14].

Knickelbein *et al.* reportaron para el Ni_5 un potencial de ionización de 6.17 eV [18]. Para el Ni_5 Liu *et al.* reportaron una afinidad electrónica adiabática de 1.57 ± 0.06 [13]. Ganterför y Eberhardt reportaron para el Ni_5 una afinidad electrónica vertical aproximada de 1.64 eV [20].

1.3 Antecedentes Teóricos

Realizar cálculos para cúmulos de metales de transición en forma rigurosa no es tarea fácil. En la literatura se encuentran una variedad de trabajos teóricos para cúmulos de níquel. Estos estudios teóricos se han hecho utilizando diversas técnicas entre las que destacan; métodos de dinámica molecular [21–24], métodos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) [25–35] y métodos del campo autoconsistente [36,37].

Revisar todos estos trabajos teóricos sería una tarea muy ardua, razón por la cual sólo se presentara un estudio comparativo de los trabajos teóricos de los últimos 10 años.

Para el átomo de níquel Michelini [26, 27] utiliza la configuración $^3D (d^9 s^1)$, los demás autores no dan explicación de cual fue la configuración que utilizaron para realizar sus cálculos.

Existen para Ni_2 diversos trabajos teóricos. En uno de ellos se utilizó una combinación de dinámica molecular y DFT con el funcional de gradiente corregido de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [38] y se reportó una distancia de enlace de 2.17 Å y una energía de disociación por átomo de 1.199 eV [25].

Utilizando técnicas de dinámica molecular se publicaron los siguientes resultados para Ni_2 ; Luo reportó una distancia de enlace de 2.075 Å [21], Nayak *et al.* reportaron una distancia de enlace promedio de 2.01 Å y una energía de disociación de 2.10 eV [23].

Existen también para Ni_2 abundantes trabajos que fueron hechos empleando la teoría del funcional de la densidad (DFT). En uno de estos trabajos [22] se utilizó una aproximación de espín local (LSDA) con el funcional de Vosko, Wilk y Nusair [39] en combinación con funciones de base de tipo gaussiana comenzando a partir de las geometrías de un trabajo

anterior [23] realizado con dinámica molecular y se encontró una distancia de enlace para Ni_2 de 2.06 Å, una energía de disociación por átomo de 3.15 eV y un potencial de ionización vertical de 8.3 eV.

Michelini *et al.* publicaron dos trabajos de cúmulos de níquel utilizando DFT. En uno de estos trabajos se utilizó una aproximación de espín local (LSDA) con el funcional de Vosko, Wilk y Nusair [39] y el código ADF (Amsterdam Density Functional) el cual está basado en orbitales tipo Slater (STO). Con una base triple zeta sin polarización se encontró para Ni_2 una distancia de 2.07 Å, una energía de disociación por átomo de 1.67 eV, un momento magnético de $1.00 \mu_B$ por átomo y una frecuencia de 353 cm^{-1} [26]. En otro trabajo utilizaron el código ADF con una base triple zeta la cual incluye un orbital de tipo Slater con carácter p adicional y emplearon la aproximación del gradiente generalizado (GGA) de Perdew [40]. Se reportó una distancia de enlace de 2.13 Å, una energía de disociación de 1.34 eV por átomo, un momento magnético de $1.00 \mu_B$ por átomo y una frecuencia de 325 cm^{-1} [27].

Castro *et al.* realizaron dos trabajos utilizando DFT. En uno de estos trabajos utilizaron una aproximación de espín local (LSDA) con el funcional de Vosko, Wilk y Nusair [39], encontrando para Ni_2 una distancia de enlace de 2.05 Å, una energía de disociación de 3.64 eV y una frecuencia de 354 cm^{-1} [28]. Emplearon la aproximación del gradiente generalizado (GGA) de Perdew y Wang para intercambio [41] y Perdew para correlación [42, 43] y reportaron una distancia de enlace de 2.10 Å, una energía de disociación de 3.48 eV y una frecuencia de 354 cm^{-1} [28]. En ambos casos se utilizó una base DZVP2.

En un trabajo posterior Castro *et al.* emplearon una LSDA con el funcional de Vosko, Wilk y Nusair [39] y reportaron para Ni_2 una distancia de enlace de 2.034 Å, una frecuencia de 365 cm^{-1} con una multiplicidad de triplete; empleando GGA con la combinación

del funcional de intercambio de Becke [44] con el funcional de correlación de Perdew [42] obtuvieron una distancia de enlace de 2.11 Å, una frecuencia de 325 cm⁻¹ y una multiplicidad de triplete. Tanto para la aproximación LSDA como para la GGA utilizaron la base DZVP2. Para el catión Ni₂⁺ reportan una multiplicidad de cuadruplete con una distancia de enlace de 2.22 Å para sus cálculos hechos con la aproximación GGA. Para el anión Ni₂⁻ encontraron una multiplicidad de cuadruplete con una distancia de enlace de 2.19 Å usando la misma aproximación GGA. Calcularon un potencial de ionización de 7.75 eV y una afinidad electrónica de 1.14 eV [29].

Weber *et al.* utilizaron DFT con la combinación del funcional de intercambio de Becke [44] con el funcional de correlación Perdew-Wang 1991 (BPW91) [40] reportando una distancia de enlace de 2.13 Å, una energía de disociación de 2.62 eV y una multiplicidad de triplete para el Ni₂. Para el anión Ni₂⁻ obtuvieron una distancia de enlace de 2.19 Å y una energía de disociación de 2.38 eV [30].

Reuse *et al.* utilizaron una aproximación basada en una combinación lineal de orbitales moleculares dentro de la DFT y reportaron para Ni₂ una distancia de enlace de 1.99 Å, una energía de disociación por átomo de 1.61 eV y una multiplicidad de singulete [31].

Para el Ni₃, Luo con dinámica molecular encontró un triángulo isósceles con longitudes de enlace de 2.128 Å y un ángulo ápice de 119.3° [21]. Nayak *et al.* utilizaron dinámica molecular [23] y encontraron un triángulo equilátero con una distancia de enlace de 2.15 Å y una energía de disociación de 2.5 eV para el estado basal del Ni₃.

En la referencia [22] con el método explicado anteriormente se reporta un triángulo equilátero con longitudes de enlace de 2.17 Å, una energía de disociación por átomo de 3.74 eV y un potencial de ionización vertical de 6.8 eV.

Michelini *et al.* reportan para Ni_3 un triángulo equilátero con distancias de enlace de 2.18 Å, una energía de disociación por átomo de 2.2 eV, un momento magnético por átomo de $0.67 \mu_B$ y dos frecuencias vibracionales de 229 y 359 cm^{-1} [26].

Michelini *et al.* con la aproximación GGA reportaron un triángulo equilátero con distancias de enlace 2.26 Å, una energía de atomización por átomo de 1.70 eV, un momento magnético por átomo de $0.67 \mu_B$ y dos frecuencias vibracionales de 169 y 321 cm^{-1} , respectivamente [27].

Castro *et al.* utilizando LSDA encontraron un triángulo equilátero con distancias de enlace 2.16 Å con una multiplicidad de triplete, una energía de disociación de 7.20 eV y las frecuencias vibracionales de 228, 230 y 352 cm^{-1} [28]. Usaron la aproximación GGA mencionada anteriormente y encontraron un triángulo equilátero con distancias de enlace de 2.23 Å con una multiplicidad de triplete, una energía de disociación de 6.00 eV y las frecuencias vibracionales de 197, 198 y 307 cm^{-1} [28]. En la referencia [29] reportaron un triángulo isósceles con dos lados de 2.17 Å y uno de 2.16 Å con las frecuencias de 120, 249 y 352 cm^{-1} para sus cálculos con LSDA. Para sus cálculos con la aproximación GGA reportaron un triángulo isósceles con dos lados de 2.27 Å y uno de 2.19 Å con frecuencias de 189, 218 y 307 cm^{-1} [29].

Para el Ni_3^+ encontraron un triángulo con dos lados de 2.30 Å y un lado de 2.31 Å con multiplicidad de cuadruplete y un potencial de ionización de 6.53 eV [29].

Para Ni_3^- encontraron una estructura casi lineal con multiplicidad de cuadruplete con distancias de enlace de 2.23 Å y 2.22 Å con un ángulo ápice de 175.96° y una afinidad electrónica de 2.07 eV [29].

Weber *et al.* encontraron como estado basal del Ni_3 un triángulo equilátero con distancias de enlace de 2.25 Å con un momento magnético de $0.67 \mu_B$ por átomo [30]. Para el Ni_3^- obtuvieron una estructura lineal con distancias de enlace de 2.20 Å con una afinidad electrónica adiabática de 0.98 eV.

Reuse *et al.* encontraron como estado basal de Ni_3 un triángulo isósceles con dos lados de 2.15 Å y otro con 2.18 Å con un ángulo de 61° , una energía de disociación por átomo de 1.96 eV una multiplicidad de singulete y un momento magnético de $0.67 \mu_B$ [31].

Bérces realizó cálculos de estructuras y frecuencias para varios metales de transición utilizando la teoría funcional de la densidad con el funcional de intercambio de Becke [44] y el de correlación de Perdew [42] (BPdFT) reportando para el Ni_3 un triángulo equilátero con distancias de enlace de 2.213 Å y frecuencias de 142, 356 y 142 cm^{-1} , respectivamente [32].

Para el Ni_4 , Luo con dinámica molecular, encontró un rombo plano del cual no da mayores datos [21]. En otro trabajo realizado por el mismo autor con dinámica molecular [24] empleando de nueva cuenta dinámica molecular se obtuvo una estructura con 5 enlaces con una distancia promedio de 2.248 Å y una energía de disociación de 1.81 eV.

Nayak *et al.* emplearon dinámica molecular y para Ni_4 encontraron un tetraedro perfecto con una distancia de enlace de 2.20 Å y una energía de disociación de 2.77 eV [23].

Reddy *et al.* reportaron un tetraedro regular con longitudes de enlace de 2.24 Å, una energía de disociación por átomo de 4.08 eV y un potencial de ionización vertical de 5.9 eV [22].

Michelini *et al.* utilizando una aproximación de espín local (LSDA) con el funcional de Vosko, Wilk y Nusair [39] reportaron para Ni_4 cuatro estructuras diferentes que resultaron ser mínimos sobre la superficie de energía potencial muy cercanos en energía que hace muy difícil el proponer una estructura en particular. Como estado basal encontraron un tetraedro perfecto, un tetraedro distorcionado y dos estructuras C_{2v} . Para el tetraedro reportan una distancia de enlace de 2.26 Å con multiplicidad triplete, una energía de disociación por átomo de 2.52 eV, un momento magnético por átomo de $0.5 \mu_B$ y las frecuencias vibracionales de 124, 216 y 356 cm^{-1} ; para el tetraedro distorcionado una distancia de enlace de 2.19 Å en la base triangular y 2.31 Å en el resto de los lados con multiplicidad de triplete, una energía de disociación por átomo de 2.53 eV, un momento magnético por átomo de $1.0 \mu_B$ y las frecuencias vibracionales de 144, 163, 197, 297 y 362 cm^{-1} ; para la primer estructura C_{2v} los 4 lados con distancias de 2.24 Å y una de 2.22 Å y un ángulo diedro de 116.3° con multiplicidad de quintuplete, una energía de disociación por átomo de 2.51 eV, un momento magnético por átomo de $1.0 \mu_B$ y las frecuencias vibracionales 51, 183, 213, 225, 307 y 344 cm^{-1} ; para la segunda estructura C_{2v} los 4 lados con distancias de 2.24 Å y una de 2.21 Å y un ángulo diedro de 119.9° con multiplicidad de quintuplete, una energía de disociación por átomo de 2.51 eV, un momento magnético por átomo de $1.0 \mu_B$ y las frecuencias vibracionales 23, 176, 209, 228, 305 y 349 cm^{-1} [26].

En la referencia [27] de Michelini *et al.* con la aproximación GGA encontraron como estado basal el tetraedro distorcionado con 4 lados de 2.38 Å y 2 de 2.24 Å, una energía de disociación por átomo de 1.99 eV, un momento magnético por átomo de $1.0 \mu_B$ y las frecuencias de 31, 146, 182, 272 y 322 cm^{-1} .

Castro *et al.* utilizando la aproximación LSDA encontraron un tetraedro distorcionado con distancias de enlace 2.28 Å para la base triangular y 2.15 Å para los otros lados,

una energía de disociación de 11.13 eV y las frecuencias vibracionales de 147, 172, 172, 199, 300 y 363 cm^{-1} ; usando la aproximación GGA de Perdew reportaron un tetraedro distorcionado con distancias de enlace para la base triangular de 2.41 Å y 2.21 Å para los demás, una energía de disociación de 9.33 eV y las frecuencias vibracionales de 116, 138, 139, 180, 272 y 324 cm^{-1} [28].

En la referencia [29] reportaron con la aproximación LSDA un tetraedro distorcionado con dos distancias de enlace iguales a 2.18 Å y el resto de 2.26 Å con multiplicidad de quintuplete y las frecuencias de 188, 188, 261, 267, 273 y 353 cm^{-1} ; para sus cálculos con la aproximación GGA reportan también un tetraedro distorcionado con dos distancias de enlace iguales a 2.24 Å y las demás de 2.35 Å y 2.19 Å con multiplicidad de quintuplete con frecuencias de 148, 152, 222, 234, 235 y 295 cm^{-1} .

Para el Ni_4^+ encontraron un tetraedro perfecto con distancias de enlace de 2.30 Å con multiplicidad de cuadruplete y un potencial de ionización de 6.06 eV [29].

Para Ni_4^- encontraron un tetraedro distorcionado con 2 lados de 2.40 Å y los otros 4 de 2.30 Å con multiplicidad de sextuplete y una afinidad electrónica de 1.62 eV [29].

Weber *et al.* con el método explicado anteriormente encontraron como estado basal del Ni_4 un tetraedro distorcionado con distancias de enlace de 2.38 Å en la base triangular y 2.28 Å para el resto, una energía de disociación por átomo de 1.74 eV con un momento magnético de 1.0 μ_B por átomo [30].

Reuse *et al.* encontraron un tetraedro distorcionado en multiplicidad de triplete con dos lados de 2.74 Å y el resto con 2.12 Å, una energía de disociación por átomo de 2.34 y un momento magnético de 1.50 μ_B . Además encontraron otra estructura en multiplicidad de

triplete que es un cuadrado perfecto con distancias de enlace de 2.10 Å, una energía de disociación por átomo de 2.34 eV y un momento magnético de $1.50 \mu_B$ al igual que para el tetraedro distorcionado [31].

Estiu *et al.* utilizando el método del campo autoconsistente para el Ni₄ encontraron como estado basal la estructura del tetraedro distorcionado con distancias promedio de 2.30 Å con multiplicidad de septuplete [36].

Nygren *et al.* también utilizaron el método del campo autoconsistente pero a diferencia de los demás trabajos no hicieron una optimización, solamente probaron distintas geometrías resultando para ellos la D_{2h} (un rombo plano) el estado basal, al cual le asignaron un potencial de ionización de 4.73 eV [37].

Luo con dinámica molecular encontró un arreglo trapezoidal para el Ni₅ y no da más explicaciones al respecto [21]. En otro trabajo de Luo [24] se propone una estructura con 7 uniones con una distancia promedio de 2.273 Å y una energía de disociación de 1.95 eV.

Nayak *et al.* con dinámica molecular encontraron una bipirámide triangular con distancias de enlace 2.20 Å para el anillo triangular y 2.25 Å para el resto con una energía de disociación de 2.90 eV [23].

Reddy *et al.* reportaron una bipirámide triangular con longitudes de enlace de 2.24 Å para el anillo triangular y de 2.29 Å para el resto, una energía de disociación por átomo de 4.43 eV y un potencial de ionización vertical de 6.6 eV [22].

Michelini *et al.* en su trabajo con GGA encontraron como estado basal una pirámide de base cuadrada de 2.35 Å de longitud en los lados de la base y 2.34 Å para el resto, una

energía de disociación por átomo de 2.22 eV, un momento magnético por átomo de $1.20 \mu_B$ y las frecuencias de 62, 154, 164, 184, 184, 222, 250 300 y 300 cm^{-1} [27].

Castro *et al.* utilizando LSDA encontraron para Ni_5 una bipirámide triangular con distancias de enlace de 2.31 Å para el anillo triangular y 2.36 Å para los demás lados, una energía de disociación de 15.37 eV y las frecuencias vibracionales de 126, 127, 174, 175, 198, 238, 238, 287 y 360 cm^{-1} [28].

Weber *et al.* encontraron como estado basal para Ni_5 la bipirámide triangular con distancias de enlace de 2.38 Å para el anillo triangular y 2.30 Å para los demás enlaces, un momento magnético de $0.8 \mu_B$ por átomo y una energía de disociación por átomo de 2.14 eV [30].

Reuse *et al.* encontraron una bipirámide triangular con distancias de enlace de 2.28 Å para el anillo triangular y 2.32 Å para los demás, una energía de disociación por átomo de 2.83 eV y un momento magnético de $1.60 \mu_B$ [31].

En la referencia [36] para el Ni_5 se encontró como estado basal una estructura piramidal con base cuadrada con distancias de enlace promedio de 2.30 Å con multiplicidad de septuplete. En la referencia [37] para el Ni_5 se encontró la geometría C_{2v} (un arreglo trapezoidal) como estado basal al cual le asignaron un potencial de ionización de 4.77 eV.

Khanna y Jena utilizaron el funcional de Perdew, Burke y Ernzerhof [38] y publicaron como estado basal del Ni_5 una pirámide distorsionada con distancias de enlace que varían de los 2.28 a los 2.36 Å con multiplicidad 5. Además reportaron para el Ni_5^- una estructura de pirámide de base cuadrada con distancias de enlace 2.28 Å para la base y 2.35 Å para los demás enlaces, con una multiplicidad de 8 [35].

2 Capítulo II. Metodología

2.1 Métodos teóricos

Entre las aproximaciones más usadas para calcular las propiedades moleculares están los siguientes métodos: los métodos semiempíricos, los métodos *ab initio* (*ab initio* es el término latino para “desde el principio”, esto indica que se trata de un cálculo basado en los principios fundamentales) y el método del funcional de la densidad.

Los métodos mecanocuánticos moleculares semiempíricos usan un Hamiltoniano más simple que el Hamiltoniano molecular correcto y emplean parámetros cuyos valores se ajustan para concordar con los datos experimentales o con los resultados de cálculos *ab initio*. En contraste, un cálculo *ab initio* usa el Hamiltoniano correcto, y no emplea otros datos experimentales que no sean los valores de las constantes físicas fundamentales. Un cálculo de campo autoconsistente (SCF) Hartree-Fock busca el producto antisimetrizado Φ , de funciones de un electrón que minimizan $\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau$, donde \hat{H} es el Hamiltoniano verdadero, y, por tanto, es un cálculo *ab initio*.

El método del funcional de la densidad calcula la energía electrónica E_0 correspondiente al estado basal del sistema bajo estudio y otras propiedades moleculares de este a partir de su densidad electrónica ρ [46].

2.2 El método del campo autoconsistente de Hartree-Fock

Para el átomo de hidrógeno, se conoce la función de onda exacta. Para los átomos de helio y de litio se han calculado funciones de onda muy precisas. Para átomos con números atómicos más elevados, el mejor procedimiento para obtener una buena función de onda consiste en determinar en primer lugar, una función de onda aproximada empleando el método de Hartree-Fock.

El operador hamiltoniano para un átomo con n electrones es

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze'^2}{r_i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (1)$$

donde suponemos que el núcleo es una masa puntual infinitamente pesada. La primera suma de la ecuación (1) contiene los operadores de energía cinética para los n electrones con masa m_e . La segunda suma es la energía potencial para las atracciones entre los electrones y el núcleo de carga Ze' (para un átomo neutro, $Z = n$). La última suma es la energía potencial para las repulsiones interelectrónicas; $j > i$ evita contar dos veces la misma repulsión interelectrónica, y excluye los términos del tipo e'^2/r_{ii} . \hbar es la constante de Planck entre 2π .

La ecuación de Schrödinger para el átomo no es separable, debido a los términos de repulsión interelectrónica e'^2/r_{ij} . La ecuación de Schrödinger se separa entonces en n ecuaciones hidrogenoides monoeléctricas, y la función de onda de orden cero es el producto de n orbitales hidrogenoides (monoeléctricas):

$$\psi^{(0)} = f_1(r_1, \theta_1, \phi_1) f_2(r_2, \theta_2, \phi_2) \cdots f_n(r_n, \theta_n, \phi_n) \quad (2)$$

Para el estado fundamental de un átomo, rellenamos cada uno de los orbitales más bajos con dos electrones de espín, opuesto de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, obteniendo así la configuración del estado fundamental.

La siguiente etapa es usar una función variacional que tenga la misma forma que la ecuación (2) pero sin que esté restringida al orbital hidrogenoide o cualquier otra forma particular. Así pues, tomamos

$$\phi = g_1(r_1, \theta_1, \phi_1) g_2(r_2, \theta_2, \phi_2) \cdots g_n(r_n, \theta_n, \phi_n) \quad (3)$$

y buscamos las funciones g_1, g_2, \dots, g_n que minimizan la integral variacional

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau / \int \phi^* \phi d\tau \quad (4)$$

En la ecuación (3) debemos variar las *funciones* g_i . Para simplificar, aproximamos los mejores orbitales atómicos posibles por orbitales dados, por el producto de un factor radial por un armónico esférico:

$$g_i = h_i(r_i) Y_{l_i}^{m_i}(\theta_i, \phi_i) \quad (5)$$

El procedimiento para calcular las funciones g_i fué introducido por Hartree en 1928, y se denomina método del campo autoconsistente (SCF) de Hartree.

El método de campo autoconsistente, originado por Hartree 1927 fue mejorado por Fock en 1930. La idea central consiste en considerar una función de onda tipo determinante de Slater y buscar el conjunto de orbitales ϕ_i que minimice el valor esperado del hamiltoniano electrónico del átomo eq. (1).

Resulta ser que la condición que deben satisfacer los orbitales ϕ_i es la solución de la llamada ecuación de Hartree-Fock:

$$\hat{F}\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad ; \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (6)$$

En esta ecuación el operador de Fock, \hat{F} , contiene términos de energía cinética y atracción nuclear, además de dos términos electrostáticos.

Uno es el término de repulsión coulombica entre electrones y otro es el término de intercambio. Para una configuración de capa cerrada, el operador de Fock es

$$\hat{F} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + \sum_{j=1}^N 2 \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) dV_2 - \sum_{j=1}^N \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \hat{P}_{ij} \phi_j(2) dV_2 \quad (7)$$

El operador \hat{P}_{ij} intercambia los subíndices i y j de todo lo que está a su derecha, por lo que ese término se conoce como de intercambio. Se puede reescribir el operador de Fock como

$$\hat{F} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + V_{ef} \quad (8)$$

Donde el primer término de la ecuación (8), corresponde al operador de energía cinética, el segundo su atracción con el núcleo y V_{ef} es el potencial efectivo coulombico que contiene las distribuciones de carga de los electrones restantes. La solución de eq.(6) es complicada pues es necesario conocer las funciones orbitales ϕ_j de los otros electrones para obtener ϕ_i . De igual forma, es necesario conocer ϕ_i para obtener cualquiera de las ϕ_j . El proceso iterativo que sugirió Hartree es el siguiente:

1. Se selecciona un primer conjunto aproximado de funciones orbitales aproximados:

$$\phi_j^{(1)}, j = 1, 2 \dots, N.$$

2. Se calcula el efecto que sobre un electrón, digamos el i , tienen los demás electrones. Para ello, se sustituyen los $\phi_j^{(1)}$ en eq.(7) y se resuelve la ecuación (6). Con ello se mejora la descripción del orbital i , que se transforma en $\phi_i^{(2)}$. Esto se repite para cada orbital $i = 1, 2 \dots N$.

El nuevo conjunto de orbitales es mejor que el anterior, y el paso 2 se repite (empleando este conjunto mejorado) cuantas veces sea necesario hasta que los orbitales de entrada y de salida sean idénticos. En este punto se dice que contamos con un conjunto autoconsistente de orbitales, que resuelven las ecuaciones de Hartree-Fock eq.(6) obteniéndose, asimismo, las energías orbitales ϵ_i .

Los cálculos de Hartree-Fock SCF de átomos polielectrónicos requieren un esfuerzo computacional considerable. Hartree hizo varios cálculos SCF en los años 30, cuando los computadores electrónicos todavía no existían [47].

2.3 Teoría del funcional de la densidad

La Teoría del funcional de la densidad (DFT) representa una forma alternativa a los métodos *ab initio* convencionales de introducir los efectos de la correlación electrónica en la resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica. De acuerdo con la DFT, la energía del estado fundamental de un sistema polielectrónico puede expresarse a partir

de la densidad electrónica. El uso de la densidad electrónica en lugar de la función de onda para el cálculo de la energía constituye la base fundamental de la DFT.

Los métodos basados en la DFT se han popularizado para el cálculo de sistemas de cierto tamaño, y en especial para los complejos de metales de transición, a partir de la introducción de funcionales de correlación-intercambio.

2.3.1 Teoremas de Hohenberg y Kohn

Primer Teorema de Hohenberg y Kohn

En 1964, Pierre Hohenberg y Walter Kohn probaron que para moléculas con un estado fundamental no degenerado, la energía molecular del estado fundamental, la función de onda y todas las demás propiedades electrónicas, están determinadas unívocamente por la densidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(x, y, z)$. La $\rho_0(x, y, z)$ es una función de solamente tres variables x, y, z . El subíndice cero indica el estado fundamental. La energía electrónica del estado fundamental E_0 es un funcional de ρ_0 y se escribe como $E_0 = E_0[\rho_0]$, donde los corchetes denotan la relación funcional.

El enunciado del primer teorema de Hohenberg y Kohn es el siguiente [48]:

“ El potencial externo $v(\mathbf{r})$ está determinado hasta una constante aditiva trivial, por la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ ”.

La teoría del funcional de la densidad (DFT) calcula E_0 y otras propiedades moleculares del estado fundamental a partir de la densidad electrónica del estado fundamental ρ_0 . La función de onda electrónica del estado fundamental, ψ_0 , de una molécula de n -electrones es una función del Hamiltoniano puramente electrónico que se escribe en unidades atómicas

de la siguiente manera:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (9)$$

con:

$$v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (10)$$

La primer suma de la ecuación (9) contiene los operadores de energía cinética para los n -electrones, el tercer término es la suma de la energía potencial para las repulsiones interelectrónicas y la cantidad $v(r_i)$, es la energía potencial de la interacción entre el electrón i y los núcleos, depende de las coordenadas x_i, y_i, z_i del electrón i y de las coordenadas nucleares. Ya que la ecuación de Schrödinger electrónica se resuelve para posiciones fijas de los núcleos, las coordenadas nucleares no son variables para la ecuación de Schrödinger electrónica. Así $v(\mathbf{r}_i)$ en la ecuación de Schrödinger es una función solo de x_i, y_i, z_i . En DFT, $v(\mathbf{r}_i)$ se denomina potencial externo que actúa sobre el electrón i , ya que está producido por las cargas externas al sistema de electrones.

Una vez que se han especificado el potencial externo $v(\mathbf{r}_i)$ y el número de electrones, se determinan las funciones de onda electrónicas y las energías permitidas de la molécula como soluciones de la ecuación de Schrödinger electrónica.

Hohenberg y Kohn demostraron que para sistemas con un estado fundamental no degenerado, la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental, $\rho_0(r)$, determina el potencial externo y determina el número de electrones. Así que, la función de onda del estado fundamental y la energía están determinadas por la densidad electrónica del estado fundamental.

Por tanto, ρ_0 determina el Hamiltoniano electrónico molecular y de esta forma, determina la función de onda del estado fundamental, la energía y todas las propiedades del sistema bajo estudio.

La energía electrónica del estado fundamental E_0 es así, un funcional de la función $\rho_0(\mathbf{r})$ que escribimos como $E_0 = E_v[\rho_0]$, donde el subíndice v enfatiza la dependencia de E_0 del potencial externo $v(\mathbf{r})$, que difiere para distintas moléculas.

El Hamiltoniano puramente electrónico es la suma de los términos de energía cinética electrónica, atracciones electrón-núcleo y repulsiones electrón-electrón. Para el estado fundamental se tiene $E = \bar{T} + \bar{V}_{Ne} + \bar{V}_{ee}$ donde la notación de la sobreraya significa valor promedio.

Cada uno de los valores promedio de esta ecuación es una propiedad molecular determinada por la función de onda electrónica del estado fundamental, que, a su vez, está determinada por $\rho_0(\mathbf{r})$. Por tanto, cada uno de estos promedios es un funcional de ρ_0 :

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{Ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (11)$$

Así $\bar{V}_{Ne}[\rho_0]$ se conoce, pero los funcionales $\bar{T}[\rho_0]$ y $\bar{V}_{ee}[\rho_0]$ son desconocidos. Tenemos

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho_0] \quad (12)$$

donde el funcional $F[\rho_0]$, definido como $F[\rho_0] \equiv \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0]$ es independiente del potencial externo. La ecuación (12) no proporciona una vía práctica para calcular E_0 a partir de ρ_0 , debido a que el funcional $F[\rho_0]$ es desconocido.

Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn.

Para transformar la ecuación (12) de relación formal en herramienta práctica, precisamos un segundo teorema demostrado por Hohenberg y Konh y una aproximación desarrollada por Konh y Sham. El cual es el siguiente [48]:

“ Para una densidad de prueba

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}), \text{ tal que } \tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0 \text{ y } \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N,$$

$$E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}]$$

donde $E_v[\tilde{\rho}]$ es el funcional de energía de la ecuación 12 ”.

2.3.2 El método de Kohn-Sham

Si conocemos la densidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$, el primer teorema de Hohenber y Kohn nos dice que es posible, en principio, calcular todas las propiedades moleculares del estado fundamental a partir de ρ_0 sin haber tenido que obtener la función de onda molecular. El teorema de Hohenberg-Kohn no nos dice *cómo* calcular E_0 a partir de ρ_0 ni nos dice cómo obtener ρ_0 sin obtener primeramente la función de onda.

Un paso clave hacia estos objetivos se dio en 1965, cuando Kohn y Sham idearon un método práctico para obtener ρ_0 y para obtener E_0 a partir de ρ_0 . Su método es capaz en principio, de obtener resultados exactos, pero debido a que las ecuaciones del método de Kohn-Sham (KS) contienen un funcional desconocido que debe aproximarse, la formulación KS del DFT da lugar a resultados aproximados.

Kohn y Sham consideraron un sistema de referencia ficticio (denotado con el subíndice s y llamado a menudo *sistema no interactuante*) de n electrones no interactuantes que experimentan todos ellos la misma función de energía potencial, $v_s(\mathbf{r}_i)$, donde $v_s(\mathbf{r}_i)$ es tal que hace que la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental $\rho_s(\mathbf{r})$, del sistema de referencia sea igual a la densidad electrónica del estado fundamental exacta, $\rho_0(\mathbf{r})$ de la molécula en que estamos interesados: $\rho_s(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$.

Ya que Hohenberg y Kohn probaron que la función densidad de probabilidad del estado fundamental determina el potencial externo, una vez que $\rho_s(\mathbf{r}_i)$ está definido por el sistema

de referencia, el potencial externo $v_s(\mathbf{r}_i)$ en el sistema de referencia esta unívocamente determinado, pese a que no podríamos saber cómo obtenerlo realmente. Los electrones no interactúan entre sí en el sistema de referencia, de forma que el Hamiltoniano del sistema de referencia es

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \right] \equiv \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^{KS} \quad \text{donde} \quad \hat{h}_i^{KS} \equiv -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \quad (13)$$

\hat{h}_i^{KS} es el Hamiltoniano de un electrón de Kohn-Sham.

Kohn y Sham rescribieron la ecuación de Hohenberg-Kohn (12) de la siguiente manera.

Definimos $\Delta\bar{T}$ como

$$\Delta\bar{T}[\rho] \equiv \bar{T}[\rho] - \bar{T}_s[\rho] \quad (14)$$

donde por conveniencia, el subíndice cero de ρ se omite en ésta y las siguientes ecuaciones.

$\Delta\bar{T}$ es la diferencia en la energía cinética electrónica media del estado fundamental entre la molécula y el sistema de referencia de electrones no interactuantes con densidad electrónica igual a la de la molécula. Sea

$$\Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \equiv \bar{V}_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (15)$$

donde r_{12} es la distancia entre los puntos de coordenadas x_1, y_1, z_1 y x_2, y_2, z_2 . La cantidad $\frac{1}{2} \int \int \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)r_{12}^{-1} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$ es la expresión clásica (en unidades atómicas) de la energía de repulsión electrostática interelectrónica si los electrones están dispersos en una distribución continua de carga con densidad electrónica ρ .

Con las definiciones (12), (14) y (15) dan:

$$E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (16)$$

Los funcionales $\Delta\bar{T}$ y $\Delta\bar{V}_{ee}$ son desconocidos.

Definimos el funcional de la energía de correlación de intercambio, $E_{ci}[\rho]$, como

$$E_{ci}[\rho] \equiv \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (17)$$

y tenemos

$$E_0 = E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{ci}[\rho] \quad (18)$$

El motivo para las definiciones (14), (15) y (17) es expresar $E_v[\rho]$ en términos de tres cantidades, los tres primeros términos del segundo miembro de la ecuación (18), que son fáciles de evaluar a partir de ρ y que incluyen las principales contribuciones de energía del estado fundamental, más una cuarta cantidad, E_{ci} , que pese a que no es fácil de evaluar con precisión, será un término relativamente pequeño. La clave para efectuar un cálculo con precisión KS DFT (Kohn-Sham Density Functional Theory) de propiedades moleculares es tener una buena aproximación para E_{ci} .

Antes de evaluar los términos de la ecuación (18), necesitamos obtener la densidad electrónica del estado fundamental. El sistema ficticio de electrones no interactuantes se define por tener la misma densidad electrónica que en el estado fundamental de la molécula: $\rho_s = \rho_0$. La densidad de probabilidad electrónica de un sistema de n -partículas cuya función de onda es un determinante de Slater de los espín-orbitales $u_i^{KS} = \theta_i^{KS}\sigma_i$, está dado por $\sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2$. Por tanto

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2 \quad (19)$$

Los orbitales de Kohn-Sham θ_i^{KS} son orbitales para el sistema de referencia ficticio de electrones no interactuantes, de forma que, estrictamente hablando, estos orbitales no tienen otro significado físico que el permitir que se calcule ρ del estado fundamental molecular exacto, a partir de (19).

Así (18) se convierte en

$$E_0 = - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{r_{1\alpha}} d\mathbf{r}_1 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \theta_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \theta_i^{KS}(1) \rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{ci}[\rho] \quad (20)$$

Los orbitales de Kohn-Sham que minimizan la expresión (20) para la energía molecular del estado fundamental satisfacen

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + v_{ci}(1) \right] \theta_i^{KS}(1) = \epsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(1) \quad (21)$$

donde la función $v_{ci}(1)$, el potencial de correlación de intercambio está definido por

$$v_{ci}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{ci}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (22)$$

Formas alternativas de escribir la ecuación (21) son

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 + v_s(1) \right] \theta_i^{KS}(1) = \epsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(1) \quad (23)$$

$$\hat{h}^{KS} \theta_i^{KS}(1) = \epsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(1) \quad (24)$$

Hay solamente un problema a la hora de usar el método de Kohn-Sham para obtener ρ y E_0 . No sabemos cuál es el funcional correcto $E_{ci}[\rho]$.

La función de onda molecular del funcional de la densidad (DF) no es un determinante de Slater de espín-orbitales. De hecho, *no hay función de onda molecular DF*. Sin embargo, en la práctica, se obtiene que los orbitales ocupados de Kohn-Sham parecen orbitales moleculares calculados por el método de Hartree-Fock, y los orbitales de Kohn-Sham se pueden usar en las discusiones cualitativas de las propiedades moleculares y reactividades.

2.3.3 La aproximación densidad local (LDA) y la aproximación densidad de espín local (LSDA)

La aproximación densidad local (LDA).

Hohenberg y Kohn mostraron que si ρ varía de forma extremadamente lenta con la posición, entonces $E_{ci}[\rho]$ está dada con precisión por

$$E_{ci}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{ci}(\rho) d\mathbf{r} \quad (25)$$

donde la integral se extiende a todo el espacio, $d\mathbf{r}$ representa el elemento infinitesimal de volumen $dx dy dz$, y $\epsilon_{ci}(\rho)$ es la energía de intercambio más la correlación por electrón en un gas de electrones homogéneo con densidad electrónica ρ . Jellium es un sistema hipotético eléctricamente neutro de volumen infinito, consistente en un número infinito de electrones interactuantes moviéndose en un espacio a través del cual la carga positiva está distribuida de forma continua y uniforme; el número de electrones por unidad de volumen tiene un valor constante no nulo, ρ . Los electrones en el jellium constituyen un gas de electrones homogéneo (o uniforme). Tomando la derivada del funcional de E_{ci}^{LDA} , se obtiene

$$v_{ci}^{LDA} = \frac{\delta E_{ci}^{LDA}}{\delta \rho} = \epsilon_{ci}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_{ci}(\rho)}{\partial \rho} \quad (26)$$

Kohn y Sham sugirieron el uso de (25) y (26) como aproximaciones a E_{ci} y v_{ci} en (20) y (21), un procedimiento que se denomina la aproximación densidad local (LDA)

$$\epsilon_{ci}(\rho) = \epsilon_i(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (27)$$

donde

$$\epsilon_i(\rho) = -3/4(3/\pi)^{1/3} \rho(\mathbf{r})^{1/3} \quad (28)$$

La parte de correlación $\epsilon_c(\rho)$ ha sido calculada, y los resultados han sido expresados como una función ϵ_c^{VWN} de ρ por Vosko, Wilk y Nusair. Así,

$$\epsilon_c(\rho) = \epsilon_c^{VWN}(\rho) \quad (29)$$

donde ϵ_c^{VWN} es una función. A partir de (22), (25), (27) y (28), obtenemos

$$v_{ci}^{LDA} = v_i^{LDA} + v_c^{LDA}, \quad v_i^{LDA} = -[(3/\pi)\rho(\mathbf{r})]^{1/3}, \quad v_c^{LDA} = v_c^{VWN} \quad (30)$$

$$E_i^{LDA} \equiv \int \rho \epsilon_i d\mathbf{r} = -(3/4)(3/\pi)^{1/3} \int [\rho(\mathbf{r})]^{4/3} d\mathbf{r} \quad (31)$$

La aproximación densidad de espín local (LSDA).

Para moléculas de capa abierta y geometrías moleculares próximas a la disociación, la aproximación densidad de espín local (LSDA) da mejores resultados que la (LDA).

Mientras que en la LDA, los electrones con espín opuesto, apareados entre sí, tienen el mismo orbital espacial KS, la LSDA permite que tales electrones tengan diferentes orbitales espaciales KS, $\theta_{i\alpha}^{KS}$ y $\theta_{i\beta}^{KS}$. Los teoremas de Hohenberg, Kohn y Sham no requieren usar diferentes orbitales para electrones con diferentes espines, y si el funcional exacto $E_{ci}[\rho]$ fuera conocido no se haría así.

La generalización de la teoría del funcional de la densidad que permite que diferentes orbitales para electrones con diferentes espines se denomina teoría del funcional de la densidad espín. En la DFT espín, se tratan separadamente la densidad electrónica $\rho^\alpha(\mathbf{r})$ debido a los electrones de espín α , y la densidad $\rho^\beta(\mathbf{r})$ de los electrones con espín β y funcionales tales como E_{ci} , se convierten en funcionales de estas dos cantidades: $E_{ci} = E_{ci}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$

Para especies con todos los electrones apareados y geometrías moleculares en la región de la geometría de equilibrio, podemos esperar que $\rho^\alpha = \rho^\beta$, y el DFT espín se reducirá a la forma ordinaria de la DFT.

A pesar del hecho de que ρ en una molécula no es una función de la posición que varíe suavemente, el LSDA trabaja sorprendentemente bien para calcular geometrías de equi-

librio molecular frecuencias vibracionales y momentos dipolares, incluso de compuestos de los metales de transición, donde los cálculos Hartree-Fock dan, a menudo, pobres resultados. Sin embargo, las energías de atomización molecular LSDA calculadas son muy imprecisas. Las energías de disociación precisas requieren funcionales que vayan más allá del LSDA.

2.3.4 Funcionales del gradiente corregido

Los LDA y LDSA están basados en el modelo de gas uniforme de electrones, que es apropiado para un sistema en que ρ varía suavemente con la posición. El integrando de la expresión (25) para E_{ci}^{LDA} es función solamente de ρ , y el integrando de E_{ci}^{LDSA} es solamente función de ρ^α , y ρ^β . Funcionales que van más allá del objetivo del LSDA, persiguen corregir el LSDA para la variación de la densidad electrónica con la posición. Esto lo hacen incluyendo los gradientes de ρ^α , y ρ^β en el integrando. Así,

$$E_{ci}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r}), \nabla\rho^\alpha(\mathbf{r}), \nabla\rho^\beta(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (32)$$

donde f es una función de las densidades de espín y sus gradientes. Las letras GGA significan aproximación del gradiente generalizado. También se usa el término funcional del gradiente corregido. (A menudo, los funcionales del gradiente corregido se denominan funcionales “no locales”). E_{ci}^{GGA} usualmente se desdobra en partes de intercambio y correlación que se modelan separadamente:

$$E_{ci}^{GGA} = E_i^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (33)$$

Se desarrollaron funcionales aproximados de energía de intercambio y energía de correlación de gradiente corregido usando consideraciones teóricas tales como el comportamiento conocido de funcionales verdaderos pero desconocidos E_i y E_c en varias situaciones límites como guía.

Algunos funcionales de intercambio de gradiente corregido, E_i , comúnmente empleados son el funcional de Perdew y Wang de 1986 [41] (que no contiene parámetros empíricos), designado como PW86 o PWx86, el funcional de Becke de 1988 [44], denotado como B88, Bx88, o B, y el funcional de Perdew y Wang de 1991, PWx91 [40]. El funcional PWx86 y el funcional B88 trabajan aproximadamente igual de bien para predecir las propiedades moleculares.

Los funcionales de correlación de gradiente corregido comúnmente usados, E_c son entre otros el funcional de Lee-Yang-Parr (LYP) [45], el funcional de correlación de Perdew 1986 (P86 o Pc86) [42,43], el funcional de correlación libre de parámetros de Perdew-Wang 1991 (PW91 o PWc91) [40], y el funcional de correlación de de Becke llamado Bc95 o B96 [44]. El funcional de intercambio y correlación de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [38] no tiene parámetros empíricos.

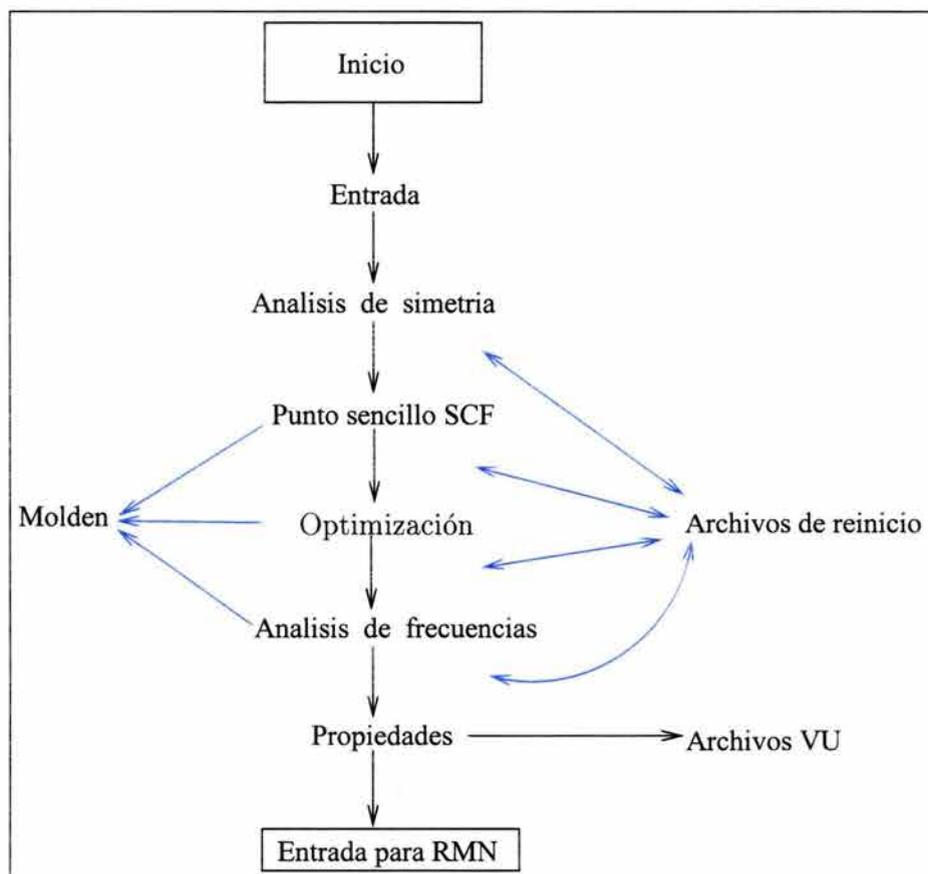
Cualquier funcional de intercambio se puede combinar con cualquier funcional de correlación. Por ejemplo, la notación BLYP denota un cálculo DF efectuado con el funcional de intercambio de Becke de 1988 y el funcional de correlación de Lee-Yang-Parr. [46].

3 Capítulo III. Detalles Computacionales

En este capítulo se describirán de una forma general los detalles computacionales de los cálculos realizados. Estos cálculos se realizaron en el programa deMon 2003 [49] el cual realiza cálculos con la teoría del funcional de la densidad Kohn Sham para átomos y moléculas.

Este programa esta disponible para utilizarse en cualquier computadora independiente- mente del sistema operativo o arquitectura con la que trabaje incluyendo las de archi- tectura en paralelo.

La siguiente figura muestra la estructura de deMon de una forma general.



El programa comienza leyendo un archivo de entrada, este archivo contiene palabras clave, opciones y bloques de palabras clave. Dentro del archivo de entrada se indica la geometría de la molécula con la que se va a trabajar. La descripción de programa en forma muy general sería la siguiente; se realiza un análisis de simetría después se calculan las integrales y resuelven las ecuaciones de Kohn Sham para calcular la energía total electrónica hasta que se logra la convergencia; después se optimiza la geometría hasta lograr la convergencia; con la geometría optimizada se puede realizar un cálculo de frecuencias y posteriormente realizar los cálculos de propiedades.

El programa deMon al concluir genera entre otros tres archivos muy importantes: uno de salida *.out donde se revisan los resultados de los cálculos ya que han terminado; un archivo *.rst que si por alguna causa el sistema no llega a convergencia se usa para continuar el cálculo a partir del punto en que se quedó el cálculo anterior y un archivo *.mol con el cual utilizando el programa molden se puede visualizar las moléculas bajo estudio.

El criterio de convergencia para el SCF de los cálculos realizados es de 10^{-9} a.u. (unidades atómicas o hartrees).

Los cálculos presentados en esta tesis se realizaron utilizando los siguientes funcionales;

Funcional LDA (VWN): El funcional de intercambio local y funcional de correlación de Vosko, Wilk y Nusair (VWN, 1980) [39].

Funcional GGA (PW86): La aproximación de gradiente generalizado, funcional de intercambio (Perdew-Wang, 1986) más el funcional de correlación (Perdew, 1986) [41–43].

Funcional GGA (BLYP): La aproximación de gradiente generalizado, funcional de

intercambio (Becke, 1988) más el funcional de correlación (Lee, Yang, Parr, 1988) [44,45]

Funcional GGA (PBE): La aproximación de gradiente generalizado, funcional de intercambio (Perdew, Burke, Ernzerhof 1996) más el funcional de correlación (Perdew, Burke, Ernzerhof 1996) [38].

Funcional GGA (PW91): La aproximación de gradiente generalizado, funcional de intercambio (Perdew-Wang, 1986) más el funcional de correlación (Perdew y Wang 1991) [40].

En la mayor parte de los métodos mecanocuánticos, el cálculo comienza con la elección de las funciones de base χ_r , que se usan para expresar los orbitales moleculares ϕ_i como $\phi_i = \sum_i c_{ri}\chi_r$. Una base minimal (o mínima) consta de un orbital de tipo Slater (STO) por cada orbital atómico de capa interna y de capa de valencia de cada átomo. Una base doble zeta (DZ) se obtiene reemplazando cada STO de una base mínima por dos STO que difieren en sus exponentes orbitales ζ (zeta). En una base triple zeta (TZ) se reemplaza cada STO de una base mínima por tres STO que difieren en sus exponentes orbitales.

Se utilizaron para desarrollar estos cálculos tres funciones de base distintas;

Base DZVP: Doble-zeta más polarización optimizada por el funcional de VWN.

Base DZVP-SC: Doble-zeta más polarización con contracción simple, optimizada por el funcional PW86.

Base TZVP-SC: Triple-zeta más polarización con contracción simple, optimizada por el funcional PW86.

El potencial de intercambio y correlación se integró numéricamente sobre una malla adaptada [50]. La exactitud de la malla se fijó a 10^{-5} en todos los cálculos. La energía de Coulomb se calculó con el procedimiento de "fitting" convencional de Dunlap, Connolly

y Sabin [51,52]. Se consideraron diferentes geometrías iniciales y multiplicidades, para localizar diferentes mínimos sobre la superficie de energía potencial. Para evitar contaminación de espín todos los cálculos se hicieron con el método “Restricted Open Kohn Sham” (ROKS).

Se utilizó para la optimización de las estructuras un método quasi-Newton en coordenadas internas redundantes con gradientes de energía analíticos [53]. La convergencia se basó sobre los gradientes cartesianos y vectores de desplazamiento con una exactitud de 10^{-4} y 10^{-3} a.u. respectivamente.

Se hizo un análisis vibracional para discriminar los mínimos de los estados de transición sobre la superficie de energía potencial. Las segundas derivadas se calcularon mediante diferenciación numérica de los gradientes de energía analíticos usando un desplazamiento de 0.001 a.u. de la geometría utilizada para todas las coordenadas 3N. Las frecuencias armónicas se obtuvieron de la diagonalización de la matriz de constantes de fuerza en coordenadas cartesianas pesada por las masas atómicas.

Se visualizaron los resultados estructurales con el programa de visualización Molden.

4 Capítulo IV. Resultados y Discusión

4.1 Cúmulos individuales de níquel.

En esta sección se presentaran los resultados obtenidos para los cúmulos de níquel hasta 5 átomos. Se presentaran los resultados para las distintas multiplicidades estudiadas, sus respectivas energías, las estructuras y análisis electrónico. Los resultados se obtuvieron con la aproximación de espín local (LSDA), en la que se utilizó el funcional VWN así como las aproximaciones no locales (GGA) usando los funcionales PW86, BLYP, PW91 y PBE ilustradas en la sección de detalles computacionales.

Además se realizaron los cálculos utilizando tres bases distintas: DZVP, DZVP-SC y TZVP-SC.

El estudio se llevó a cabo considerando diferentes topologías y multiplicidades debido a que estos cúmulos pueden tener varios estados electrónicos con geometrías similares muy cercanas en energía.

4.1.1 Ni, Ni⁺, Ni⁻

Para el átomo de Ni se estudiaron dos distintas configuraciones electrónicas [Ar]3d⁹4s¹ y [Ar]3d⁸4s² a los que les corresponden los estados espectroscópicos ³D y ³F respectivamente. La primera corresponde al estado basal del átomo como puede verse en la Tabla 1 la cual se reproduce nuevamente, donde puede apreciarse que la diferencia entre el estado basal y el primer estado excitado es de 0.031 eV.

Configuración	Designación	Nivel cm^{-1}	ΔE (eV)
$3d^9 (a^2D)4s$	a^3D	204.786	0.031
		879.813	
		1713.080	
$3d^8 4s^2$	a^3F	0.000	
		1332.153	
		2216.519	

Tabla 1: Configuraciones electrónicas, niveles de energía (en cm^{-1}) y diferencias de energía (en eV) para el estado basal 3D y el primer estado excitado 3F del átomo de Ni.

En la tabla 2 se reportan los resultados energéticos obtenidos con los diferentes niveles teóricos para los estados 3D y 3F del átomo de Níquel respectivamente. Las energías se reportan en unidades atómicas a.u. (atomic units por sus siglas en inglés).

Funcional	BASE	Energía 3D (a.u.)	Energía 3F (a.u.)	ΔE (eV)
VWN	DZVP	-1505.333795	-1505.291454	1.152
	DZVP-SC	-1504.756235	-1504.720264	0.979
	TZVP-SC	-1504.760594	-1504.737177	0.637
PW86	DZVP	-1508.335265	-1508.314259	0.572
	DZVP-SC	-1507.836166	-1507.821349	0.403
	TZVP-SC	-1507.839289	-1507.836988	0.063
PBE	DZVP	-1507.743624	-1507.711570	0.872
	DZVP-SC	-1507.225767	-1507.200256	0.694
	TZVP-SC	-1507.229074	-1507.217705	0.309
BLYP	DZVP	-1508.081799	-1508.056236	0.696
	DZVP-SC	-1507.565164	-1507.546031	0.521
	TZVP-SC	-1507.568298	-1507.564288	0.109

Tabla 2: Energías totales para el átomo de Ni, obtenidas con distintas bases y funcionales.

Como puede apreciarse en la Tabla 2 la configuración de menor energía resultó ser $[\text{Ar}]3d^94s^1$ para los distintos niveles de aproximación utilizados y por lo tanto todos nuestros cálculos reproducen bien la configuración electrónica del estado basal del átomo de Ni. De los datos de la Tabla 2 se puede observar que la combinación que mejor reproduce la diferencia de energía entre el estado basal y el primer estado excitado del Ni es el funcional PW86 junto con la base TZVP-SC. La combinación de funcionales no locales con las distintas bases dan mejores resultados para ésta diferencia de energía, que la combinación de funcionales locales con las diferentes bases utilizadas.

En la Tabla 3 se presentan los resultados de energías totales para el catión y el anión. La multiplicidad del anión y del catión resultó ser de 2 y las configuraciones electrónicas son $[\text{Ar}]3d^9$ para el catión y $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ para el anión respectivamente.

Funcional	BASE	CATIÓN Energía (a.u.)	ANIÓN Energía (a.u.)
VWN	DZVP	-1505.023242	-1505.382983
	DZVP-SC	-1504.445258	-1504.806525
	TZVP-SC	-1504.452592	-1504.810670
PW86	DZVP	-1508.018667	-1508.320888
	DZVP-SC	-1507.519017	-1507.892147
	TZVP-SC	-1507.524834	-1507.895124
PBE	DZVP	-1507.442005	-1507.721184
	DZVP-SC	-1506.923625	-1507.202971
	TZVP-SC	-1506.929336	-1507.206702
BLYP	DZVP	-1507.778438	-1508.056384
	DZVP-SC	-1507.261472	-1507.539133
	TZVP-SC	-1507.266519	-1507.542811

Tabla 3: Energías totales para el catión y el anión del átomo de Ni, obtenidas con distintas bases y funcionales.

Cabe destacar que en los estudios teóricos anteriores no se reporta la configuración electrónica del catión y del anión.

4.1.2 Ni_2 , Ni_2^- , Ni_2^+

En los trabajos experimentales no se reporta la multiplicidad del Ni_2 . Morse *et al.* [10] hablan de 30 estructuras con no más de 1 eV de diferencia del estado basal y se reportaron como candidatos potenciales para ser el estado basal al singulete y triplete. De igual manera en el trabajo de Pinegar *et al.* [11] se concluyó que el singulete y triplete son las más probables multiplicidades para el Ni_2 . La distancia de enlace experimental para la molécula de Ni_2 es $2.1545 \pm 0.0004 \text{ \AA}$ [11].

En las Figuras 1 a 12 se muestran las distancias de enlace para las geometrías optimizadas (en \AA) con las distintas bases y funcionales utilizados para las multiplicidades $M = 1, 3, 5, 7$ y 9 de Ni_2 . También se reportan las diferencias de energía (en eV) entre el estado basal y los estados excitados calculados. En la Tabla 4 se presentan las energías totales de las geometrías optimizadas para los cúmulos de Ni_2 en diferentes multiplicidades.

El estado basal encontrado para el dímero corresponde a una multiplicidad de triplete para los distintos funcionales y bases utilizadas. Esto concuerda con lo expuesto en [10] y [11] que marcan al singulete y al triplete como las probables multiplicidades del Ni_2 . Para los funcionales PW86 y el BLYP, ambos en combinación con la base DZVP-SC, se obtiene una diferencia de energía mayor a 1.5 eV considerando a la multiplicidad de triplete y singulete. Sin embargo en estos casos el estado de quintuplete es el más cercano al de triplete con diferencias de energía que no son mayores a 1.5 eV.

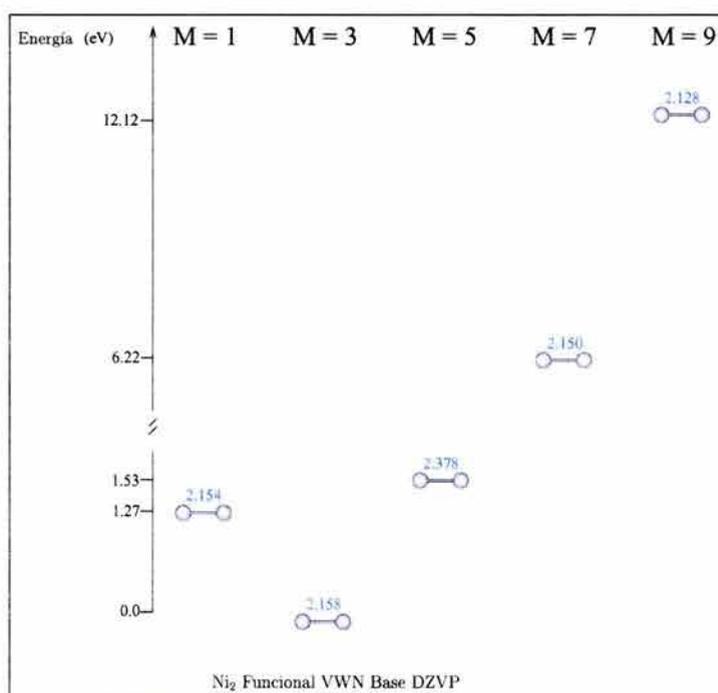


Figura 1: Geometrías del Ni_2 obtenidas con el funcional VWN y la base DZVP. Las distancias de enlace se reportan en Å.

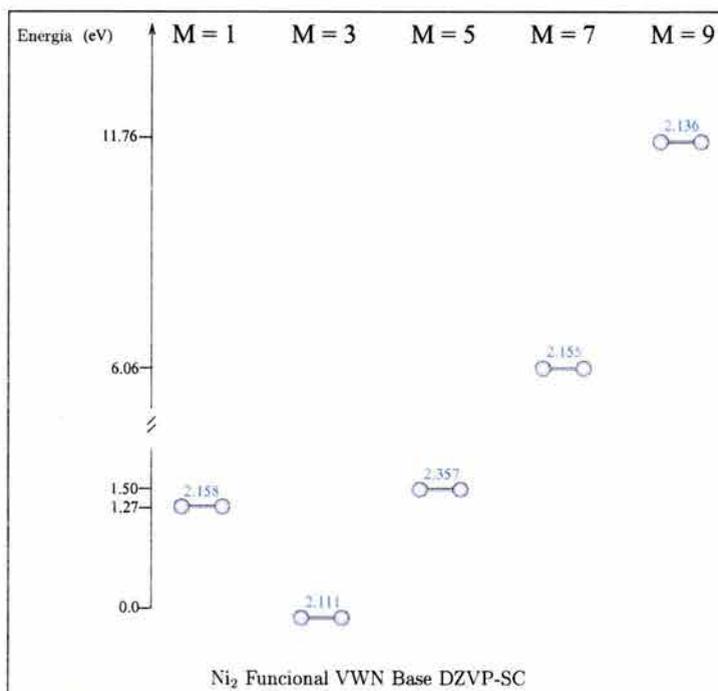


Figura 2: Geometrías del Ni_2 obtenidas con el funcional VWN y la base DZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

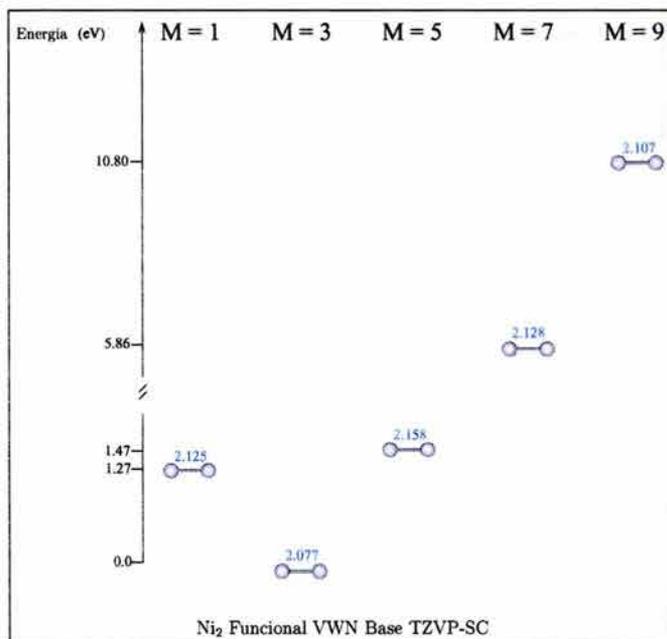


Figura 3: Geometrías del Ni_2 obtenidas con el funcional VWN y la base TZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

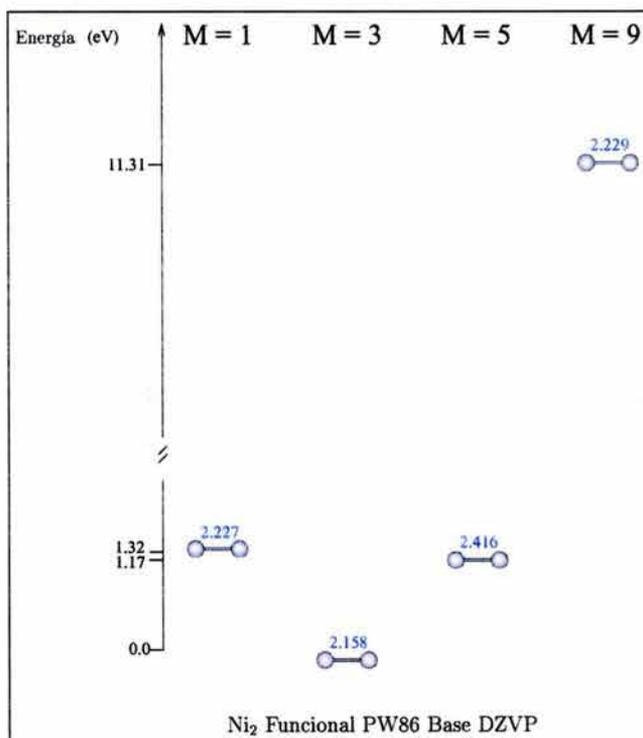


Figura 4: Geometrías del Ni_2 obtenidas con el funcional PW86 y la base DZVP. Las distancias de enlace se reportan en Å.

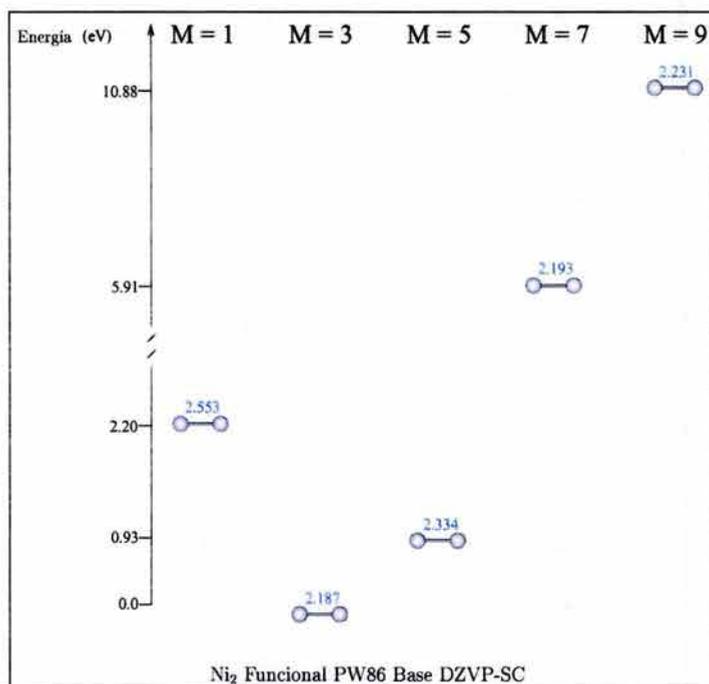


Figura 5: Geometrías del Ni_2 obtenidas con el funcional PW86 y la base DZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

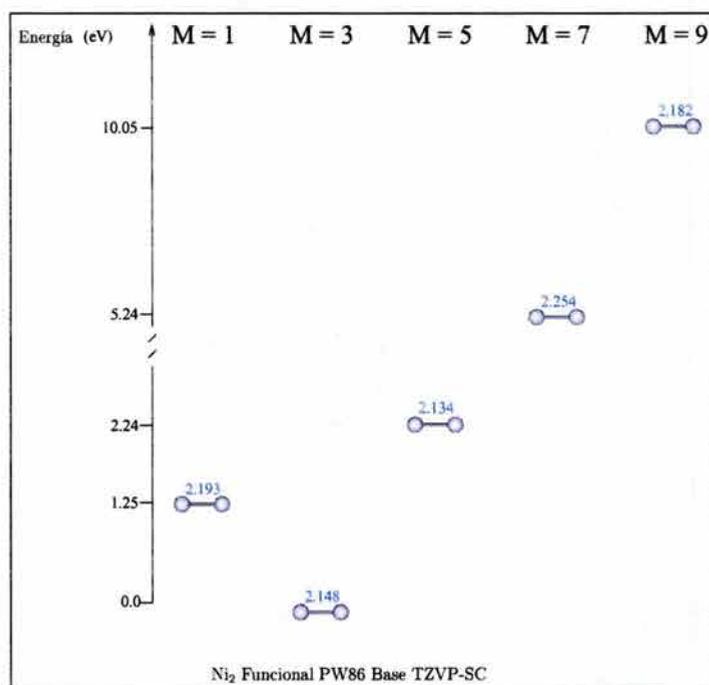


Figura 6: Geometrías del Ni_2 obtenidas con el funcional PW86 y la base TZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

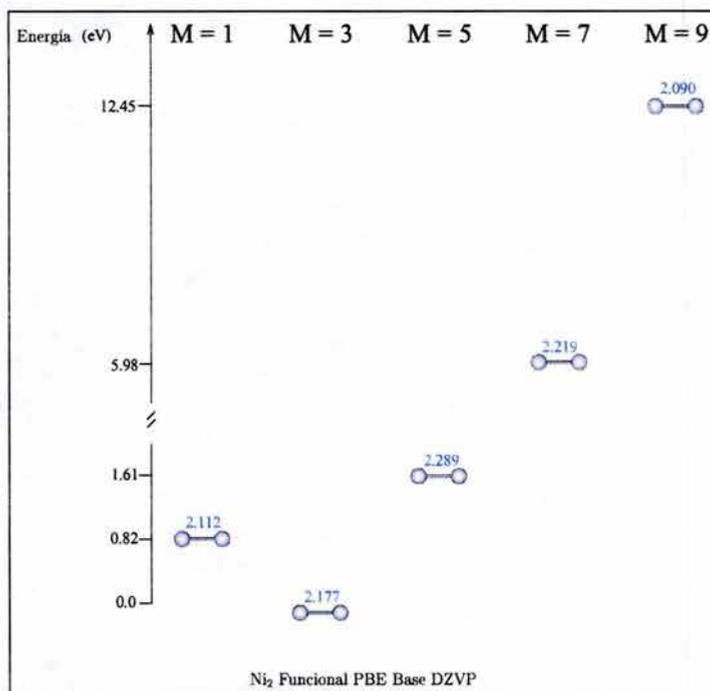


Figura 7: Geometrías del Ni_2 obtenidas con el funcional PBE y la base DZVP. Las distancias de enlace se reportan en Å.

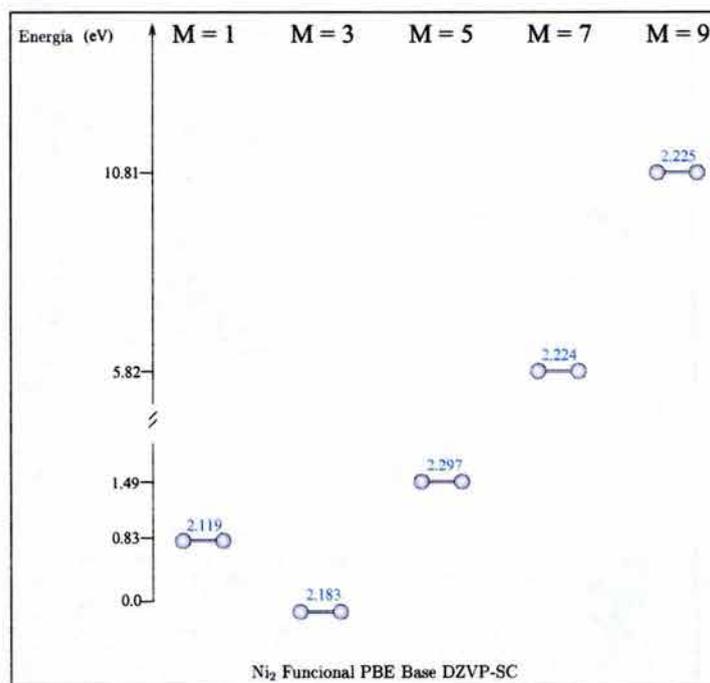


Figura 8: Geometrías del Ni_2 obtenidas con el funcional PBE y la base DZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

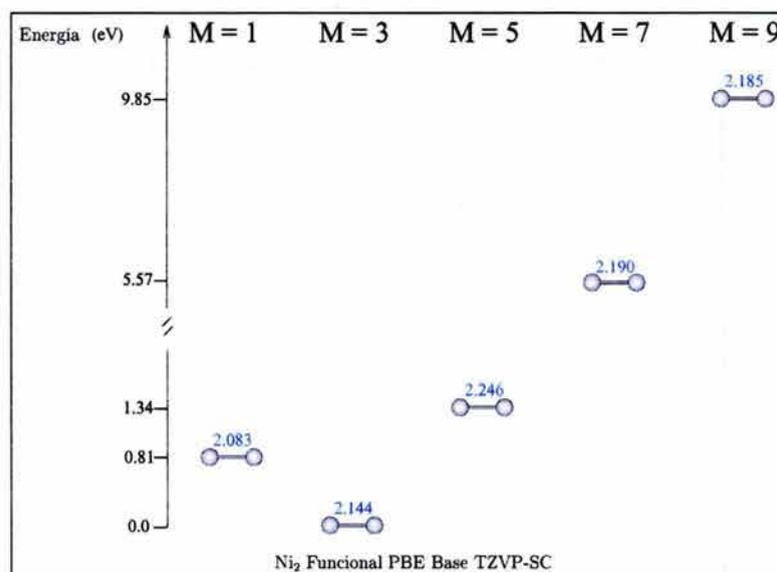


Figura 9: Geometrías del Ni₂ obtenidas con el funcional PBE y la base TZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

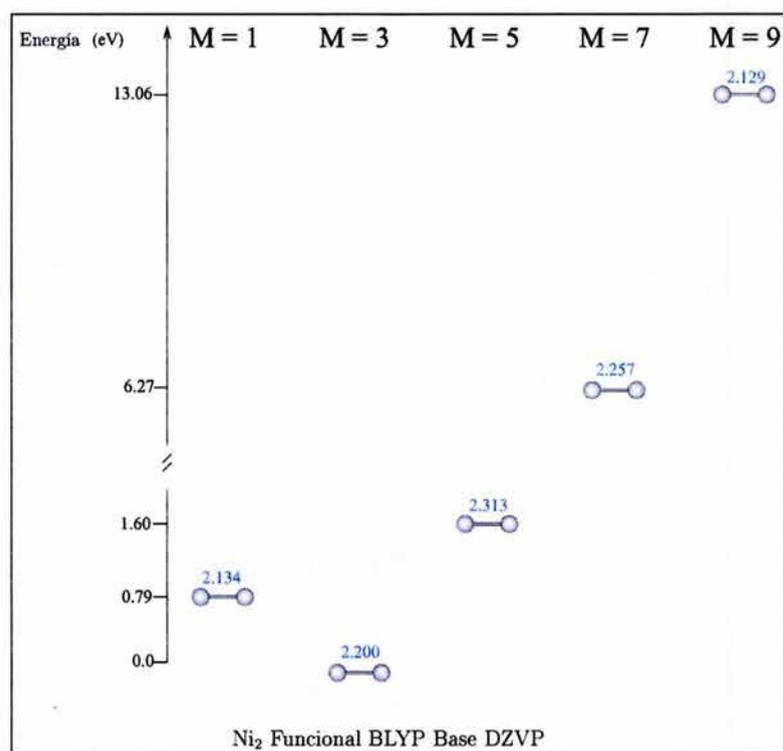


Figura 10: Geometrías del Ni₂ obtenidas con el funcional BLYP y la base DZVP. Las distancias de enlace se reportan en Å.

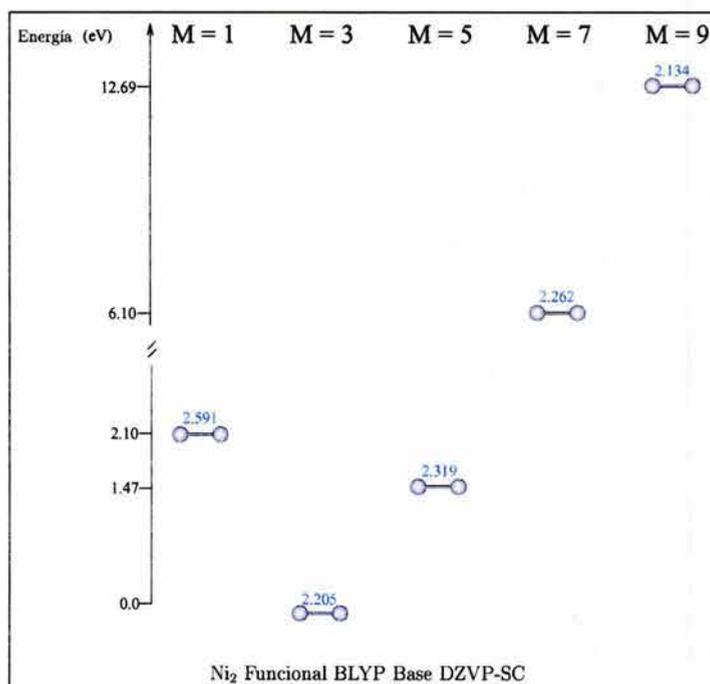


Figura 11: Geometrías del Ni₂ obtenidas con el funcional BLYP y la base DZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

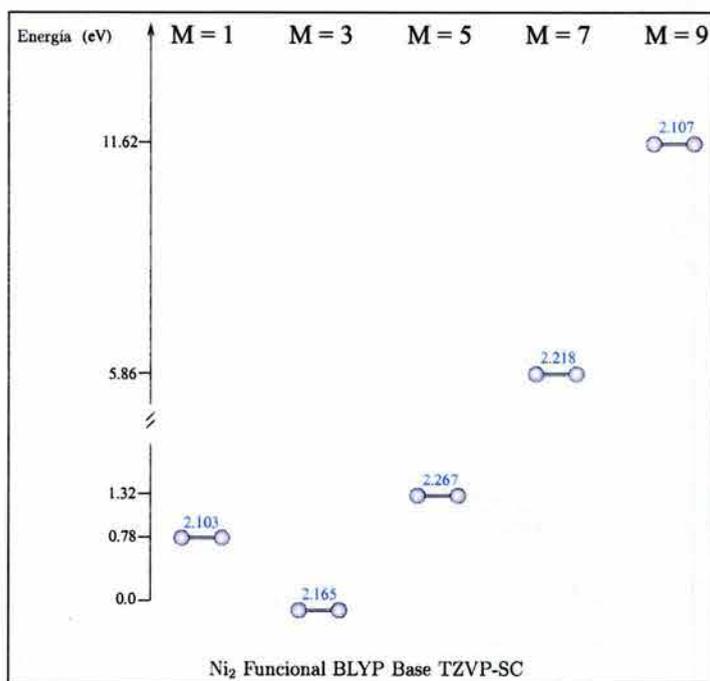


Figura 12: Geometrías del Ni₂ obtenidas con el funcional BLYP y la base TZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

Funcional VWN					
BASE	M=1	M=3	M=5	M=7	M=9
DZVP	-3010.738738	-3010.785331	-3010.729158	-3010.556939	-3010.339970
DZVP-SC	-3009.585551	-3009.632057	-3009.577081	-3009.409026	-3009.200068
TZVP-SC	-3009.597805	-3009.644550	-3009.590364	-3009.429275	-3009.247539
Funcional PW86					
BASE	M=1	M=3	M=5	M=7	M=9
DZVP	-3016.717357	-3016.765853	-3016.722834		-3016.350366
DZVP-SC	-3015.685874	-3015.766818	-3015.732830	-3015.549665	-3015.366674
TZVP-SC	-3015.730272	-3015.776186	-3015.693948	-3015.583760	-3015.406728
Funcional PBE					
BASE	M=1	M=3	M=5	M=7	M=9
DZVP	-3015.547502	-3015.577450	-3015.518128	-3015.357673	-3015.119993
DZVP-SC	-3014.512503	-3014.543083	-3014.488242	-3014.329393	-3014.145694
TZVP-SC	-3014.522859	-3014.552684	-3014.503510	-3014.347860	-3014.190667
Funcional BLYP					
BASE	M=1	M=3	M=5	M=7	M=9
DZVP	-3016.221888	-3016.250770	-3016.192168	-3016.020331	-3015.770782
DZVP-SC	-3015.141274	-3015.218559	-3015.164530	-3014.994265	-3014.752346
TZVP-SC	-3015.199459	-3015.227983	-3015.179368	-3015.012750	-3014.801015

Tabla 4: Energías totales en (a.u.) para el Ni₂, obtenidas con diferentes bases y funcionales.

Se encontró que los estados con mayor multiplicidad $M = 7$ y $M = 9$ están más altos en energía con respecto al triplete, que las otras multiplicidades. La diferencia de energía es en general de más de 5 eV entre estos y el estado de triplete. La multiplicidad 7 con la base DZVP y el funcional PW86 no fue posible optimizarla, sin embargo este estado si existe como se puede apreciar en las otras figuras.

Las bases DZVP y DZVP-SC en combinación con todos los funcionales muestran resultados muy similares los cuales no varían entre ellos más de 5 picometros. Estas bases fueron optimizadas con funcionales distintos, el VWN para la base DZVP y el PW86 para la base DZVP-SC.

La multiplicidad de quintuplete da distancias de enlace un poco más largas que las otras multiplicidades, a excepción del funcional BLYP con la base DZVP-SC y el funcional PW86 con las bases DZVP-SC y TZVP-SC (figuras 5, 6 y 11) donde las distancias de enlace son más largas para el singulete.

La base DZVP es la que mejor reproduce el valor experimental de $2.1545 \pm 0.0004 \text{ \AA}$ [11] en combinación con el funcional VWN y PW86 ya que se encontró una diferencia de solo 0.4 pm. Además la base DZVP con el funcional PBE tiene una diferencia de 2.3 pm y de 5 pm con el funcional BLYP, respecto al valor experimental.

Los cálculos con la base DZVP-SC y con el funcional VWN muestran una diferencia de 4.3 pm con el valor experimental, con el funcional PW86 se obtiene una diferencia de 3.3 pm, con el funcional PBE de 2.9 pm y con el funcional BLYP de 5 pm.

Los cálculos hechos con la base TZVP-SC y el funcional VWN muestran una diferencia de 7.7 pm contra el valor experimental, de 0.6 pm con el funcional PW86, con el funcional PBE de 1 pm y de 1.1 pm con el funcional BLYP.

De los datos anteriores queda claro que el enlace de la molécula de Ni_2 se reproduce bien utilizando el funcional de VWN y PW86 en combinación con la base DZVP así como utilizando los funcionales no locales PW86, PBE y BLYP con la base TZVP-SC (fig. 1, 4, 6, 9 y 12). Esto nos indica que el empleo de funcionales no locales en el cálculo del dímero de níquel es adecuado ya que da buenos resultados.

Podemos comparar los resultados obtenidos en este trabajo con trabajos teóricos anteriores. Se reportaron con el funcional de VWN distancias de 2.01 \AA [23], 2.06 \AA [22], 2.07

Å [26], 2.05 Å [28] y 2.034 Å [29]. Los resultados obtenidos con el funcional VWN y las bases DZVP y DZVP-SC en este estudio, se acercan más al resultado experimental que los trabajos teóricos anteriores. Para el funcional de Perdew se reportaron los resultados de 2.13 Å [27] y 2.11 Å para el estado basal del Ni_2 . Los resultados obtenidos en este trabajo concuerdan bien con los resultados reportados anteriormente en estos trabajos teóricos. Para el funcional PBE se reportó anteriormente un valor de 2.17 Å [25]. Este valor es el mismo que el obtenido con el la base DZVP en este estudio.

Con respecto a las multiplicidades los resultados obtenidos en este trabajo concuerdan con los resultados reportados en la mayoría de los trabajos teóricos anteriormente publicados, los cuales reportan una multiplicidad de triplete como estado basal, aunque está en desacuerdo con el dato de la referencia [31] que reporta una multiplicidad de singulete. Estos cálculos confirman lo propuesto por Morse *et al.* [10] los cuales hablan de 30 estructuras con no más de 1 eV de diferencia del estado basal. En varios de los cálculos realizados con los funcionales no locales se puede apreciar que las diferencias de energía son menores a 1 eV entre el estado basal de triplete y el singulete. Esto lleva a proponer que los funcionales no locales reproducen mejor los valores energeticos experimentales que los locales, como es de esperarse.

En las figuras 13 a 24 se presentan las distancias de enlace para las geometrías optimizadas con las distintas bases y funcionales utilizados para el Ni_2^+ . En la tabla 5 se presentan las energías totales de las geometrías optimizadas para los cúmulos de Ni_2^+ en diferentes multiplicidades.

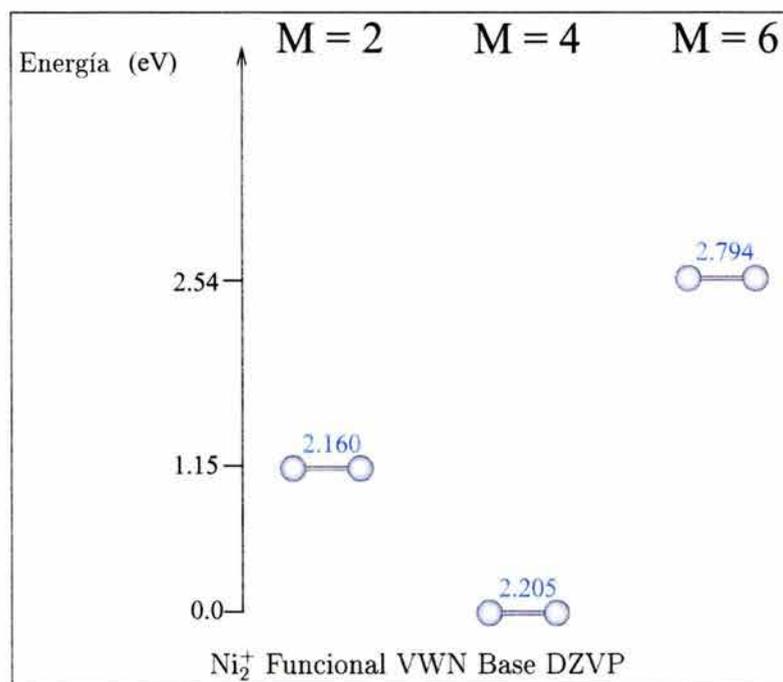


Figura 13: Geometrías del Ni_2^+ obtenidas con el funcional VWN y la base DZVP. Las distancias de enlace se reportan en Å.

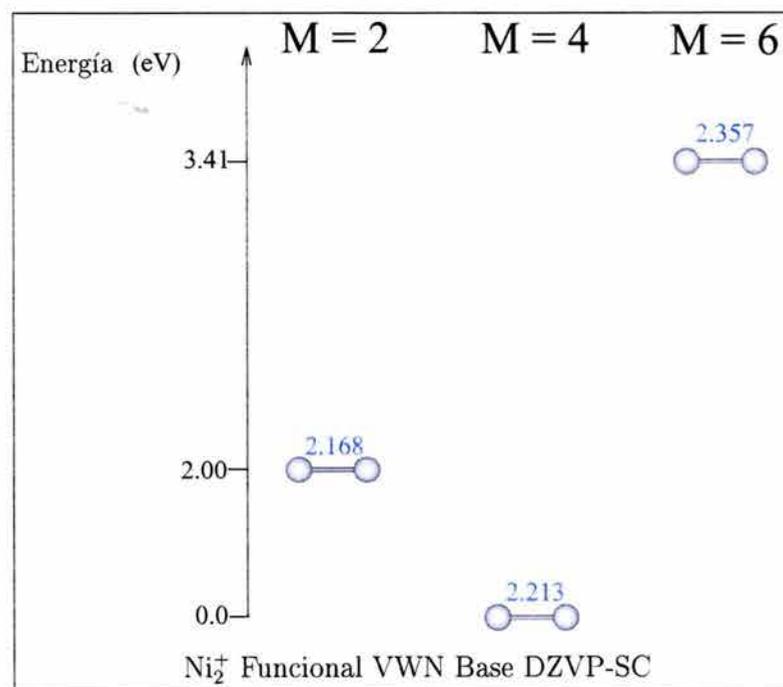


Figura 14: Geometrías del Ni_2^+ obtenidas con el funcional VWN y la base DZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

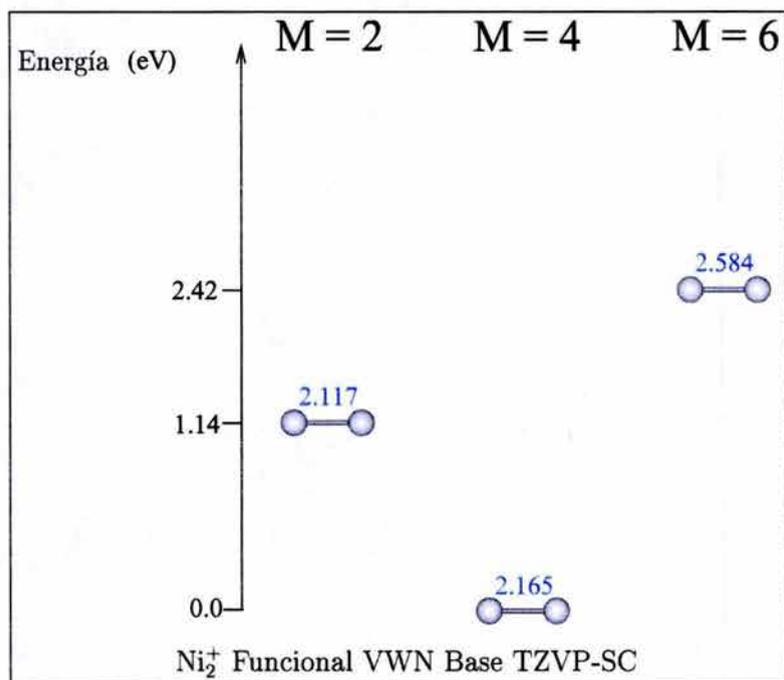


Figura 15: Geometrías del Ni_2^+ obtenidas con el funcional VWN y la base TZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

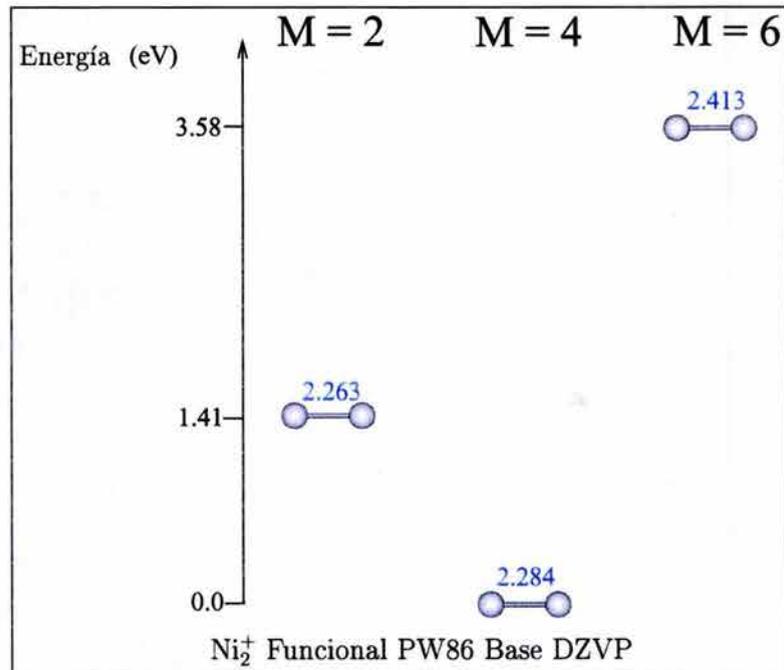


Figura 16: Geometrías del Ni_2^+ obtenidas con el funcional PW86 y la base DZVP. Las distancias de enlace se reportan en Å.

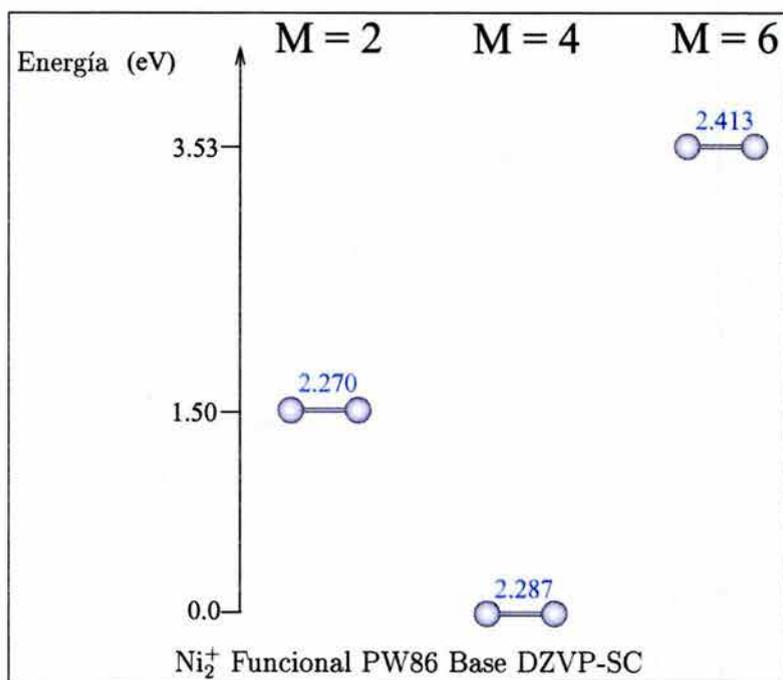


Figura 17: Geometrías del Ni_2^+ obtenidas con el funcional PW86 y la base DZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

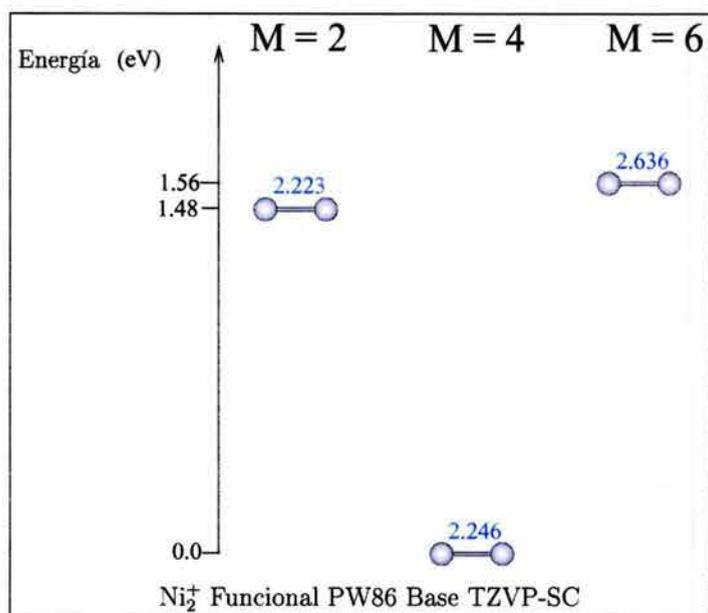


Figura 18: Geometrías del Ni_2^+ obtenidas con el funcional PW86 y la base TZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

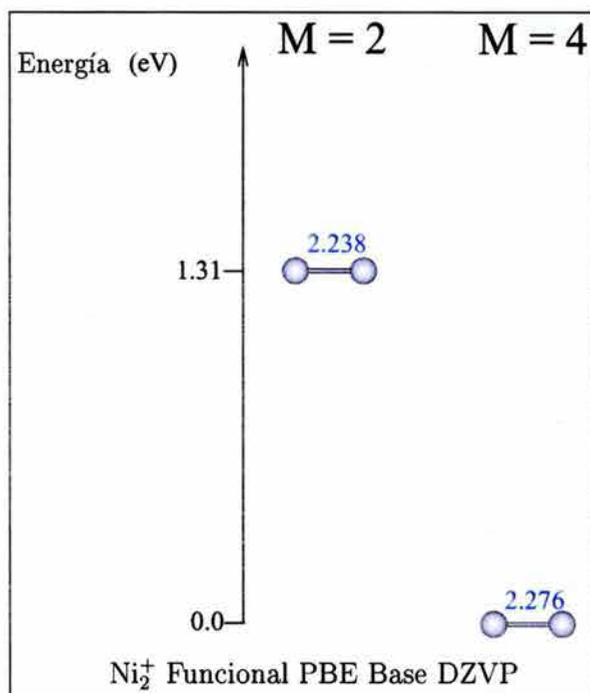


Figura 19: Geometrías del Ni_2^+ obtenidas con el funcional PBE y la base DZVP. Las distancias de enlace se reportan en Å.

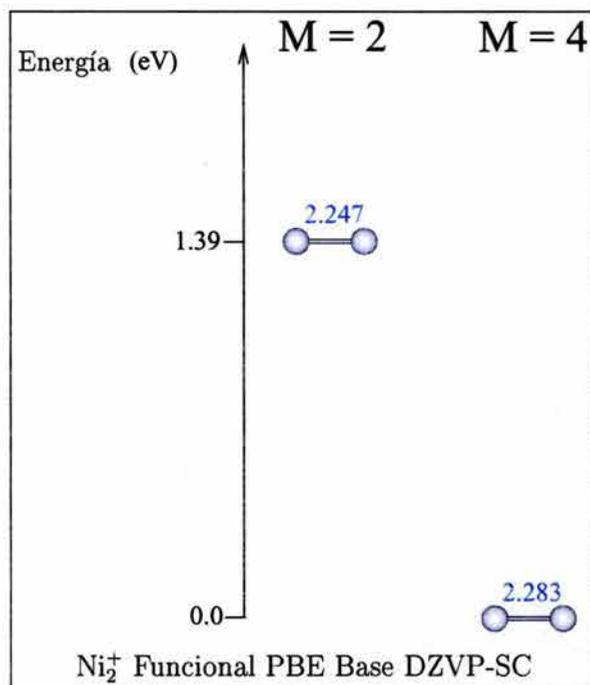


Figura 20: Geometrías del Ni_2^+ obtenidas con el funcional PBE y la base DZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

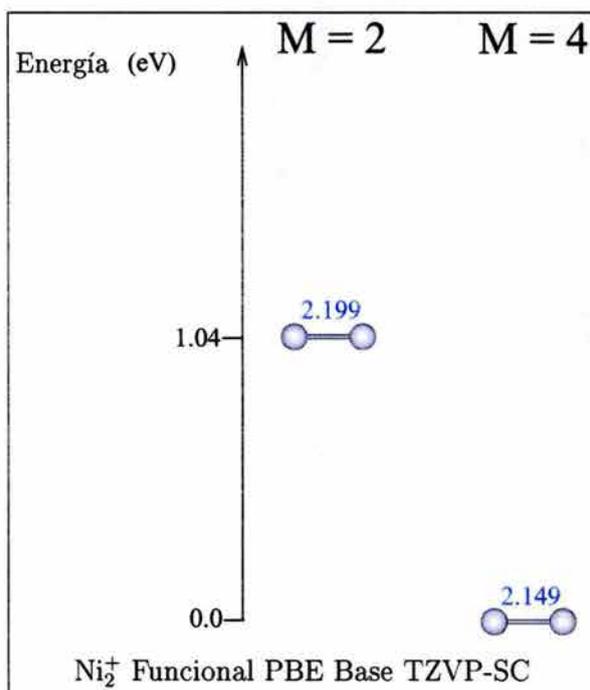


Figura 21: Geometrías del Ni_2^+ obtenidas con el funcional PBE y la base TZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

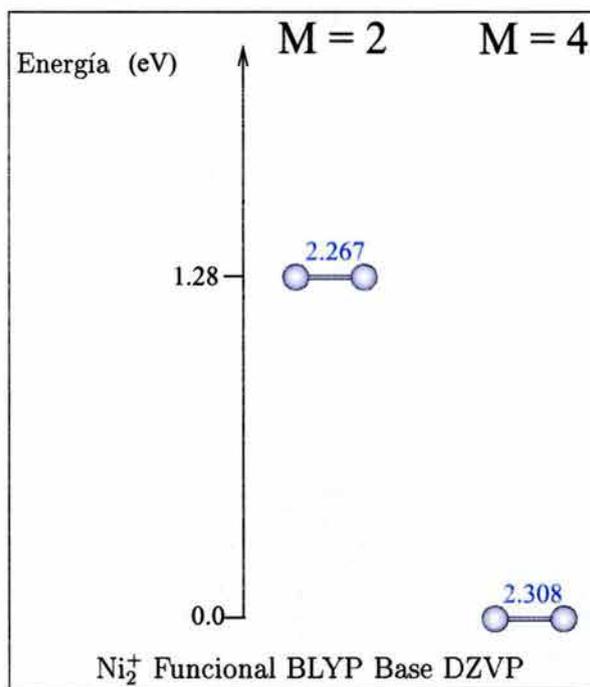


Figura 22: Geometrías del Ni_2^+ obtenidas con el funcional BLYP y la base DZVP. Las distancias de enlace se reportan en Å.

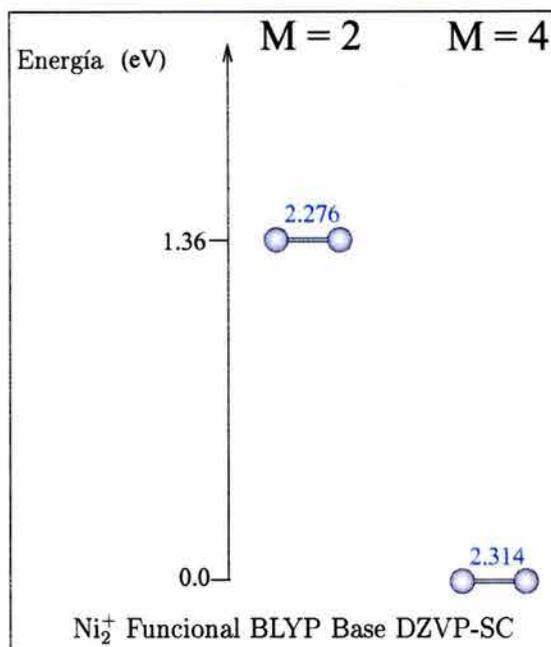


Figura 23: Geometrías del Ni_2^+ obtenidas con el funcional BLYP y la base DZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

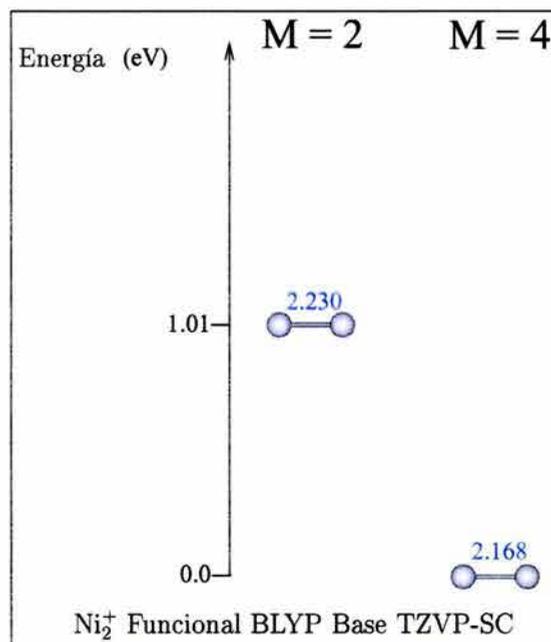


Figura 24: Geometrías del Ni_2^+ obtenidas con el funcional BLYP y la base TZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

Funcional VWN			
BASE	M = 2	M = 4	M = 6
DZVP	-3010.442464	-3010.484538	-3010.391396
DZVP-SC	-3009.288219	-3009.332241	-3009.206942
TZVP-SC	-3009.301533	-3009.343565	-3009.254717
Funcional PW86			
BASE	M = 2	M = 4	M = 6
DZVP	-3016.418738	-3016.470445	-3016.338950
DZVP-SC	-3015.421589	-3015.476572	-3015.346780
TZVP-SC	-3015.431005	-3015.485352	-3015.428161
Funcional PBE			
BASE	M=2	M=4	
DZVP	-3015.246599	-3015.294896	
DZVP-SC	-3014.212044	-3014.263087	
TZVP-SC	-3014.221701	-3014.259815	
Funcional BLYP			
BASE	M=2	M=4	
DZVP	-3015.921444	-3015.968482	
DZVP-SC	-3014.889407	-3014.939400	
TZVP-SC	-3014.898712	-3014.935825	

Tabla 5: Energías totales en (a.u.) para el Ni_2^+ , obtenidas con distintas bases y funcionales.

No existen datos experimentales de distancia de enlace para el Ni_2^+ con los cuales comparar los resultados obtenidos. Solo se encuentra el trabajo teórico de Castro *et al.* [29] con fines de comparación.

Se puede apreciar que el Ni_2^+ es de multiplicidad cuadruplete con todas las bases y funcionales utilizados. No fue posible optimizar las estructuras con los funcionales no locales PBE y BLYP en multiplicidad 6. Esto probablemente se resolvería utilizando bases auxiliares distintas a la A2 que se utilizó en este trabajo. La multiplicidad 8 no se optimizó porque esta muy alejada del estado basal. Las distancias de enlace para el estado basal encontrado varían de 2.14 Å a 2.31 Å. La multiplicidad 2 para todos los casos fue la más

cercana al estado basal de cuadruplete.

La base DZVP con los funcionales utilizados tienen resultados muy similares. La base DZVP-SC de igual manera no varían sus resultados en más de 10 pm. Los resultados con la base TZVP-SC varían entre ellos no más de 8 pm.

El funcional VWN tiene resultados que no varían más de 4.8 pm entre ellos, con el funcional PW86 no varían los resultados en más de 4.1 pm. Variaciones de enlace grandes se presentan con el funcional PBE con 13.4 pm y con el funcional BLYP con 14.6 pm.

Castro *et al.* [29] reportaron para el catión de Ni_2^+ una distancia de enlace de 2.22 Å lo que concuerda bien con la mayor parte de los resultados aquí presentados. Eso se puede apreciar en las figuras 13, 14 y 16 al 20.

En las figuras 25 a 36 se presentan las distancias de enlace para las geometrías optimizadas con las distintas bases y funcionales utilizados para el Ni_2^- . En la tabla 6 se presentan las energías totales de las geometrías optimizadas para los cúmulos de Ni_2^- en diferentes multiplicidades.

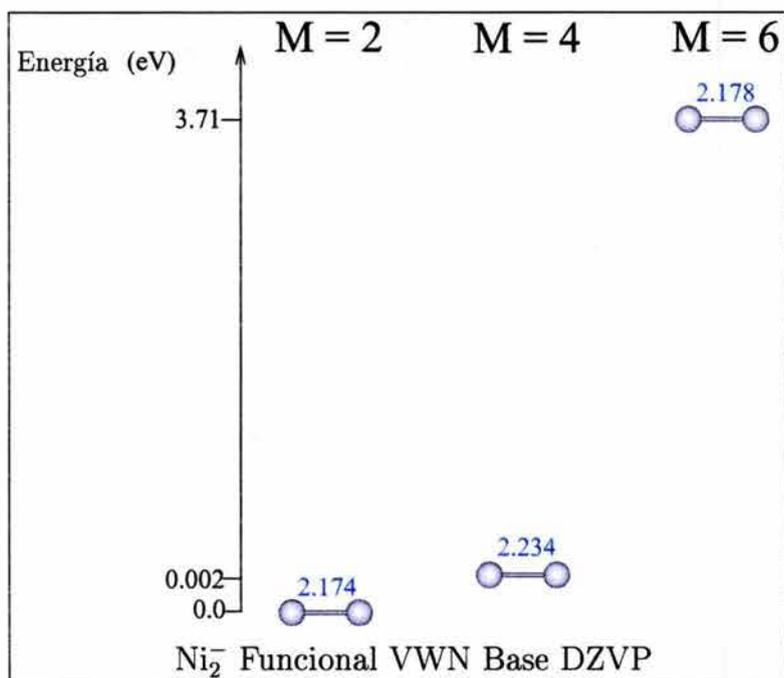


Figura 25: Geometrías del Ni_2^- obtenidas con el funcional VWN y la base DZVP. Las distancias de enlace se reportan en Å.

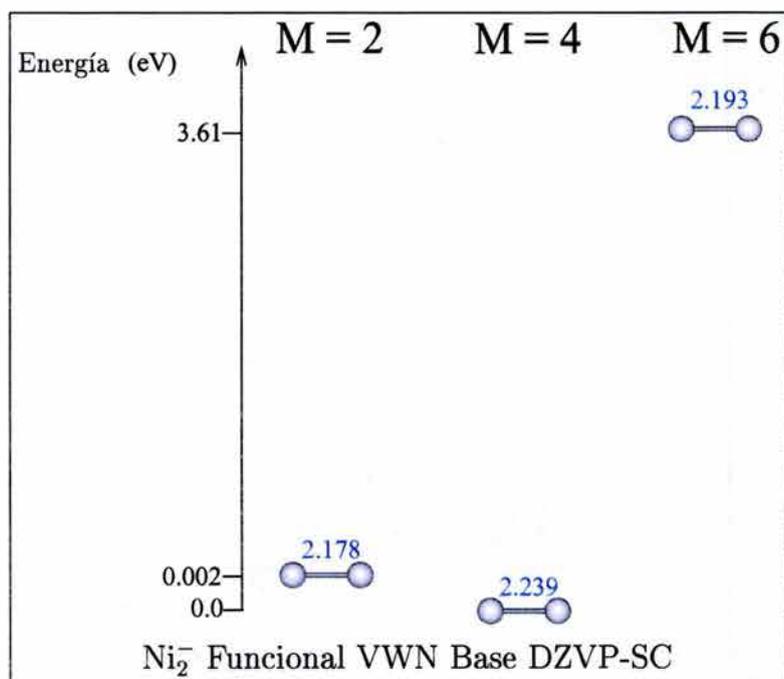


Figura 26: Geometrías del Ni_2^- obtenidas con el funcional VWN y la base DZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

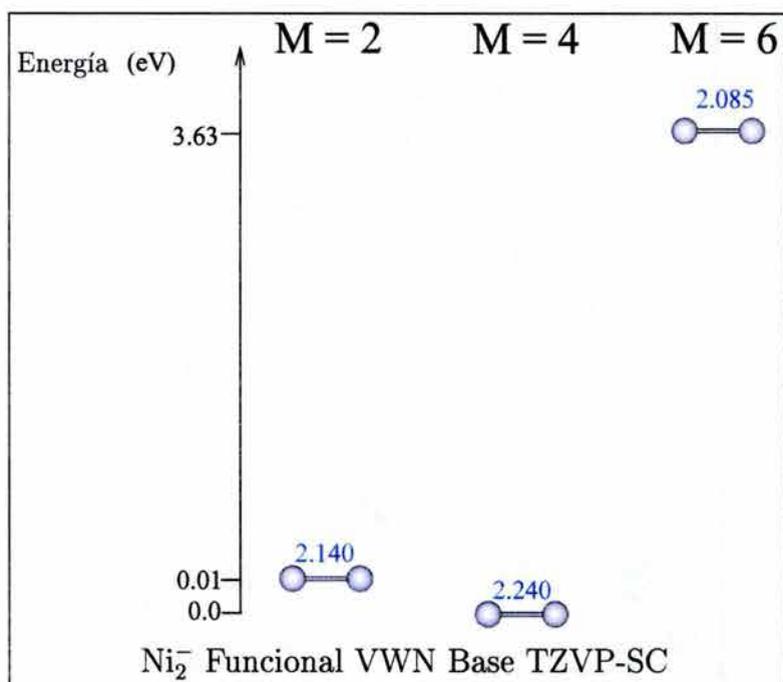


Figura 27: Geometrías del Ni_2^- obtenidas con el funcional VWN y la base TZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

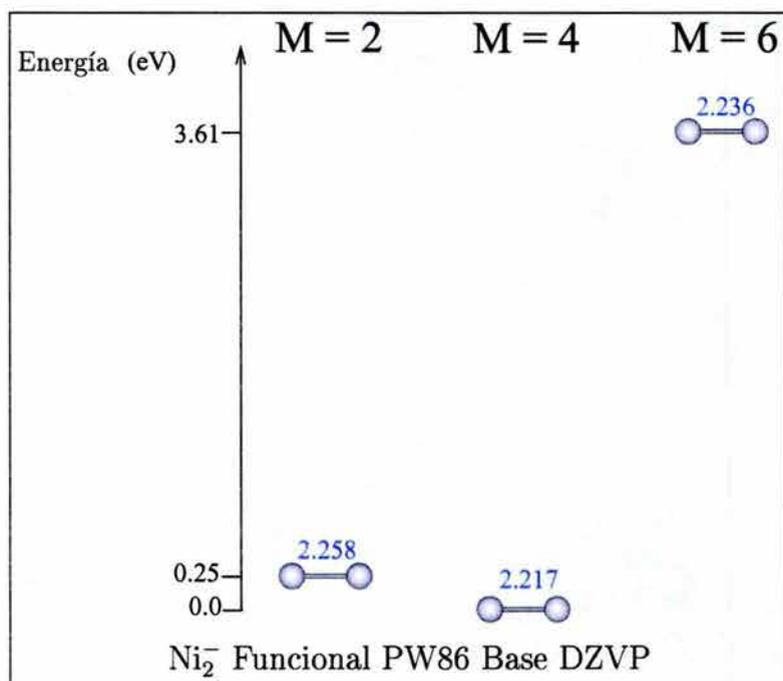


Figura 28: Geometrías del Ni_2^- obtenidas con el funcional PW86 y la base DZVP. Las distancias de enlace se reportan en Å.

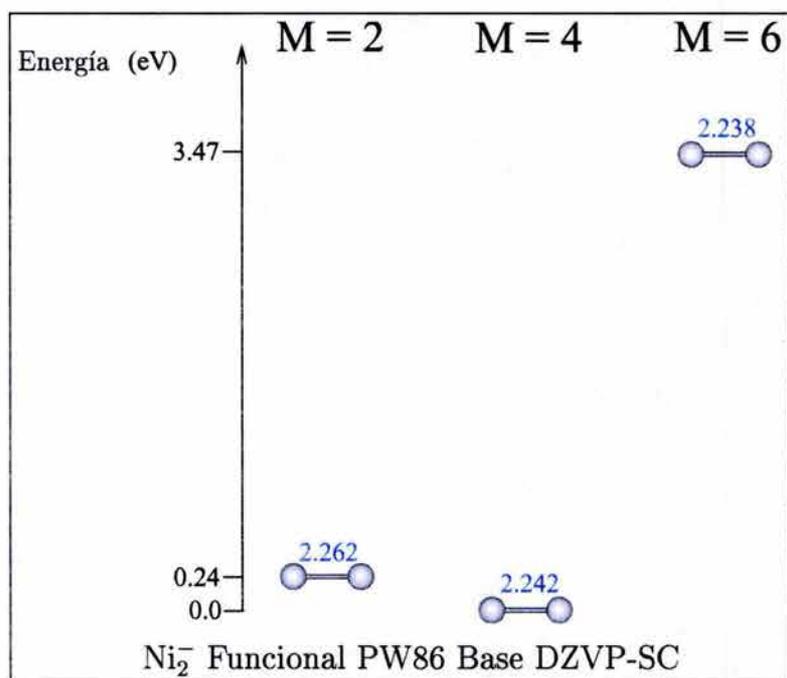


Figura 29: Geometrías del Ni_2^- obtenidas con el funcional PW86 y la base DZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

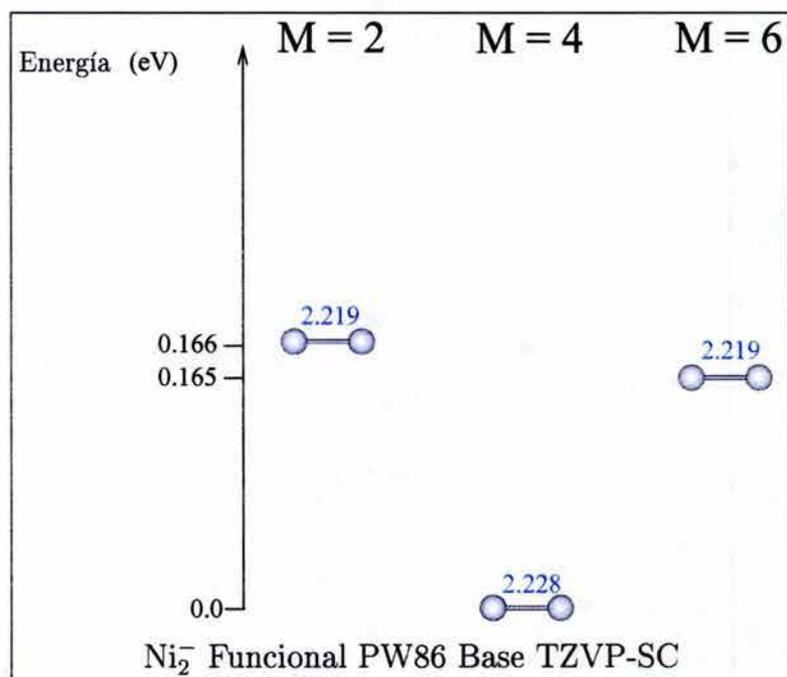


Figura 30: Geometrías del Ni_2^- obtenidas con el funcional PW86 y la base TZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

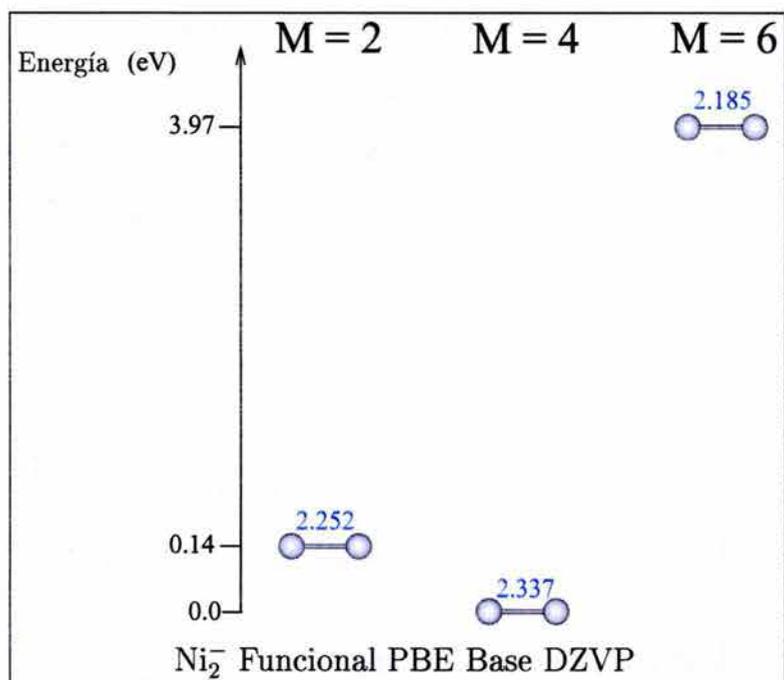


Figura 31: Geometrías del Ni_2^- obtenidas con el funcional PBE y la base DZVP. Las distancias de enlace se reportan en Å.

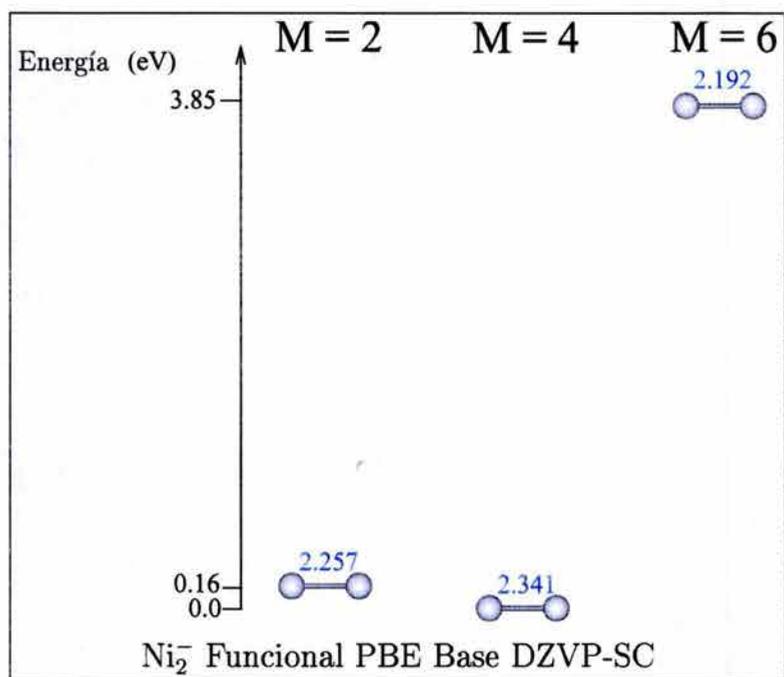


Figura 32: Geometrías del Ni_2^- obtenidas con el funcional PBE y la base DZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

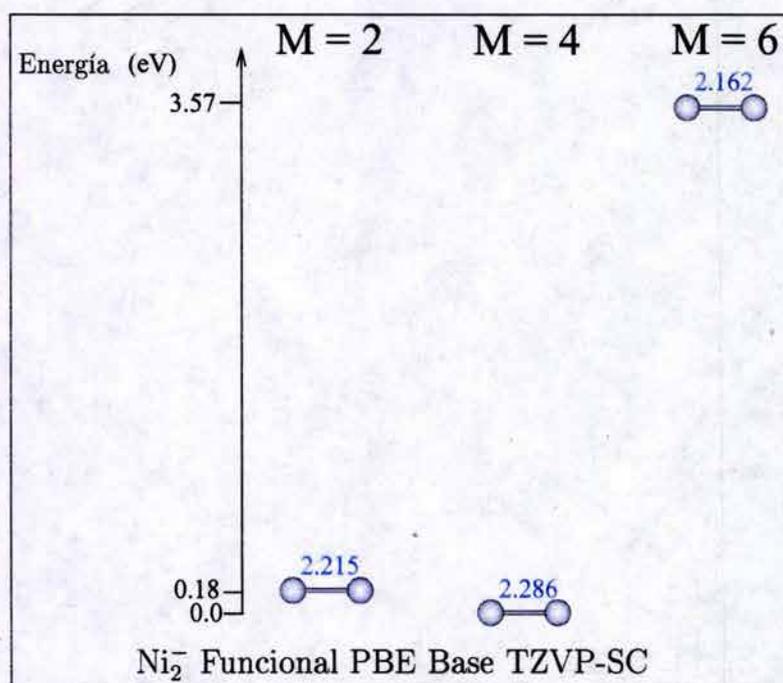


Figura 33: Geometrías del Ni_2^- obtenidas con el funcional PBE y la base TZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

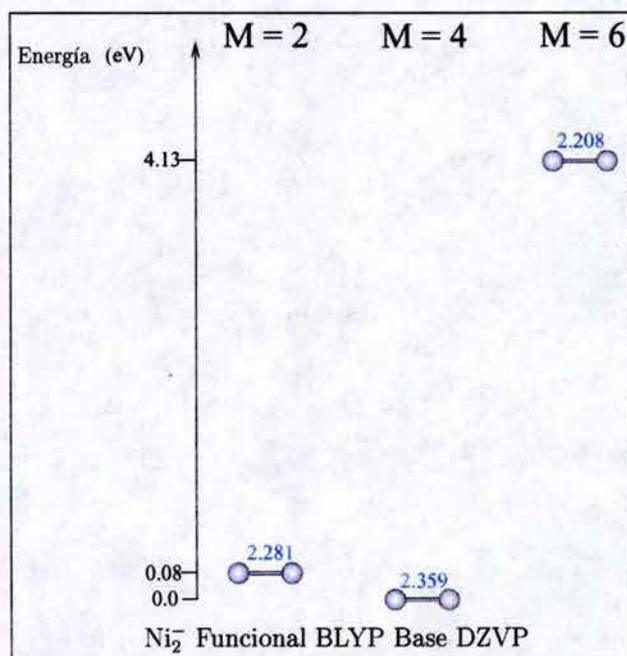


Figura 34: Geometrías del Ni_2^- obtenidas con el funcional BLYP y la base DZVP. Las distancias de enlace se reportan en Å.

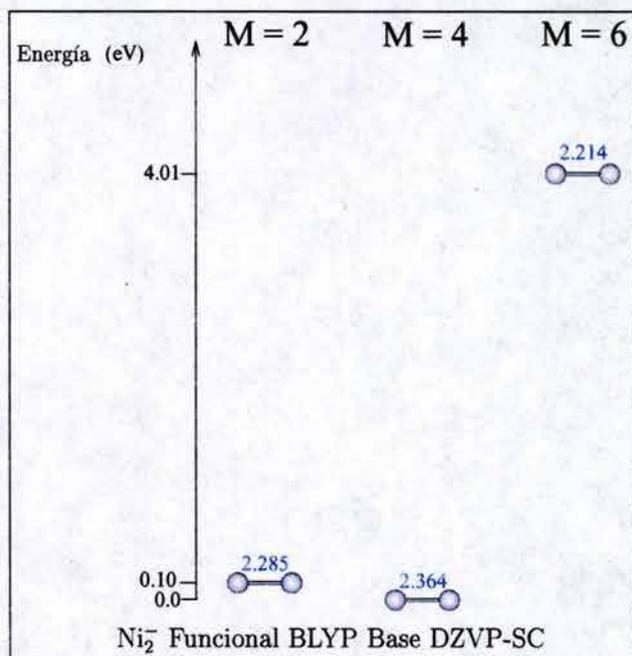


Figura 35: Geometrías del Ni_2^- obtenidas con el funcional BLYP y la base DZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

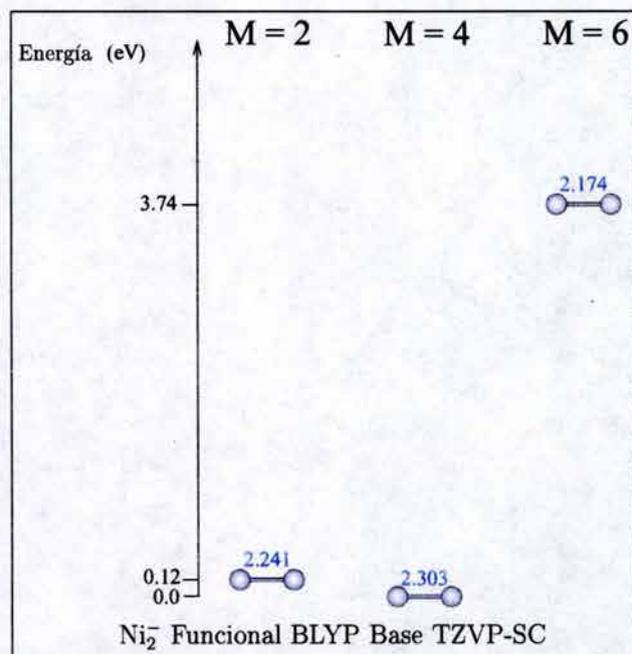


Figura 36: Geometrías del Ni_2^- obtenidas con el funcional BLYP y la base TZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

Funcional VWN			
BASE	M = 2	M = 4	M = 6
DZVP	-3010.821961	-3010.821894	-3010.685753
DZVP-SC	-3009.668367	-3009.669229	-3009.536378
TZVP-SC	-3009.680045	-3009.680617	-3009.547319
Funcional PW86			
BASE	M = 2	M = 4	M = 6
DZVP	-3016.802742	-3016.811923	-3016.679096
DZVP-SC	-3015.806147	-3015.814931	-3015.687502
TZVP-SC	-3015.814733	-3015.820825	-3015.814779
Funcional PBE			
BASE	M=2	M=4	M=6
DZVP	-3015.603397	-3015.608451	-3015.462642
DZVP-SC	-3014.569493	-3014.575394	-3014.433996
TZVP-SC	-3014.578497	-3014.584950	-3014.453592
Funcional BLYP			
BASE	M = 2	M = 4	M = 6
DZVP	-3016.275917	-3016.278985	-3016.127158
DZVP-SC	-3015.244069	-3015.247899	-3015.100542
TZVP-SC	-3015.252922	-3015.257258	-3015.119878

Tabla 6: Energías totales en (a.u.) para el Ni_2^- , obtenidas con distintas bases y funcionales.

De estos resultados se observa que en todos los casos a excepción del funcional VWN con la base DZVP la multiplicidad es de cuadruplete. Estos resultados concuerdan con lo publicado en [29] quienes también reportan la misma multiplicidad.

La diferencia de energía entre las multiplicidades 2 y 4 es pequeña como puede verse en las figuras 25 a 36. En ningún caso es mayor a 0.25 eV. En el caso del funcional VWN con la base DZVP la diferencia de energía es de tan solo 0.002 eV (Figura 26) lo que hace difícil decidir entre una multiplicidad o otra lo que nos indica la posible presencia de dos isómeros posibles. Esto concuerda con lo reportado en [9] donde se habla de la posible existencia de estos isómeros.

En [9] se reportó un enlace experimental para el Ni_2^- de 2.257 Å. Los resultados obtenidos se desvían un 4.74 % de este valor en la multiplicidad de cuadruplete. Sin embargo como puede observarse en la figura 32 se reproduce exactamente este valor en la multiplicidad 2. Por lo que es posible que en [9] se este reportando la distancia de enlace del isómero con multiplicidad 2.

La base DZVP con el funcional VWN dan una diferencia de 8.3 pm en las geometrías calculadas respecto al valor experimental, con el funcional PW86 de 4.0 pm, con el funcional PBE de 8.0 pm y de 10.2 pm con el funcional BLYP. La base DZVP-SC con el funcional VWN da geometrías que tienen una diferencia de 1.8 pm, con el valor experimental, con el funcional PW86 de 1.5 pm, con el funcional PBE de 8.4 pm y con el funcional BLYP de 10.7 pm. La base TZVP-SC con el funcional VWN tiene una diferencia de 1.7 pm contra el valor experimental, de 2.9 pm con el funcional PW86, de 2.9 pm con el funcional PBE y de 4.6 pm con el funcional BLYP.

Del análisis de estos datos se puede notar que la base que mejores resultados da es la TZVP-SC y el funcional que da mejores resultados es el PW86. El empleo de funcionales no locales produce unas diferencias de energía mayores que las que se observan con el funcional VWN. El empleo de un nivel más alto de teoría permite diferenciar mejor al estado basal.

En los trabajos teóricos de Castro *et al.* [29] y Weber *et al.* [30] se reportó en ambos una distancia de enlace de 2.19 Å, los cuales son más cortos en 3 pm con respecto a lo que se obtuvo en este trabajo donde como puede observarse en las Figuras 25 a 36.

4.1.3 Ni_3 , Ni_3^+ , Ni_3^-

El Ni_3 es un caso particular dentro de los cúmulos de níquel ya que su estructura es una incógnita que continúa sin una respuesta adecuada. En un trabajo experimental se encontró la forma lineal como más estable que la triangular pero como la diferencia de energía es pequeña se llegó a la conclusión que las dos estructuras lineal y triangular son igualmente probables [6].

Parks *et al.* [14] propusieron un triángulo equilátero D_{3h} como la estructura más probable. Moskovist *et al.*, Nour *et al.* y Woorward *et al.* [15–17] coinciden en proponer un triángulo isósceles (C_{2v}) como la estructura más probable para el Ni_3 . Moskovist en particular propone una estructura C_{2v} con un ángulo ápice entre 90° y 100° [15]. También en este caso de manera similar a lo que ocurre en el Ni_2 no está bien definida la multiplicidad del Ni_3 , proponiendo como las más probables al singulete y al triplete.

Estos trabajos han propiciado una gran cantidad de cálculos teóricos buscando encontrar la estructura del Ni_3 propuesta en los trabajos experimentales. En nuestro caso se realizaron variados cálculos tratando de encontrar la estructura propuesta en [15] probando en particular la multiplicidad de singulete y triplete ya que se propone que estas son las más probables. Se emplearon las bases DZVP, DZVP-SC y TZVP-SC, utilizando el funcional local y 4 funcionales no locales: PW86, PBE, PW91 y BLYP.

A continuación se presentaran una serie de tablas con los resultados obtenidos para estas dos multiplicidades. En la tabla 7 se reportan los resultados para una estructura lineal con las distintas bases y funcionales utilizados con multiplicidad de singulete. En la tabla 8 se presentan los resultados también para una multiplicidad de singulete pero con estructura triangular. En la tabla 9 se presentan los resultados para la multiplicidad de triplete y estructura lineal. En la tabla 10 se presentan los resultados con el funcional VWN y las

FUNCIONAL	BASE	ENLACES (Å)	ÁNGULO	ENERGÍA (a.u.)
VWN	DZVP	2.145 2.148	180.0°	-4516.140990
VWN	DZVP-SC	2.155 2.156	180.0°	-4514.409379
VWN	TZVP-SC	2.099 2.102	180.0°	-4514.431625
PW86	DZVP	2.251 2.258	180.0°	-4525.093572
PW86	DZVP-SC	2.263 2.264	180.0°	-4523.597818
PW86	TZVP-SC	2.208 2.213	180.0°	-4523.612788
BLYP	DZVP	2.273 2.276	180.0°	-4524.324985
BLYP	DZVP-SC	2.271 2.275	180.0°	-4522.776122
BLYP	TZVP-SC	2.226 2.231	180.0°	-4522.791284
PBE	DZVP	2.230 2.235	180.0°	-4523.315787
PBE	DZVP-SC	2.245 2.247	180.0°	-4521.763725
PBE	TZVP-SC	2.193 2.196	180.0°	-4521.779541
PW91	DZVP	2.698 2.711	180.0°	-4523.966595
PW91	DZVP-SC	2.241 2.244	180.0°	-4522.910826
PW91	TZVP-SC	2.187 2.190	180.0°	-4522.926686

Tabla 7: Geometrías y energías totales en para el Ni₃ con multiplicidad 1 y estructura lineal.

tres bases utilizadas para una multiplicidad de triplete y la estructura lineal.

FUNCIONAL	BASE	ENLACES (Å)	ÁNGULO	ENERGÍA (a.u.)
VWN	DZVP	2.164 2.162	60.53°	-4516.229365
VWN	DZVP-SC	2.172 2.170	60.15°	-4514.497773
VWN	TZVP-SC	2.132 2.130	60.64°	-4514.519858
PW86	DZVP	2.240 2.240	60.55°	-4525.166347
PW86	DZVP-SC	2.248 2.248	60.10°	-4523.672001
PW86	TZVP-SC	2.211 2.212	60.07°	-4523.688268
BLYP	DZVP	2.506 2.509	59.79°	-4524.205562
BLYP	DZVP-SC	2.260 2.243	61.57°	-4522.845064
BLYP	TZVP-SC	2.254 2.251	60.66°	-4522.845581
PBE	DZVP	2.231 2.230	60.28°	-4523.393348
PBE	DZVP-SC	2.451 2.451	60.00°	-4521.645550
PBE	TZVP-SC	2.197 2.195	60.57°	-4521.857610
PW91	DZVP	2.228 2.227	60.52°	-4524.540130
PW91	DZVP-SC	2.233 2.232	60.23°	-4522.989019
PW91	TZVP-SC	2.194 2.191	60.56°	-4523.005577

Tabla 8: Geometrías y energías totales para el Ni₃ con multiplicidad 1 y estructura triangular.

FUNCIONAL	BASE	ENLACES (Å)	ÁNGULO	ENERGÍA (a.u.)
VWN	DZVP	2.192 2.190	62.00°	-4516.237528
VWN	DZVP-SC	2.195 2.195	62.04°	-4514.506383
VWN	TZVP-SC	2.157 2.156	62.07°	-4514.527119
PW86	DZVP	2.267 2.265	62.13°	-4525.178262
PW86	DZVP-SC	2.284 2.283	59.00°	-4523.686225
PW86	TZVP-SC	2.230 2.230	59.76°	-4523.701247
BLYP	DZVP	2.289 2.287	62.09°	-4524.405346
BLYP	DZVP-SC	2.293 2.291	62.09°	-4522.856622
BLYP	TZVP-SC	2.249 2.247	62.52°	-4522.871231
PBE	DZVP	2.260 2.259	62.10°	-4523.404170
PBE	DZVP-SC	2.265 2.263	62.11°	-4521.852216
PBE	TZVP-SC	2.226 2.224	62.12°	-4521.867657
PW91	DZVP	2.253 2.254	62.09°	-4524.550660
PW91	DZVP-SC	2.260 2.259	62.10°	-4522.999827
PW91	TZVP-SC	2.220 2.218	62.22°	-4523.015206

Tabla 9: Geometrías y energías totales para el Ni₃ con multiplicidad 3 y estructura triangular.

FUNCIONAL	BASE	ENLACES (Å)	ÁNGULO	ENERGÍA (a.u.)
VWN	DZVP	2.167 2.167	180.0°	-4516.145801
VWN	DZVP-SC	2.151 2.151	180.0°	-4514.423922
VWN	TZVP-SC	2.098 2.102	180.0°	-4514.460120

Tabla 10: Geometrías y energías totales para el Ni₃ con multiplicidad 3 y estructura lineal.

Se realizaron cálculos con estructuras lineales, debido a que en los artículos experimentales se habla de que el Ni₃ podría ser lineal. Aunque al final se concluya en estos que es más probable que sea triangular, la diferencia de energía entre el lineal y el triangular hacen el isómero lineal un serio candidato a ser tomado en cuenta.

En la tabla 7 se presentan los resultados de las optimizaciones utilizando diferentes bases y funcionales, utilizando la multiplicidad de singulete. El ángulo de 180° no se mantuvo fijo y aun así, las optimizaciones al terminar conservaron el ángulo en 180° después de la optimización. El funcional VWN da distancias de enlace más cortas que los otros funcionales. Los funcionales no locales dan distancias de enlace de alrededor de 2.2 Å. En la tabla 10 se presentan los resultados con el funcional VWN y las tres bases utilizadas para una multiplicidad de triplete y la estructura lineal. No se optimizaron estructuras lineales en multiplicidad de triplete con los funcionales no locales.

Las optimizaciones para las estructuras triangulares tanto para la multiplicidad 1 y 3 (Tablas 8 y 9), se comenzaron con un triángulo isósceles con un ángulo de entre 90° y 110°, sin embargo la optimización siempre llegó a un triángulo equilátero o muy cercano que varía entre 1 y 2 grados respecto al triángulo equilátero. En la tabla 11 se presentan los resultados de geometrías y energías totales para Ni₃ utilizando el funcional PW86 y la base TZVP-SC utilizando un ángulo fijo que varía de 90° a 110.0°. Los enlaces se optimizaron en cada uno de estos casos.

ENLACES (Å)	ÁNGULO	ENERGÍA (a.u.)
2.151 2.151	90.0°	-4523.676115
2.150 2.150	91.0°	-4523.675441
2.151 2.151	92.0°	-4523.674940
2.150 2.150	93.0°	-4523.674247
2.150 2.150	94.0°	-4523.673652
2.150 2.150	95.0°	-4523.672964
2.150 2.150	96.0°	-4523.672416
2.150 2.150	97.0°	-4523.671805
2.150 2.150	98.0°	-4523.671174
2.150 2.150	99.0°	-4523.670683
2.150 2.150	100.0°	-4523.670139
2.150 2.150	101.0°	-4523.669591
2.150 2.150	102.0°	-4523.668989
2.150 2.150	103.0°	-4523.668576
2.150 2.150	104.0°	-4523.668030
2.150 2.150	105.0°	-4523.667555
2.150 2.150	106.0°	-4523.666960
2.150 2.150	107.0°	-4523.666482
2.149 2.149	108.0°	-4523.665997
2.149 2.149	109.0°	-4523.665559
2.149 2.149	110.0°	-4523.665089

Tabla 11: Geometrías y energías totales para el Ni₃ con multiplicidad 3, manteniendo un ángulo fijo utilizando el funcional PW86 y la base TZVP-SC.

De la comparación de estas tablas, se observa que para todos los casos las estructuras triangulares con multiplicidad de triplete tienen energía más baja que las otras estructuras.

Estos cálculos se realizaron con el fin de encontrar una estructura como la propuesta en el trabajo experimental de Moskovist [15], sin embargo el resultado fue que la estructura triangular con un ángulo de 59° resultó tener menor energía que todas las estructuras optimizadas entre 90 y 110° , como puede observarse en las tablas 9 y 11.

Del análisis de todos estos resultados, se observa que la estructura más probable para ser el estado basal de Ni_3 es un triángulo isósceles con un ángulo de 62° y no de entre 90 y 110° como lo propuesto por Moskovist en la referencia [15]. Estos resultados llevan a suponer dos posibles resultados que el trabajo experimental de Moskovist no este bien realizado y deba ser sujeto a una revisión, de esta forma se expresa Michellini *et al.* en su trabajo [27] pg. 25. Existe también la posibilidad que la determinación exacta del estado basal del Ni_3 siga siendo una cuestión que requiera un elevado nivel de teoría en la parte de intercambio correlación como lo cita Castro *et al.* en [29] pg. 852. También es posible que el tomar en cuenta las posibles distorsiones producidas por efecto Jahn-Teller no sea el método más adecuado para tratar al Ni_3 , así lo asumió Luo y publico una estructura para Ni_3 acorde con lo propuesto por Moskovist.

Estos resultados concuerdan totalmente con los otros resultados teóricos, que reportan en su mayoría como estado basal al triángulo equilátero y al triángulo isósceles en la misma multiplicidad. Solo en [21] se reportó una estructura diferente con un ángulo de 119.3° , en este trabajo se utilizó dinámica molecular. Esto nos hace pensar que el Ni_3 es una molécula muy flexible.

En las figuras 37 a 41 se presentan los resultados de las optimizaciones de las estructuras

triangulares de Ni_3 en diferentes multiplicidades optimizadas con el funcional VWN y PW86, en combinación con las bases DZVP, DZVP-SC y TZVP-SC.

En la Tabla 12 se presentan las energías totales de todas estas estructuras.

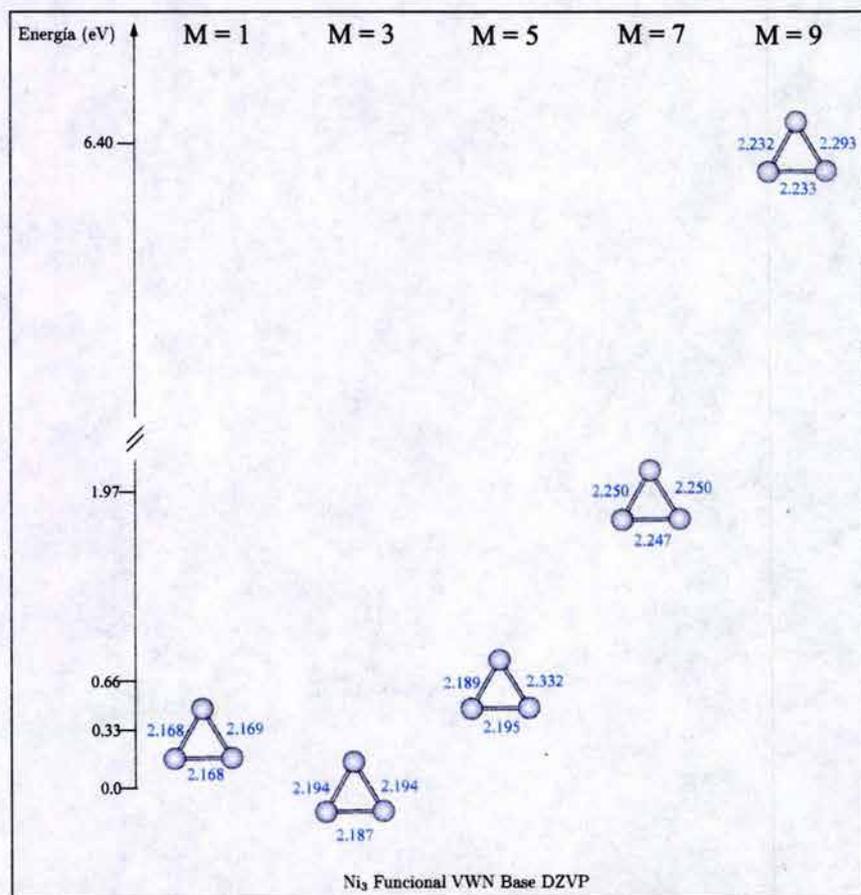


Figura 37: Geometrías del Ni_3 obtenidas con el funcional VWN y la base DZVP. Las distancias de enlace se reportan en Å.

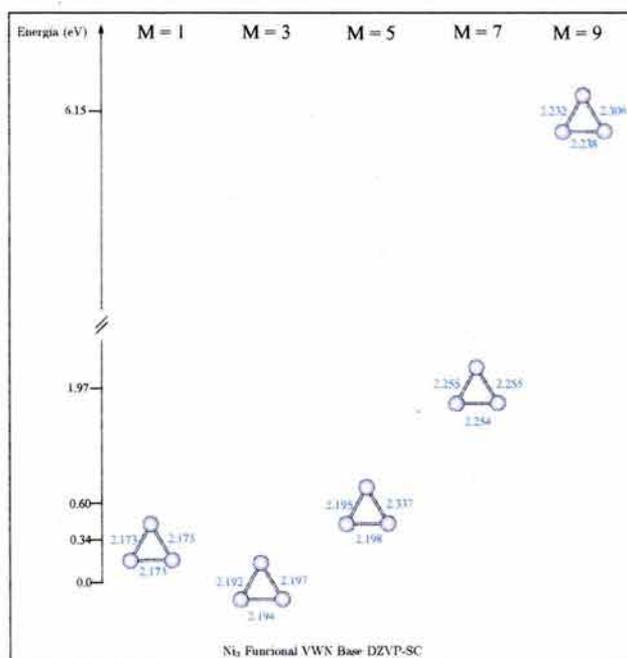


Figura 38: Geometrías del Ni₃ obtenidas con el funcional VWN y la base DZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

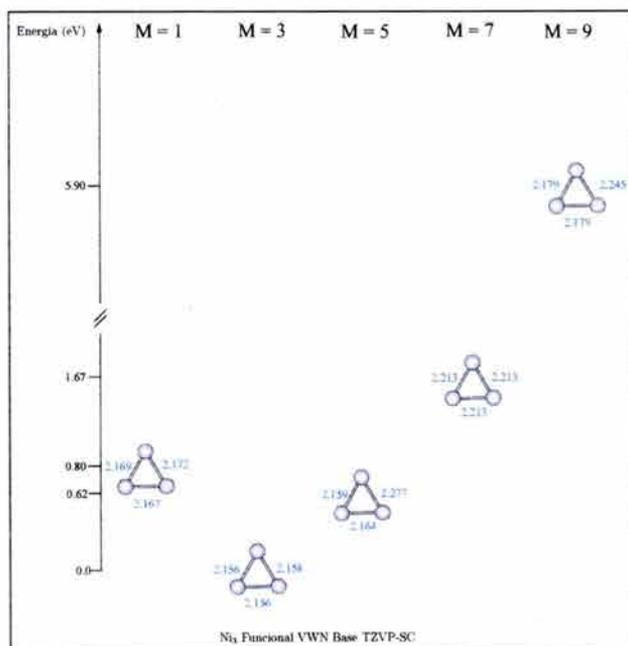


Figura 39: Geometrías del Ni₃ obtenidas con el funcional VWN y la base TZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

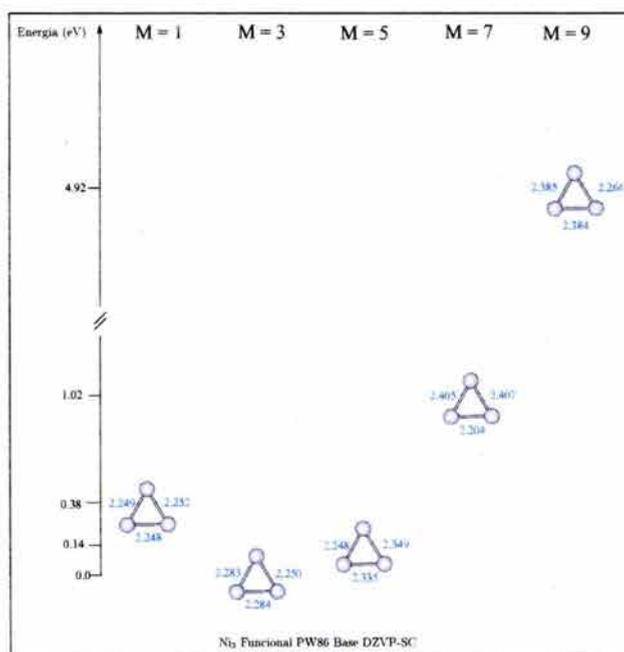


Figura 40: Geometrías del Ni_3 obtenidas con el funcional PW86 y la base DZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

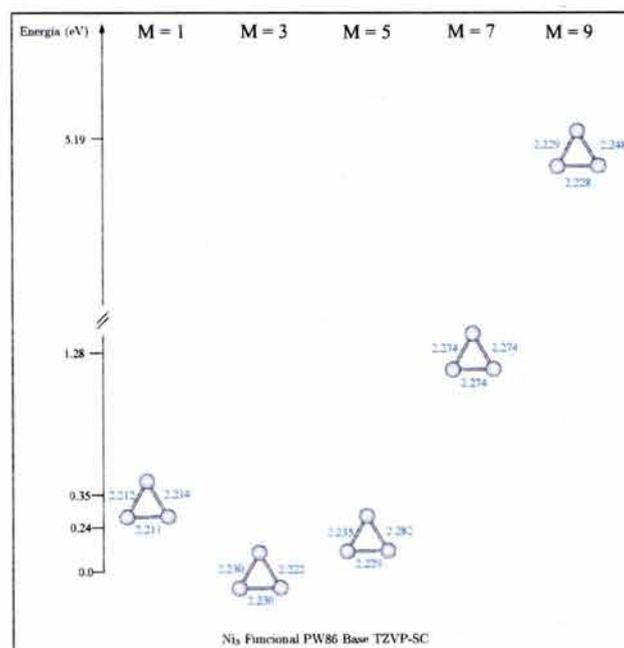


Figura 41: Geometrías del Ni_3 obtenidas con el funcional PW86 y la base TZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

Funcional VWN					
BASE	M=1	M=3	M=5	M=7	M=9
DZVP	-4516.229663	-4516.241793	-4516.217436	-4516.169202	-4516.006532
DZVP-SC	-4514.498091	-4514.510593	-4514.488683	-4514.444155	-4514.284363
TZVP-SC	-4514.503517	-4514.533127	-4514.510186	-4514.471579	-4514.316290
Funcional PW86					
BASE	M=1	M=3	M=5	M=7	M=9
DZVP-SC	-4523.672001	-4523.686225	-4523.681038	-4523.648479	-4523.505300
TZVP-SC	-4523.688268	-4523.701247	-4523.692509	-4523.653892	-4523.510492

Tabla 12: Energías totales en (a.u.) para el Ni₃ triangular, obtenidas con distintas bases y funcionales.

Se aprecia claramente que el estado basal Ni₃ en todos los casos presenta una multiplicidad de triplete. El haber incluido las correcciones no locales corroboran este resultado. El más cercano en energía al estado basal es el singulete con el funcional VWN y las bases DZVP y DZVP-SC. El funcional VWN con la base TZVP-SC y el funcional PW86 con las dos bases empleadas da al quintuplete como más cercano en energía al estado basal de triplete. En estas figuras también se aprecia que los cúmulos con multiplicidad 9 se encuentran mucho más alejados en energía que las otras multiplicidades.

En las figuras 37 a 41 se puede ver que los estados basales encontrados son triángulos isósceles. El lado desigual varía de los 0.2 pm a 1 pm. Las distancias de enlace promedio son 2.192 Å para el funcional VWN con la base DZVP, 2.194 Å con el funcional VWN y la base DZVP-SC, 2.157 Å con el funcional VWN y la base TZVP-SC, para el funcional PW86 2.272 Å y 2.227 Å con las bases DZVP-SC y TZVP-SC respectivamente.

En la figura 42 a 46 se presentan los resultados de las geometrías optimizadas para el Ni₃⁺ con los funcionales VWN y PW86, empleando las bases DZVP, DZVP-SC y TZVP-SC. En la Tabla 13 se presentan los resultados de energías totales de las geometrías optimizadas para los cúmulos de Ni₃⁺ en diferentes multiplicidades.

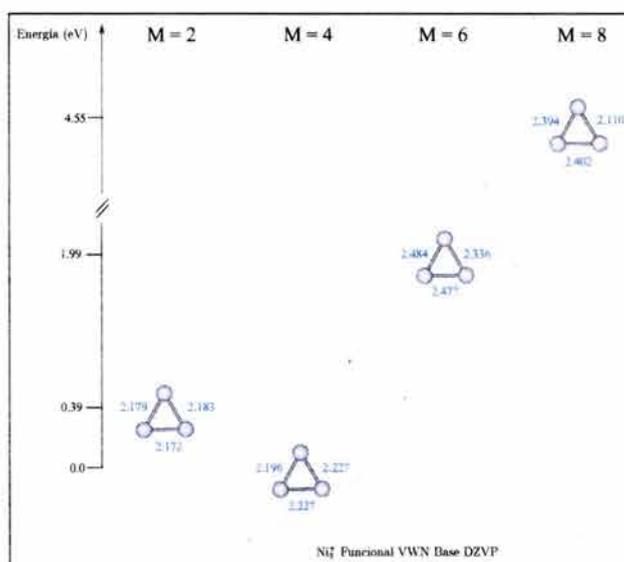


Figura 42: Geometrías del Ni_3^+ obtenidas con el funcional VWN y la base DZVP. Las distancias de enlace se reportan en Å.

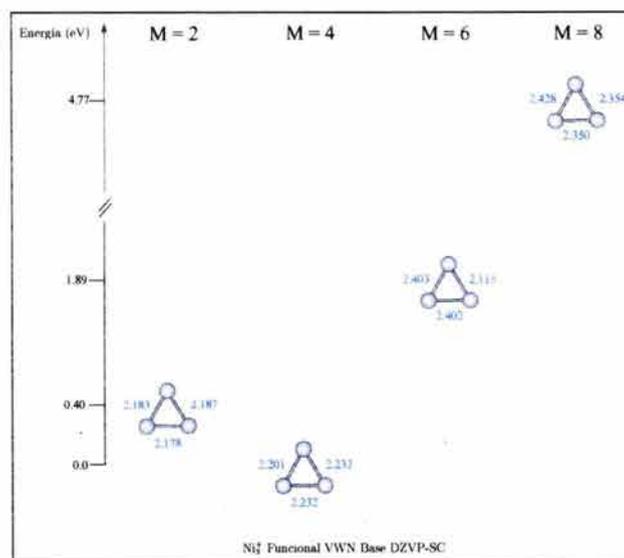


Figura 43: Geometrías del Ni_3^+ obtenidas con el funcional VWN y la base DZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

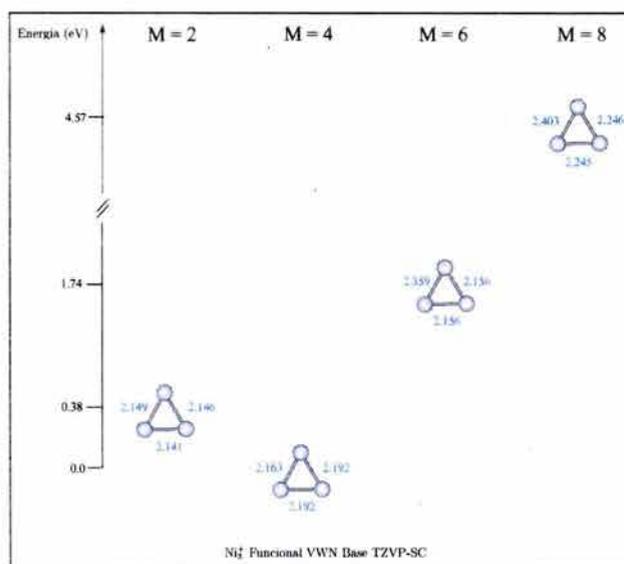


Figura 44: Geometrías del Ni_3^+ obtenidas con el funcional VWN y la base TZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

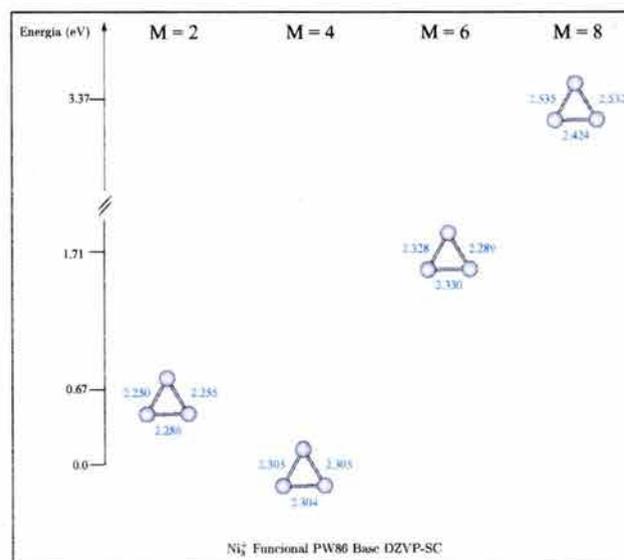


Figura 45: Geometrías del Ni_3^+ obtenidas con el funcional PW86 y la base DZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

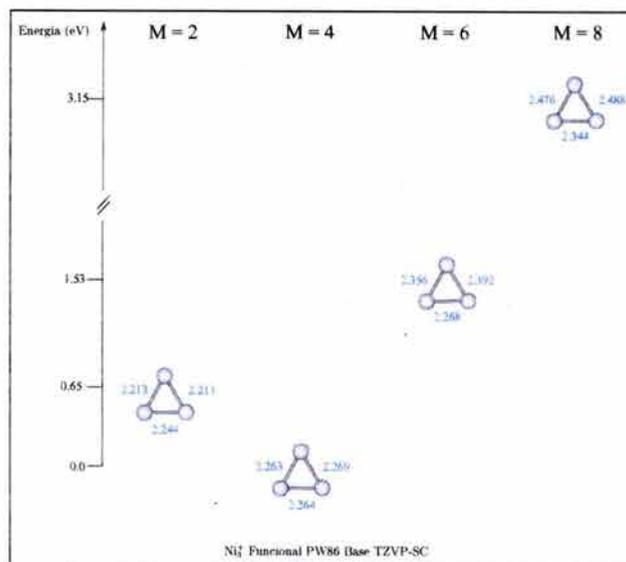


Figura 46: Geometrías del Ni_3^+ obtenidas con el funcional PW86 y la base TZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

No existen trabajos experimentales que propongan una posible geometría del Ni_3^+ en la literatura. En este estudio se encontró que el estado basal corresponde a la multiplicidad de cuadruplete y el primer estado excitado es el doblete. Esto se observa para todas las bases y funcionales utilizados.

Con el funcional VWN se obtienen estructuras en forma de triángulos isósceles y con

Funcional VWN				
BASE	M = 2	M = 4	M = 6	M=8
DZVP	-4515.972512	-4515.986855	-4515.913578	-4515.819530
DZVP-SC	-4514.242508	-4514.257229	-4514.187914	-4514.081684
TZVP-SC	-4514.264200	-4514.278213	-4514.214189	-4514.110285
Funcional PW86				
BASE	M = 2	M = 4	M = 6	M=8
DZVP-SC	-4523.418647	-4523.443463	-4523.380475	-4523.319747
TZVP-SC	-4523.434431	-4523.458244	-4523.401840	-4523.342249

Tabla 13: Energías totales en (a.u.) para el Ni_3^+ , obtenidas con distintas bases y funcionales.

el funcional de PW86 triángulos equiláteros. La base DZVP tiene resultados similares a la base DZVP-SC con el funcional VWN. La misma tendencia se observa con la base TZVP-SC en combinación con el funcional no local PW86.

Castro *et al.* reportaron para Ni_3^+ un triángulo isósceles con dos lados de 2.30 Å y un lado de 2.31 Å en multiplicidad de cuadruplete [29]. Este resultado se parece a el que se obtuvo con el funcional PW86 y la base DZVP-SC.

En las figuras 47 a 51 se presentan los resultados de las estructuras optimizadas para Ni_3^- con el funcional VWN y PW86. En la Tabla 14 se presentan los resultados de las energías totales de las geometrías optimizadas para los cúmulos de Ni_3^- en diferentes multiplicidades.

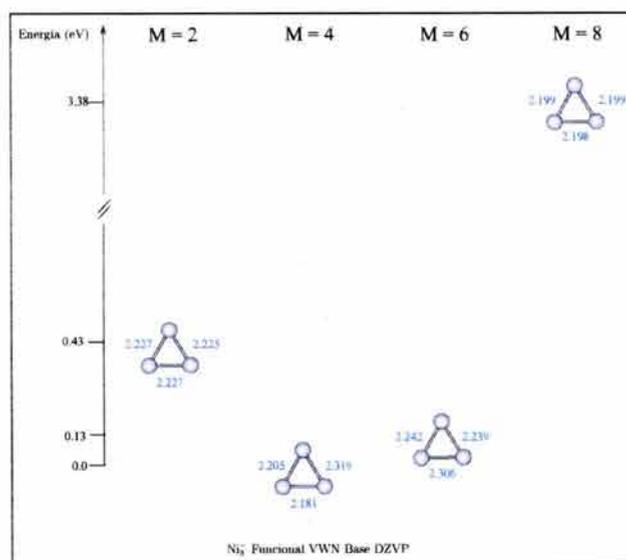


Figura 47: Geometrías del Ni_3^- obtenidas con el funcional VWN y la base DZVP. Las distancias de enlace se reportan en Å.

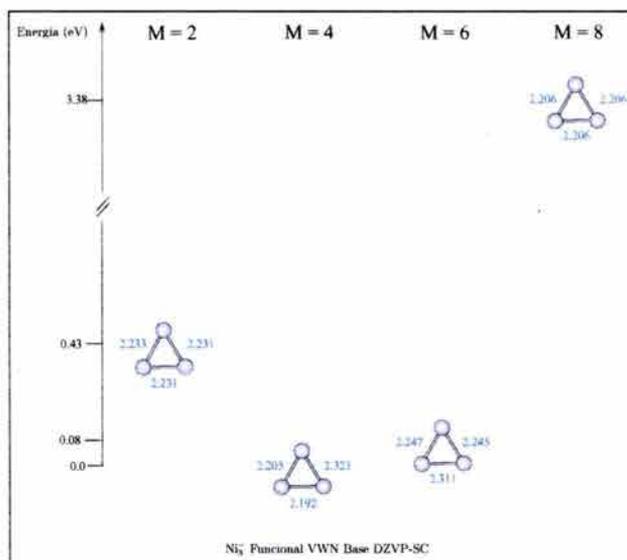


Figura 48: Geometrías del Ni_3^- obtenidas con el funcional VWN y la base DZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

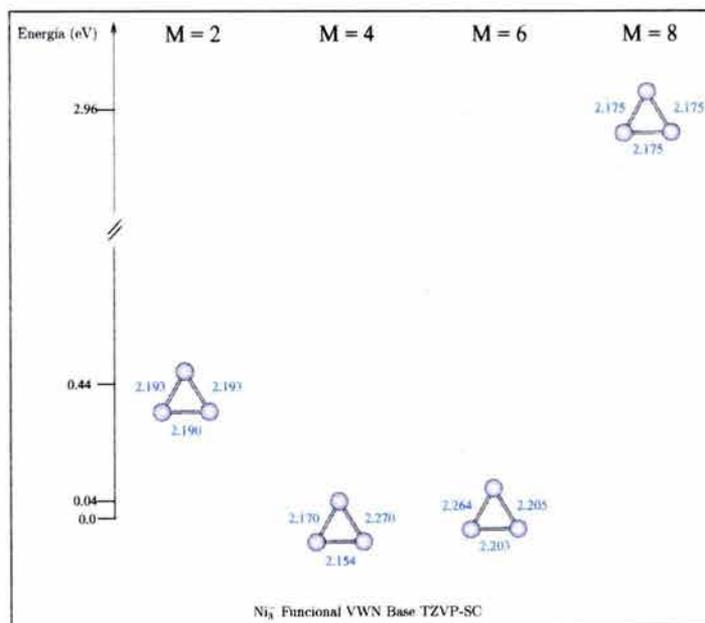


Figura 49: Geometrías del Ni_3^- obtenidas con el funcional VWN y la base TZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

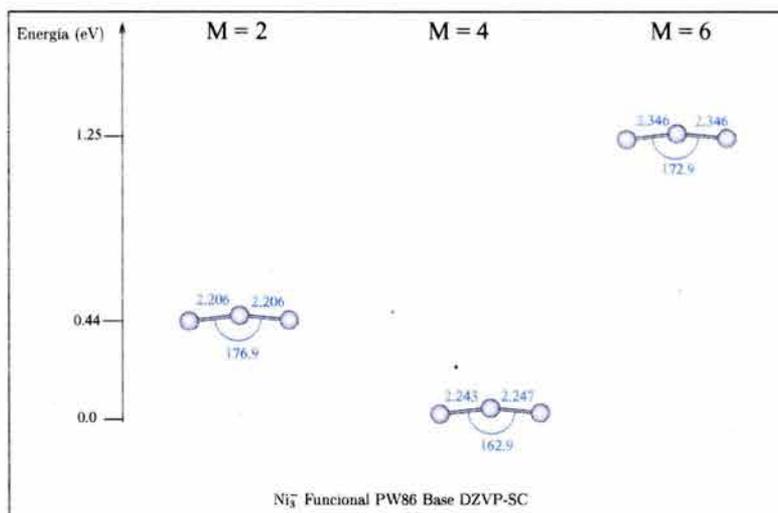


Figura 50: Geometrías del Ni₃⁻ obtenidas con el funcional PW86 y la base DZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

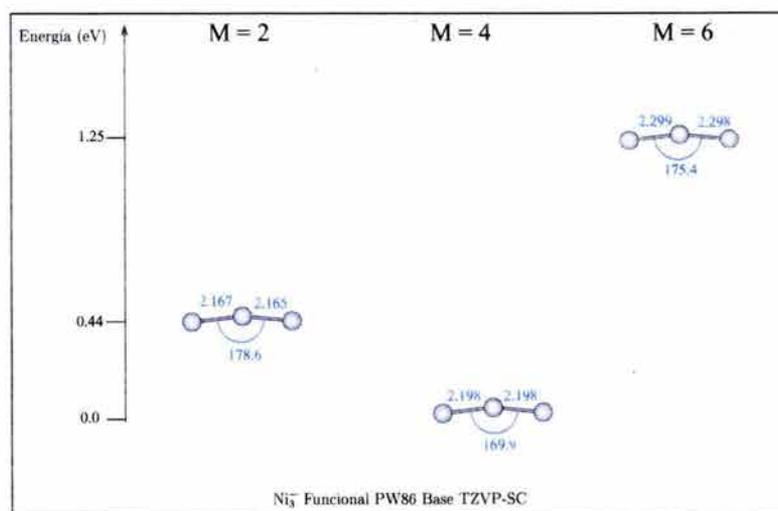


Figura 51: Geometrías del Ni₃⁻ obtenidas con el funcional PW86 y la base TZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

Funcional VWN				
BASE	M = 2	M = 4	M = 6	M=8
DZVP	-4516.279761	-4516.283674	-4516.278855	-4516.159417
DZVP-SC	-4514.549394	-4514.554246	-4514.551165	-4514.435363
TZVP-SC	-4514.569506	-4514.575479	-4514.574047	-4514.466498
Funcional PW86				
BASE	M = 2	M = 4	M = 6	
DZVP-SC	-4523.730129	-4523.746151	-4523.700216	
TZVP-SC	-4523.746505	-4523.763698	-4523.717584	

Tabla 14: Energías totales en (a.u.) para el Ni_3^- , obtenidas con distintas bases y funcionales.

Liu *et al.* reportan la posible coexistencia de dos isómeros para el Ni_3^- uno con estructura lineal y el otro triangular [13]. Llegando a la conclusión que es imposible diferenciar uno del otro, por ésta razón reportan dos diferentes afinidades electrónicas, una para la estructura lineal y otra para la triangular.

En este estudio se optimizaron las dos estructuras comenzando de una estructura lineal y de una estructura triangular. Con el funcional VWN las estructuras en principio lineales al optimizarse se volvieron triangulares. Con el funcional PW86 se logró optimizar las dos estructuras, la lineal y la triangular. En todos los casos estudiados en ésta tesis fue la multiplicidad de cuadruplete el estado basal encontrado para Ni_3^- . Con el funcional VWN se observa que la diferencia de energía entre la multiplicidad de cuadruplete y sextuplete es mínima, esto se observa en especial en las figuras 48 y 49 donde la diferencia de energía es de tan solo 0.08 y 0.04 eV respectivamente. La diferencia de energía entre la multiplicidad 8 y el resto es grande. En la Tabla 15 se presenta la comparación de las optimizaciones con el funcional PW86, para dos diferentes estructuras la triangular y la lineal.

Las estructuras optimizadas con el funcional PW86 no son estrictamente lineales, tienen

un ángulo que varía de los 162° a los 178°. Las estructuras optimizadas con forma triangular tienen la multiplicidad más alta que las estructuras en forma lineal para el estado basal. En este caso son de multiplicidad 6 y no 4 como las de estructura lineal. Las estructuras optimizadas con el funcional PW86, son en general estructuras que guardan una buena simetría entre ellas, ya que sus distancias de enlace son casi las mismas. En el caso del funcional PW86 la multiplicidad más cercana en energía al cuadruplete es el doblete.

Anión Triangular Ni ₃ ⁻					
FUNCIONAL	BASE	MULTIPLICIDAD	ENLACES	ÁNGULO	ENERGÍA (a.u.)
PW86	DZVP-SC	2	2.34 Å 2.33 Å	59.79°	-4523.721774
	TZVP-SC	2	2.29 Å 2.29 Å	59.93°	-4523.733900
	DZVP-SC	4	2.26 Å 2.26 Å	66.60°	-4523.736876
	TZVP-SC	4	2.27 Å 2.27 Å	58.16°	-4523.752443
	DZVP-SC	6	2.34 Å 2.34 Å	60.00°	-4523.745990
	TZVP-SC	6	2.30 Å 2.30 Å	58.64°	-4523.758419
Anión Lineal Ni ₃ ⁻					
FUNCIONAL	BASE	MULTIPLICIDAD	ENLACES	ÁNGULO	ENERGÍA (a.u.)
PW86	DZVP-SC	2	2.20 Å 2.20 Å	176.94°	-4523.730129
	TZVP-SC	2	2.16 Å 2.16 Å	178.58°	-4523.746505
	DZVP-SC	4	2.24 Å 2.24 Å	162.97°	-4523.746151
	TZVP-SC	4	2.19 Å 2.19 Å	169.92°	-4523.763698
	DZVP-SC	6	2.34 Å 2.34 Å	172.99°	-4523.700216
	TZVP-SC	6	2.29 Å 2.29 Å	175.41°	-4523.717584

Tabla 15: Geometrías y energías totales para el Ni₃⁻, con estructura lineal y triangular.

Este resultado se ha invertido respecto a los resultados obtenidos con el funcional VWN. La influencia de los funcionales para la determinación de este estado basal se ve reflejada en las estructuras obtenidas ya que al aumentar el nivel de teoría ésta se modifican y toman una forma lineal.

En la tabla 15 se puede apreciar que la diferencia de energía entre la estructura lineal y la triangular es pequeña. No mayor a 0.35 eV para las multiplicidades 2 y 4. Esto reafirma lo publicado por Liu *et al.* de que los dos isómeros son igualmente probables. No fue posible optimizar en multiplicidad 8 ninguna estructura tanto lineal como triangular. Esto podría deberse a que este isomero no exista.

Este comportamiento es posible observarlo no solo en cúmulos de níquel en el caso de cúmulos de cobre ocurre lo mismo, el sistema neutro y cationico presentan una estructura triangular y el sistema anionico tiene una estructura lineal [57].

Castro *et al.* [29] reportaron para el Ni_3^- una estructura casi lineal con multiplicidad de cuadruplete con un ángulo de 175.96° con distancias de enlace de 2.23 Å y 2.22 Å. Weber y Jena reportaron por su parte un triángulo equilátero con distancias de enlace de 2.25 Å y multiplicidad de cuadruplete [30]. Los resultados obtenidos en este trabajo coinciden en que ese cúmulo tiene una multiplicidad de cuadruplete. Para el triángulo casi lineal los resultados obtenidos con el funcional PW86 y la base DZVP coinciden con los de Castro *et al.* y solo se desvían 1.3 pm con los enlaces obtenidos en este trabajo. Con respecto a lo publicado por Weber y Jena no se tiene la misma coincidencia ya que las estructuras aquí obtenidas son triángulos distorcionados.

4.1.4 Ni_4 , Ni_4^+ , Ni_4^-

Los antecedentes experimentales que existen para el Ni_4 son solo los presentados por Parks *et al.* [14] en donde los resultados que obtuvieron no fueron suficientes para afirmar con claridad cual es la geometría del Ni_4 . Los resultados que obtuvieron los llevaron a proponer a la estructura rómbica y tetraédrica como igualmente probables para este cúmulo, pero en este trabajo no se llegó a proponer una multiplicidad para este cúmulo.

En las figuras 52 a 56 se muestran las diferencias de energía entre el estado basal y los estados excitados calculados para el Ni_4 . Además se muestran las distancias de enlace para las geometrías optimizadas con las bases DZVP, DZVP-SC y TZVP-SC y los funcionales VWN y PW86. En la tabla 16 se presentan los resultados de las energías totales de las geometrías optimizadas para los cúmulos de Ni_4 en diferentes multiplicidades.

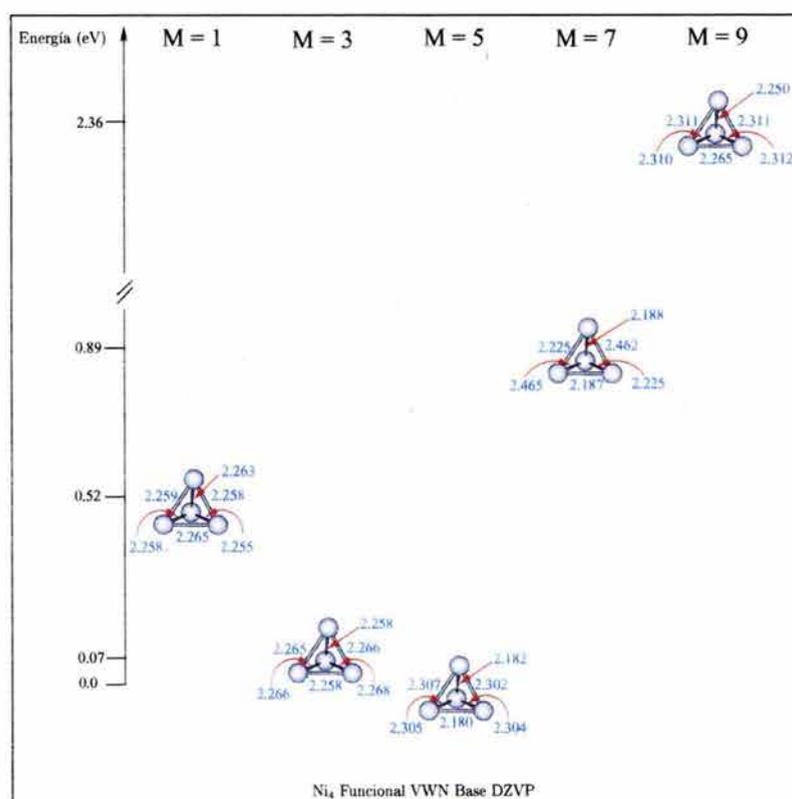


Figura 52: Geometrías del Ni_4 obtenidas con el funcional VWN y la base DZVP. Las distancias de enlace se reportan en Å.

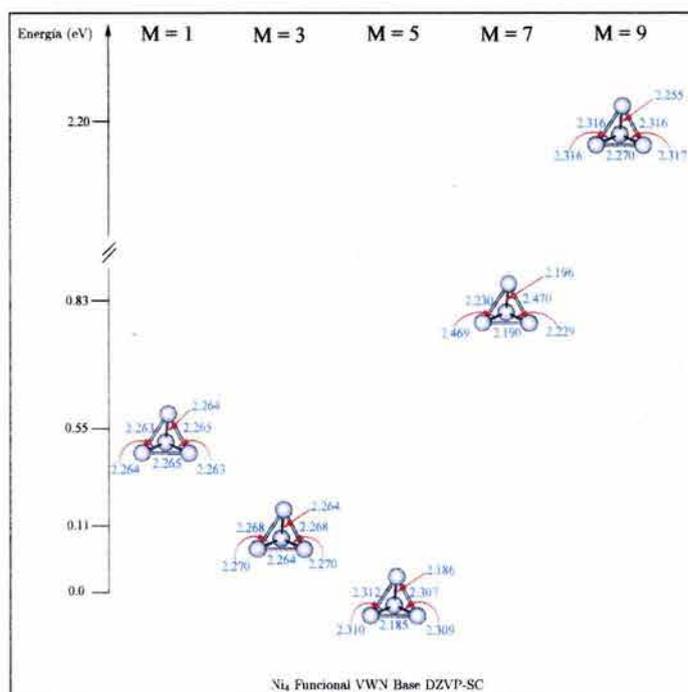


Figura 53: Geometrías del Ni_4 obtenidas con el funcional VWN y la base DZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

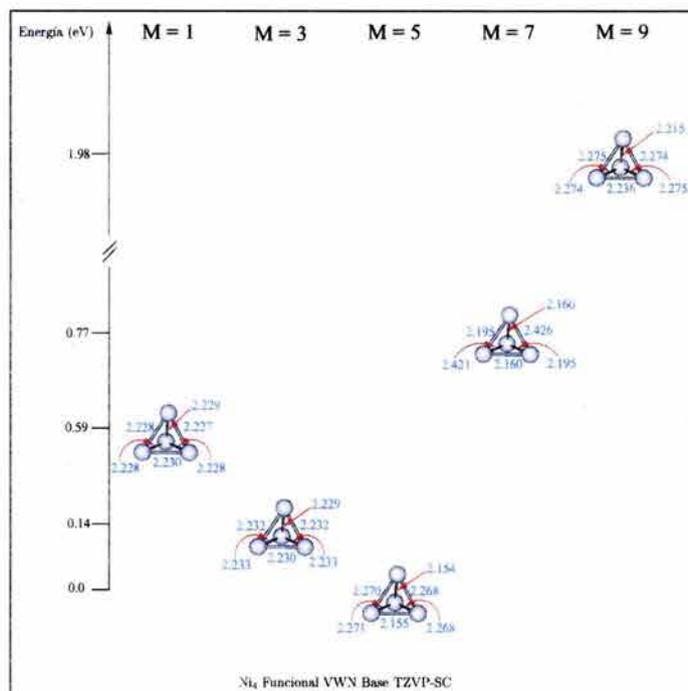


Figura 54: Geometrías del Ni_4 obtenidas con el funcional VWN y la base TZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

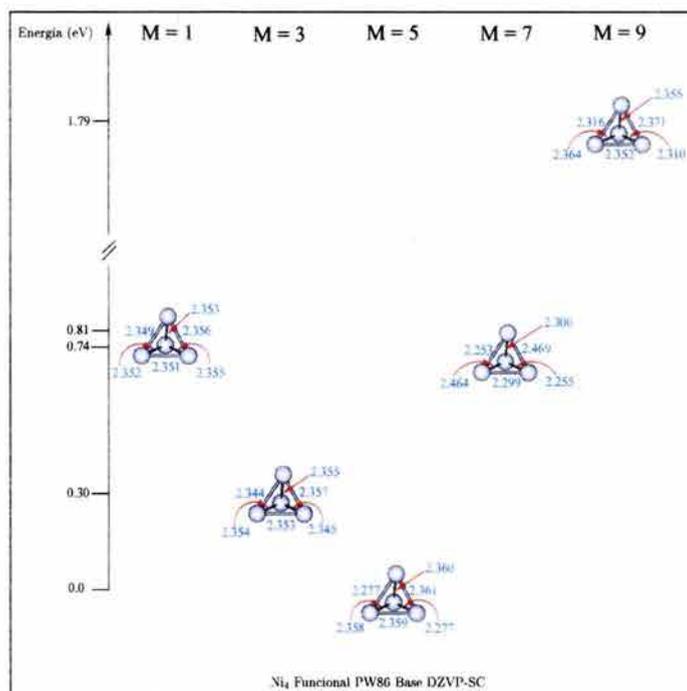


Figura 55: Geometrías del Ni₄ obtenidas con el funcional PW86 y la base DZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

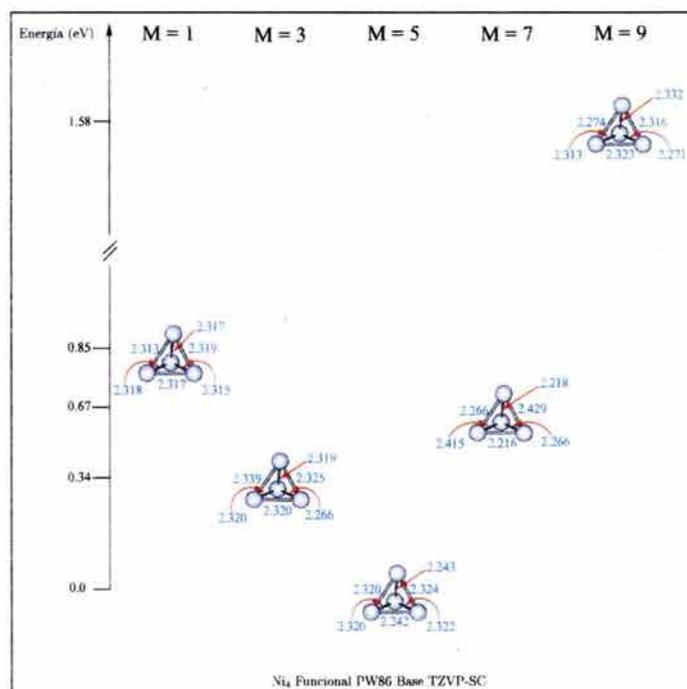


Figura 56: Geometrías del Ni₄ obtenidas con el funcional PW86 y la base TZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

Funcional VWN					
BASE	M=1	M=3	M=5	M=7	M=9
DZVP	-6021.696640	-6021.713141	-6021.715843	-6021.682896	-6021.629001
DZVP-SC	-6019.389518	-6019.405892	-6019.410035	-6019.379424	-6019.328928
TZVP-SC	-6019.417415	-6019.434017	-6019.439391	-6019.411221	-6019.366458
Funcional PW86					
BASE	M=1	M=3	M=5	M=7	M=9
DZVP-SC	-6031.602753	-6031.621366	-6031.632411	-6031.605293	-6031.566585
TZVP-SC	-6031.622209	-6031.640878	-6031.653407	-6031.628615	-6031.595332

Tabla 16: Energías totales en (a.u.) para el Ni_4 , obtenidas con distintas bases y funcionales

En este trabajo se calcularon las estructuras rómbica y tetraédrica para realizar las optimizaciones, que según lo propuesto en el trabajo experimental de Parks [14] son las más probables. Sin embargo las estructuras rómbicas al optimizarse formaron estructuras tetraédricas, razón por la cual en las figuras sólo se presentan las estructuras tetraédricas. Se realizaron cálculos de punto sencillo de estructuras lineales y cuadradas pero se encontró que están mucho más arriba en energía, y por lo tanto no se optimizaron.

El estado basal encontrado para el cúmulo de Ni_4 corresponde a la multiplicidad de quintuplete. La multiplicidad más alejada del estado basal encontrado es la 9 con más de 1.5 eV en todos los casos. Los tetrámeros quintuplete y triplete están muy cercanos en energía, esto se nota más con el funcional local como puede observarse en las figuras. Las estructuras en sus diferentes multiplicidades $M=1$ a $M=9$, presentan geometría de tetraedros distorcionados. De estos cúmulos calculados, el que tiene una distorsión mayor es el sistema con multiplicidad de septuplete con todas las bases y funcionales.

Las estructuras muestran en general 4 enlaces iguales que varían entre ellos; 0.5 pm para el funcional VWN con las bases DZVP y DZVP-SC, 0.3 pm con el funcional VWN y la base TZVP-SC, 0.3 con el funcional PW86 con la base DZVP-SC y 0.4 pm para el funcional PW86 con la base TZVP-SC. Los otros 2 enlaces no varían entre ellos más

de 0.2 pm. Las distancias de enlace promedio que se obtuvieron en este trabajo son las siguientes; con el funcional VWN y base DZVP 2.263 Å, con la base DZVP-SC 2.268 Å y con la base TZVP-SC 2.231 Å con el funcional PW86 2.332 Å con el funcional DZVP-SC y 2.295 Å con el funcional TZVP-SC.

El funcional VWN en combinación con las bases DZVP y DZVP-SC tiene resultados muy similares ya que la distorción entre ellos es la misma de 12.7 pm. El funcional PW86 en combinación con las bases DZVP-SC y TZVP-SC tienen menor distorción 8.4 pm y 8.2 pm respectivamente que el funcional VWN.

La base DZVP-SC da distancias de enlace más largas con el funcional PW86 que con el funcional VWN. Con la base TZVP-SC se obtienen resultados muy similares con ambos funcionales en lo que respecta a distorción, con ésta base además se observa que los enlaces son más cortos que lo que se obtuvo con las otras bases.

Comparando los resultados obtenidos en este trabajo con trabajos anteriores se observa que con respecto a lo publicado por Castro *et al.* [29], se coincide en que el estado basal para el Ni_4 tiene multiplicidad de quintuplete. Comparando los resultados con lo obtenido por Michelini *et al.* no concordamos en la multiplicidad [27].

En las figuras 57 a 61 se muestran las diferencias de energía entre el estado basal y los estados excitados calculados para el Ni_4^+ . Además se muestran las distancias de enlace para las geometrías optimizadas con las bases DZVP, DZVP-SC y TZVP-SC y los funcionales VWN y PW86. En la tabla 17 se presentan las energías totales de las geometrías optimizadas para los cúmulos de Ni_4^+ en diferentes multiplicidades.

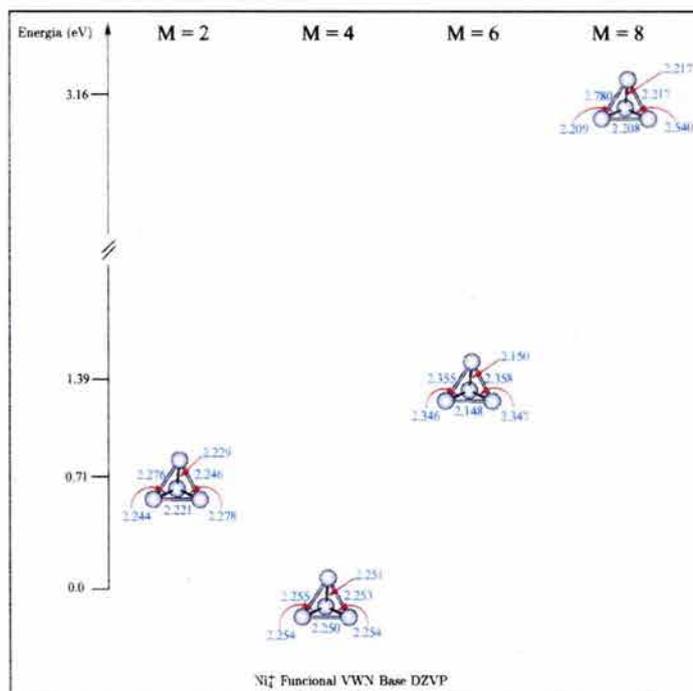


Figura 57: Geometrías del Ni_4^+ obtenidas con el funcional VWN y la base DZVP. Las distancias de enlace se reportan en Å.

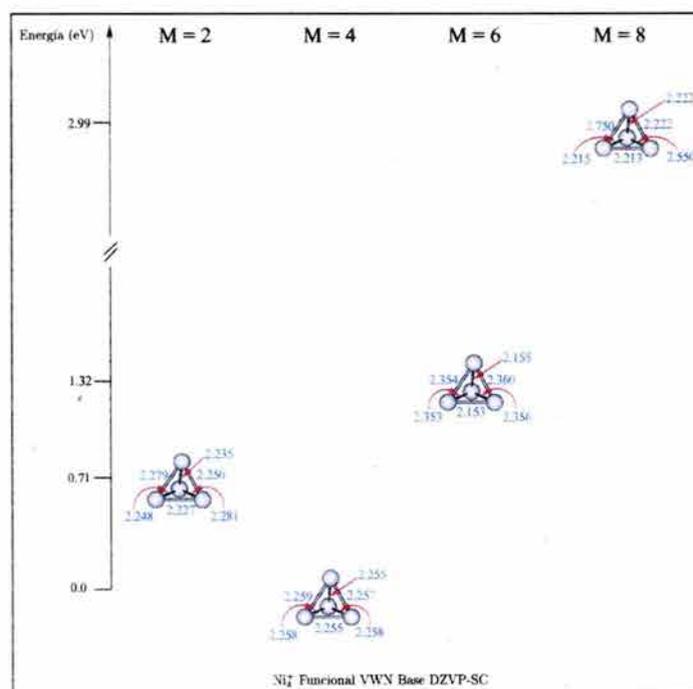


Figura 58: Geometrías del Ni_4^+ obtenidas con el funcional VWN y la base DZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

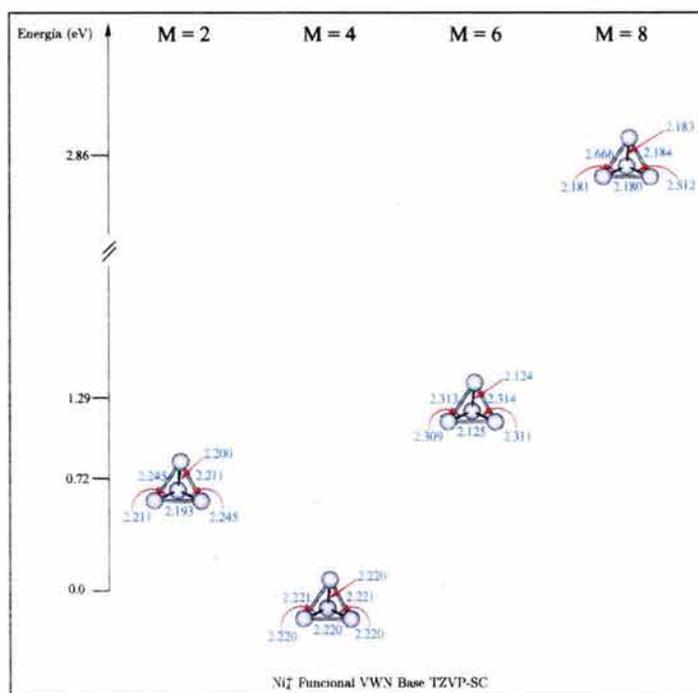


Figura 59: Geometrías del Ni₄⁺ obtenidas con el funcional VWN y la base TZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

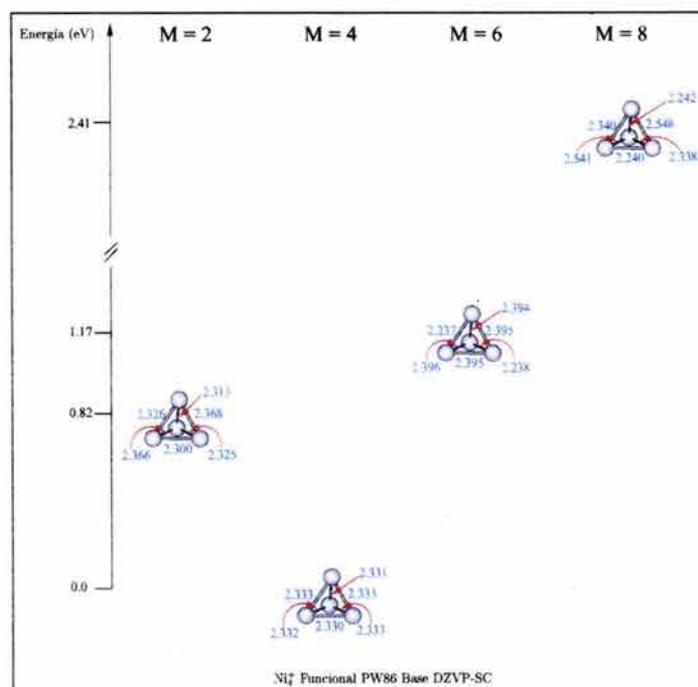


Figura 60: Geometrías del Ni₄⁺ obtenidas con el funcional PW86 y la base DZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

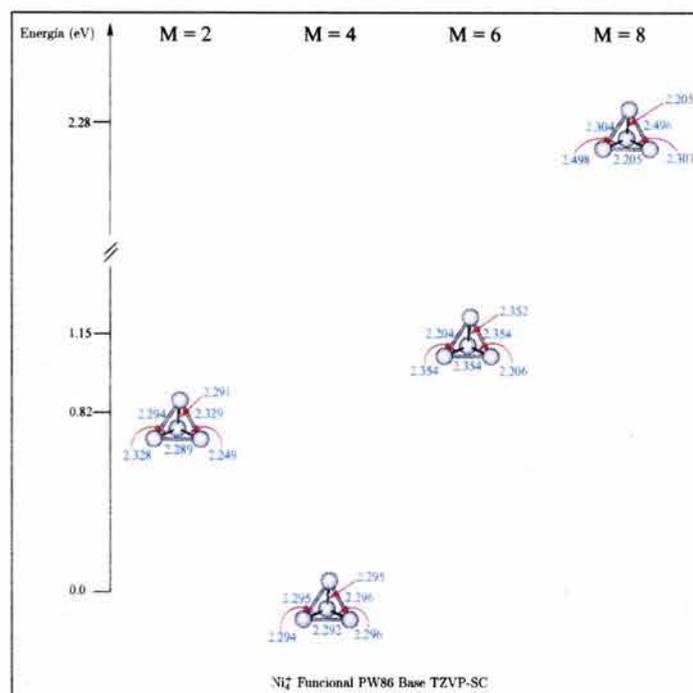


Figura 61: Geometrías del Ni_4^+ obtenidas con el funcional PW86 y la base TZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

No existen reportados en la literatura datos experimentales acerca de la estructura del Ni_4^+ por lo que solo es posible compararlos con datos teóricos publicados con anterioridad.

De las figuras 57 a 61 se observa que el estado basal encontrado para el Ni_4^+ fue la mul-

Funcional VWN				
BASE	M = 2	M = 4	M = 6	M=8
DZVP	-6021.464983	-6021.491235	-6021.439996	-6021.375196
DZVP-SC	-6019.158087	-6019.184355	-6019.135887	-6019.074484
TZVP-SC	-6019.186955	-6019.213595	-6019.165960	-6019.108408
Funcional PW86				
BASE	M = 2	M = 4	M = 6	M=8
DZVP-SC	-6031.371413	-6031.401631	-6031.358619	-6031.312949
TZVP-SC	-6031.392279	-6031.422442	-6031.380285	-6031.338797

Tabla 17: Energías totales en (a.u.) para el Ni_4^+ , obtenidas con distintas bases y funcionales.

tiplicidad de cuadruplete. La multiplicidad que más se acerca al estado basal encontrado es el doblete para todas las bases y funcionales utilizados. La multiplicidad más alejada del estado basal que se encontró en este trabajo fue la 8 con más de 2 eV de diferencia con las distintas bases y funcionales utilizados.

Las estructuras encontradas como estados basales son prácticamente tetraedros perfectos, pues tan solo se encuentran desviaciones de décimas de picómetro. Esto se observa tanto para los cálculos locales como para los no locales. Las distancias de enlace promedio para el Ni_4^+ encontradas en este trabajo son las siguientes; con el funcional VWN 2.252 Å con la base DZVP, 2.257 Å con la base DZVP-SC y 2.22 Å con la base TZVP-SC, con el funcional PW86 2.332 Å con la base DZVP-SC y 2.294 Å con la base TZVP-SC.

En lo que respecta a trabajos teóricos realizados con anterioridad a este, solo se encuentra el realizado por Castro *et al.* que para el Ni_4^+ encontraron un tetraedro perfecto con distancias de enlace de 2.30 Å de multiplicidad de cuadruplete [29].

Comparando los resultados aquí obtenidos con los de Castro *et al.* los que más se acercan son los obtenidos con el funcional PW86, esto era de esperarse ya que se utilizó el mismo funcional. En lo que respecta al funcional VWN los resultados obtenidos con este son más cortos que los publicados en [29].

En las figuras 62 a 66 se muestran las diferencias de energía entre el estado basal y los estados excitados calculados para el Ni_4^- . Además se muestran las distancias de enlace para las geometrías optimizadas con las bases DZVP, DZVP-SC y TZVP-SC y los funcionales VWN y PW86. En la tabla 18 se presentan las energías totales de las geometrías optimizadas para los cúmulos de Ni_4^- en diferentes multiplicidades.

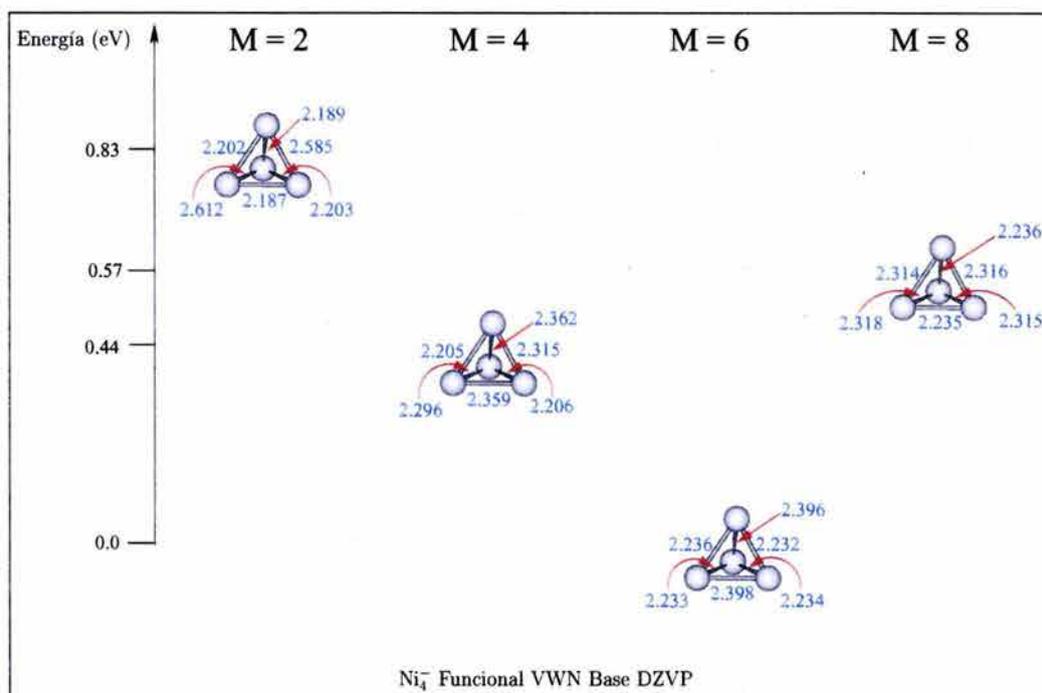


Figura 62: Geometrías del Ni_4^- obtenidas con el funcional VWN y la base DZVP. Las distancias de enlace se reportan en Å.

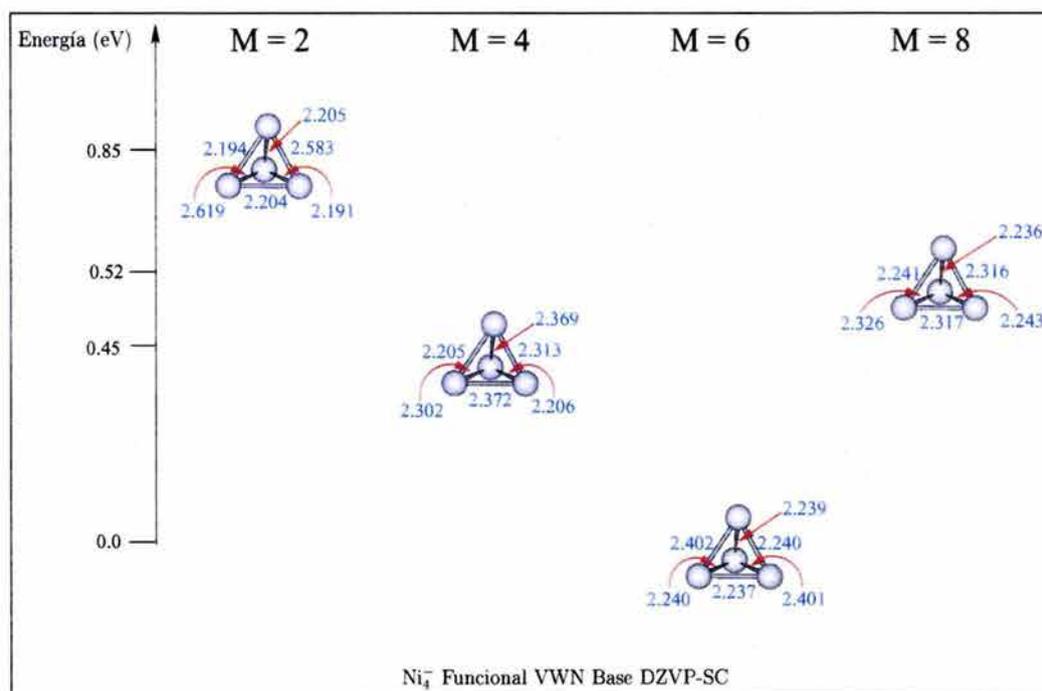


Figura 63: Geometrías del Ni_4^- obtenidas con el funcional VWN y la base DZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

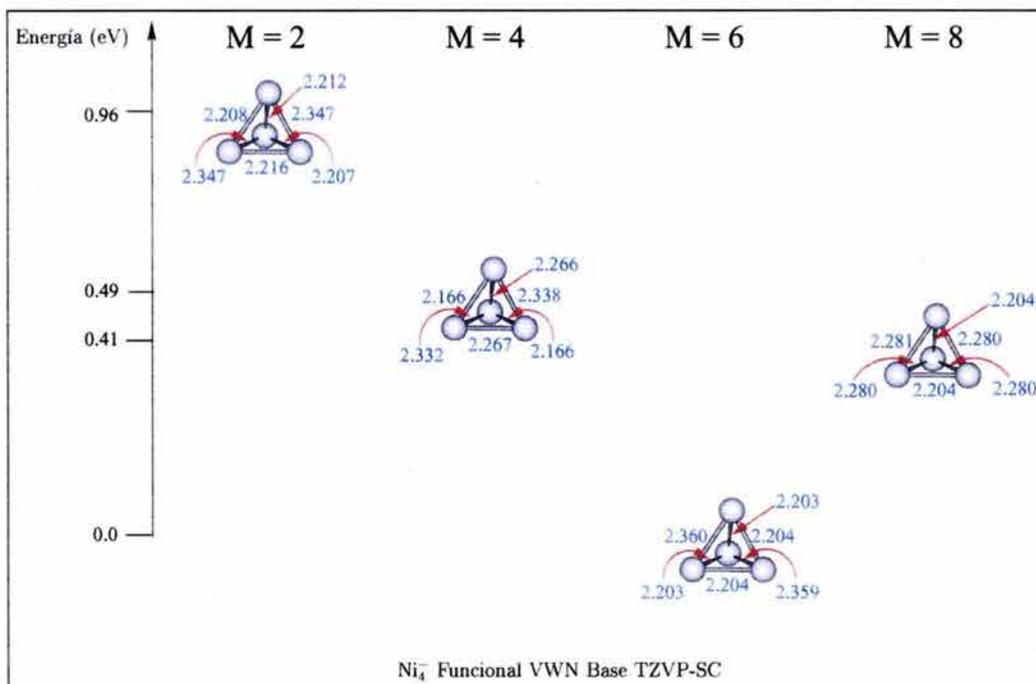


Figura 64: Geometrías del Ni_4^- obtenidas con el funcional VWN y la base TZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

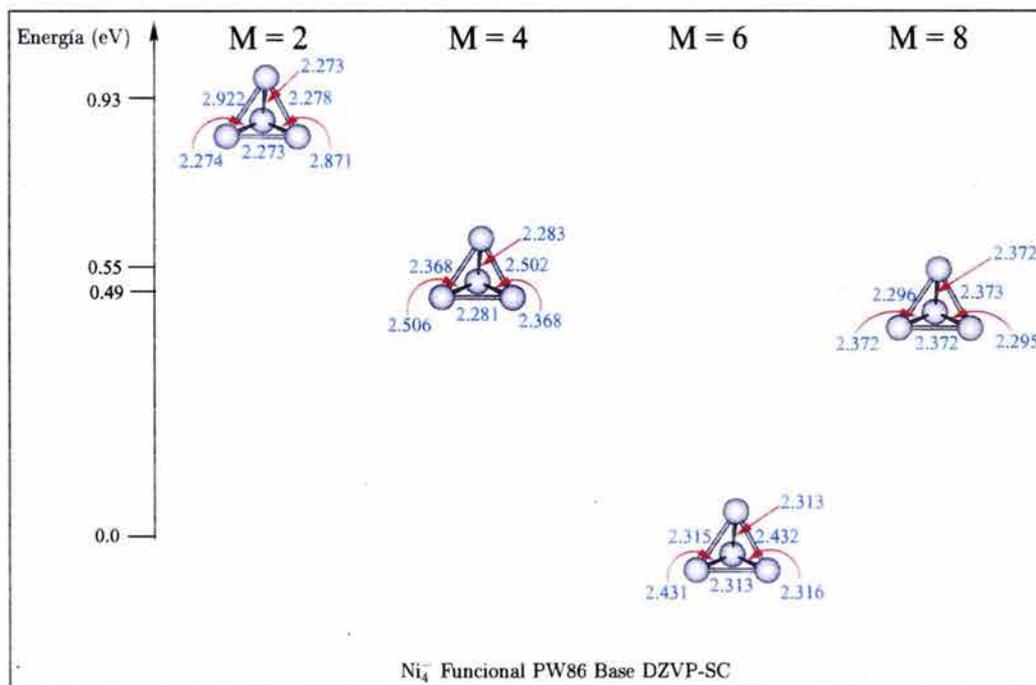


Figura 65: Geometrías del Ni_4^- obtenidas con el funcional PW86 y la base DZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

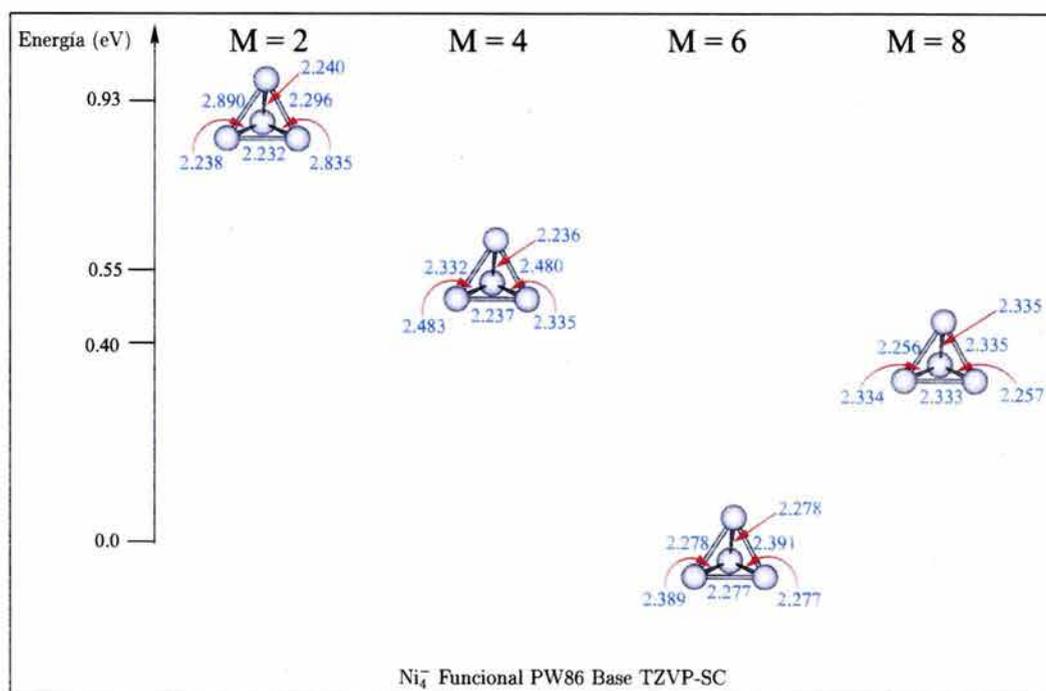


Figura 66: Geometrías del Ni_4^- obtenidas con el funcional PW86 y la base TZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

Funcional VWN				
BASE	M = 2	M = 4	M = 6	M=8
DZVP	-6021.743620	-6021.757976	-6021.773980	-6021.752999
DZVP-SC	-6019.438075	-6019.452649	-6019.469401	-6019.450505
TZVP-SC	-6019.464118	-6019.481139	-6019.499452	-6019.484194
Funcional PW86				
BASE	M = 2	M = 4	M = 6	M=8
DZVP-SC	-6031.664007	-6031.678020	-6031.698095	-6031.680028
TZVP-SC	-6031.685645	-6031.698888	-6031.719627	-6031.705078

Tabla 18: Energías totales en (a.u.) para el Ni_4^- , obtenidas con distintas bases y funcionales.

No existen datos experimentales disponibles acerca del Ni_4^- reportados en la literatura por lo que solo es posible la comparación de estos con trabajos teóricos realizados con anterioridad.

Las estructuras encontradas son tetraedros distorcionados para todas las multiplicidades y los distintos niveles de teoría utilizados. El estado basal encontrado para el Ni_4^- fue la multiplicidad de sextuplete, seguida de cerca tanto por la multiplicidad 8 y 4. En las figuras 62 y 63 se observa que la multiplicidad 4 es la que más se acerca al estado basal. En las figuras 64 a 66 se puede ver a la multiplicidad 8 como la más cercana al estado basal. Las estructuras más alejadas en energía tienen todas una multiplicidad de doblete. Las distancias de enlace promedio que se obtuvieron en este trabajo para el Ni_4^- son las siguientes; con el funcional VWN y base DZVP 2.288 Å, con la base DZVP-SC 2.293 Å y con la base TZVP-SC 2.255 Å con el funcional PW86 2.353 Å con el funcional DZVP-SC y 2.315 Å con el funcional TZVP-SC.

Existe solo un trabajo teórico anterior el publicado por Castro *et al.* que para el Ni_4^- encontraron un tetraedro distorcionado con 2 lados de 2.40 Å y los otros 4 de 2.30 Å con multiplicidad de sextuplete [29]. Los resultados de ésta tesis que más se acercan son los obtenidos con el funcional PW86 y la base TZVP-SC. Las otras estructuras aquí obtenidas tienen enlaces más cortos que lo publicado por Castro *et al.*. En cuanto a la multiplicidad se coincide en que es un sextuplete el estado basal y al hecho que las estructuras tienen la misma simetría.

4.1.5 Ni_5 , Ni_5^+ , Ni_5^-

Experimentalmente para el Ni_5 solo existe el trabajo realizado por Parks *et al.* [14] en el cual se propone a la bipirámide triangular como la estructura más probable. Además de la piramidal con base cuadrada como igualmente probable. En este trabajo no fue propuesta

una multiplicidad para el Ni₅.

En las figuras 67 a 71 se muestran las diferencias de energía entre el estado basal y los estados excitados calculados para el Ni₅. Además se muestran las distancias de enlace para las geometrías optimizadas con las bases DZVP, DZVP-SC y TZVP-SC y los funcionales VWN y PW86. En la tabla 19 se presentan las energías totales de las geometrías optimizadas para los cúmulos de Ni₅ en diferentes multiplicidades. Además se presentan resultados de cálculos de puntos sencillos con el funcional PW86 para estructuras lineales y pentámeros perfectos.

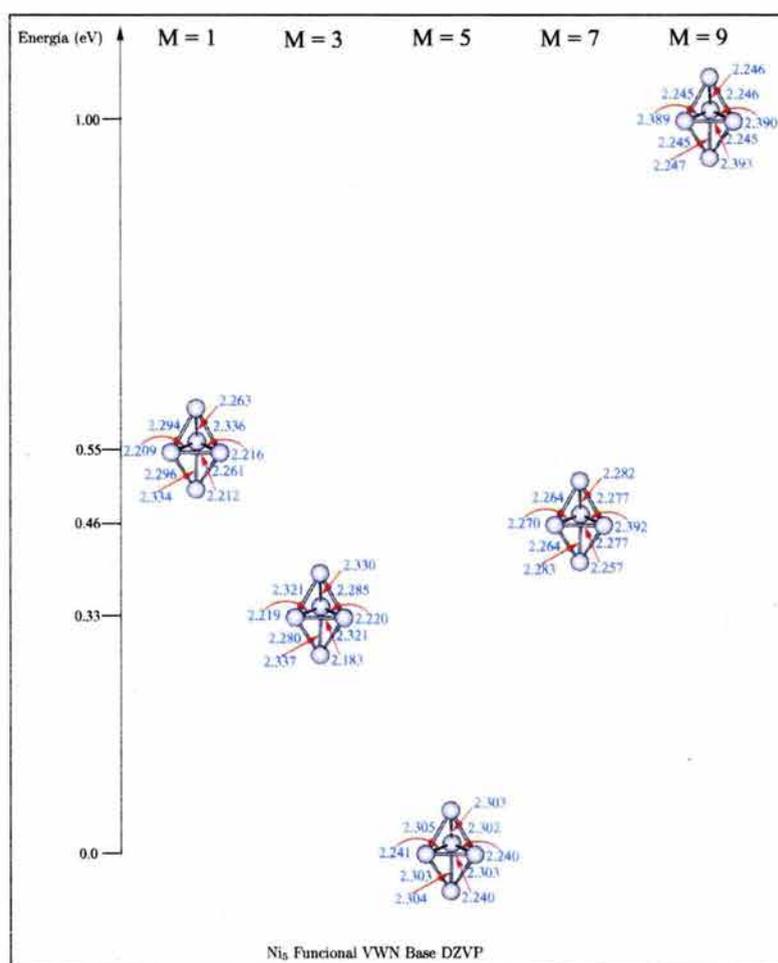


Figura 67: Geometrías del Ni₅ obtenidas con el funcional VWN y la base DZVP. Las distancias de enlace se reportan en Å.

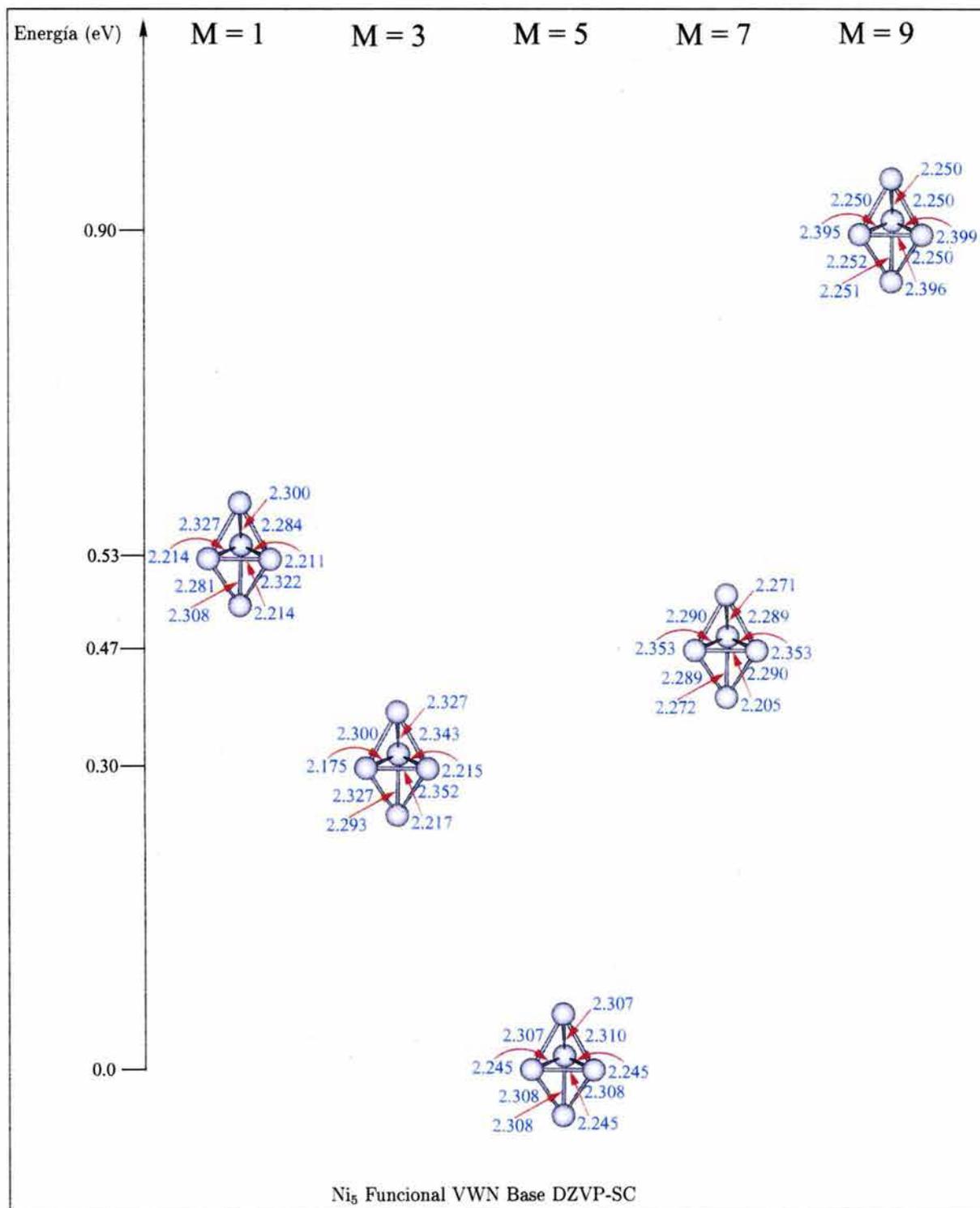


Figura 68: Geometrías del Ni₅ obtenidas con el funcional VWN y la base DZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

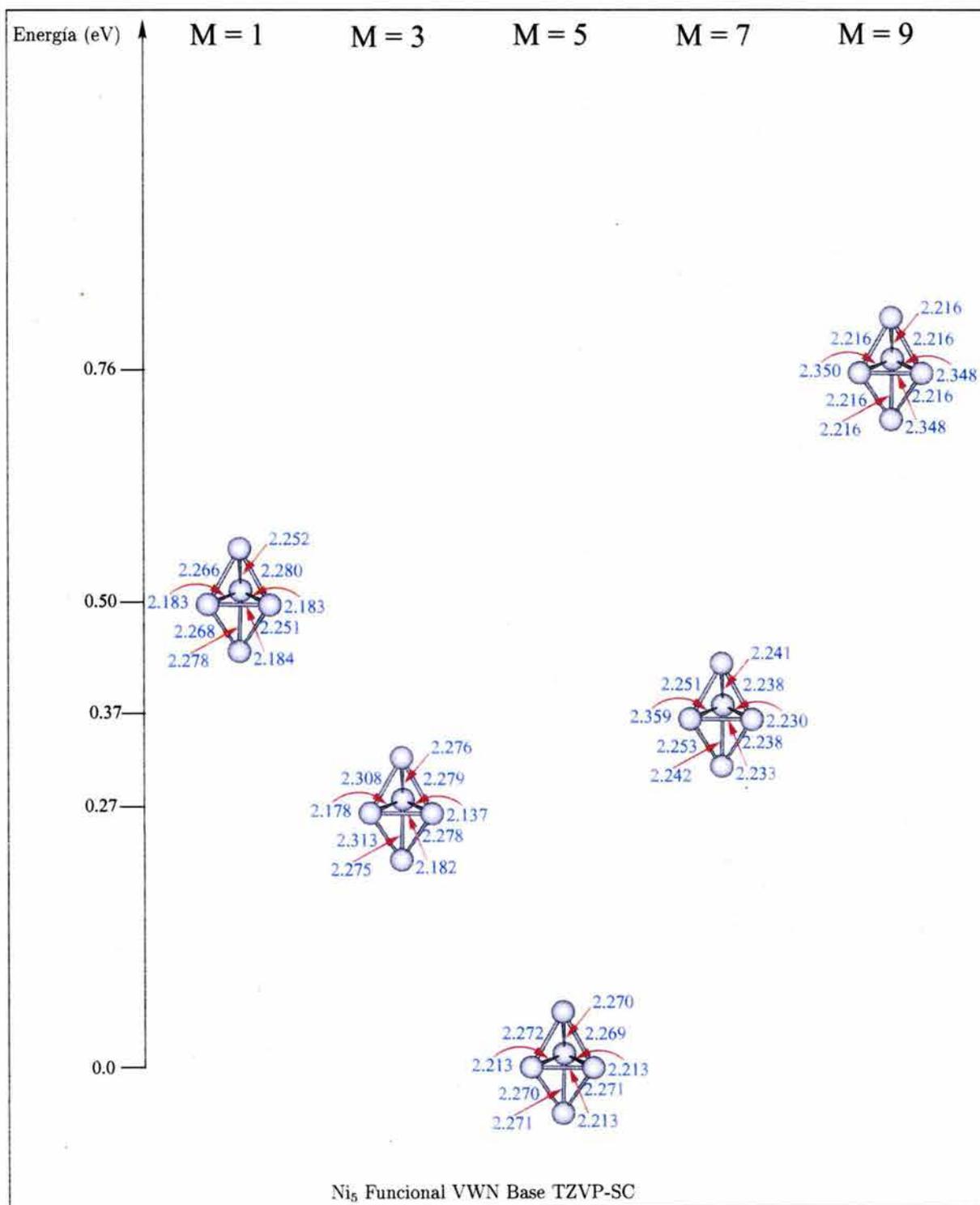


Figura 69: Geometrías del Ni₅ obtenidas con el funcional VWN y la base TZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

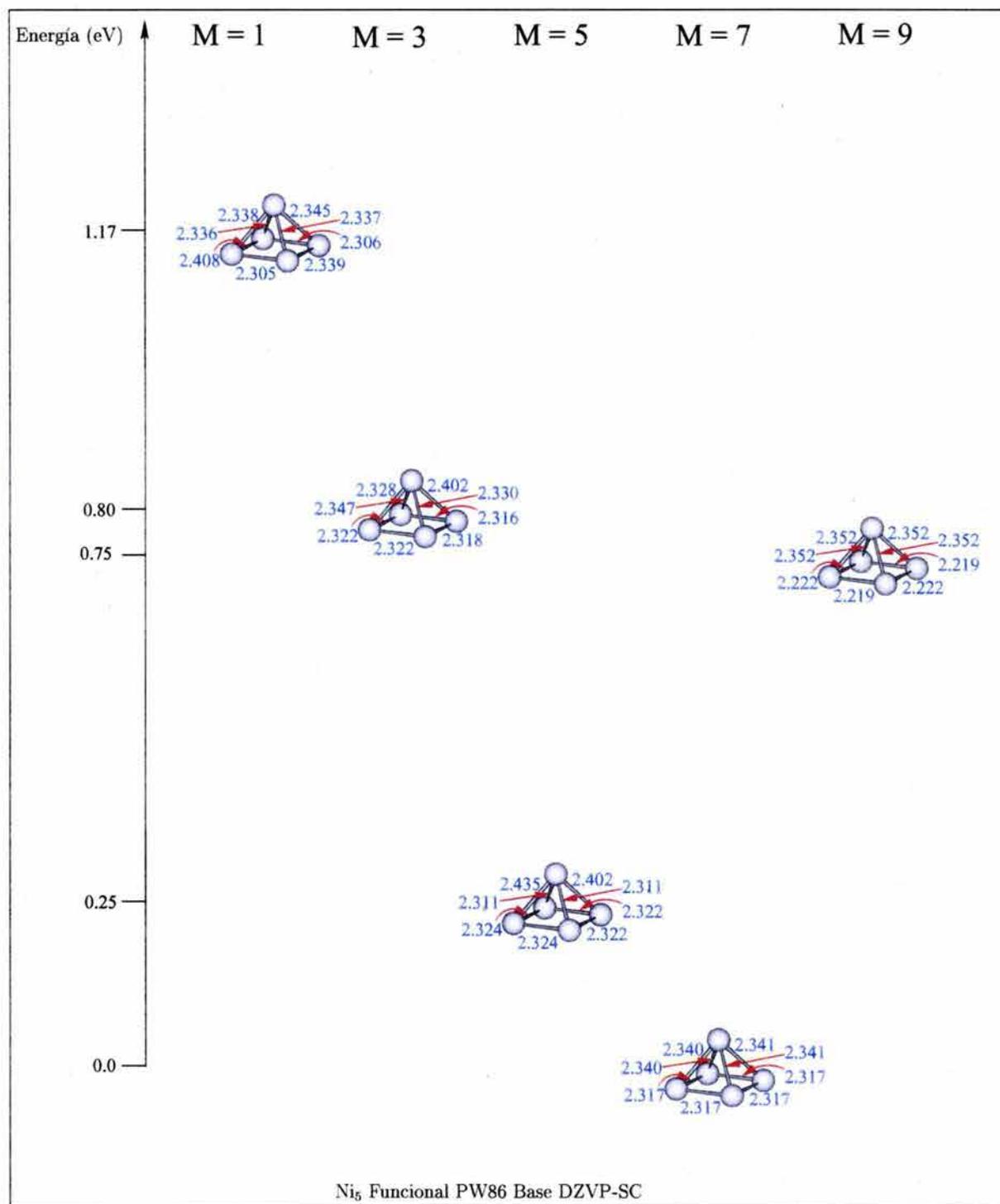


Figura 70: Geometrías del Ni_5 obtenidas con el funcional PW86 y la base DZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

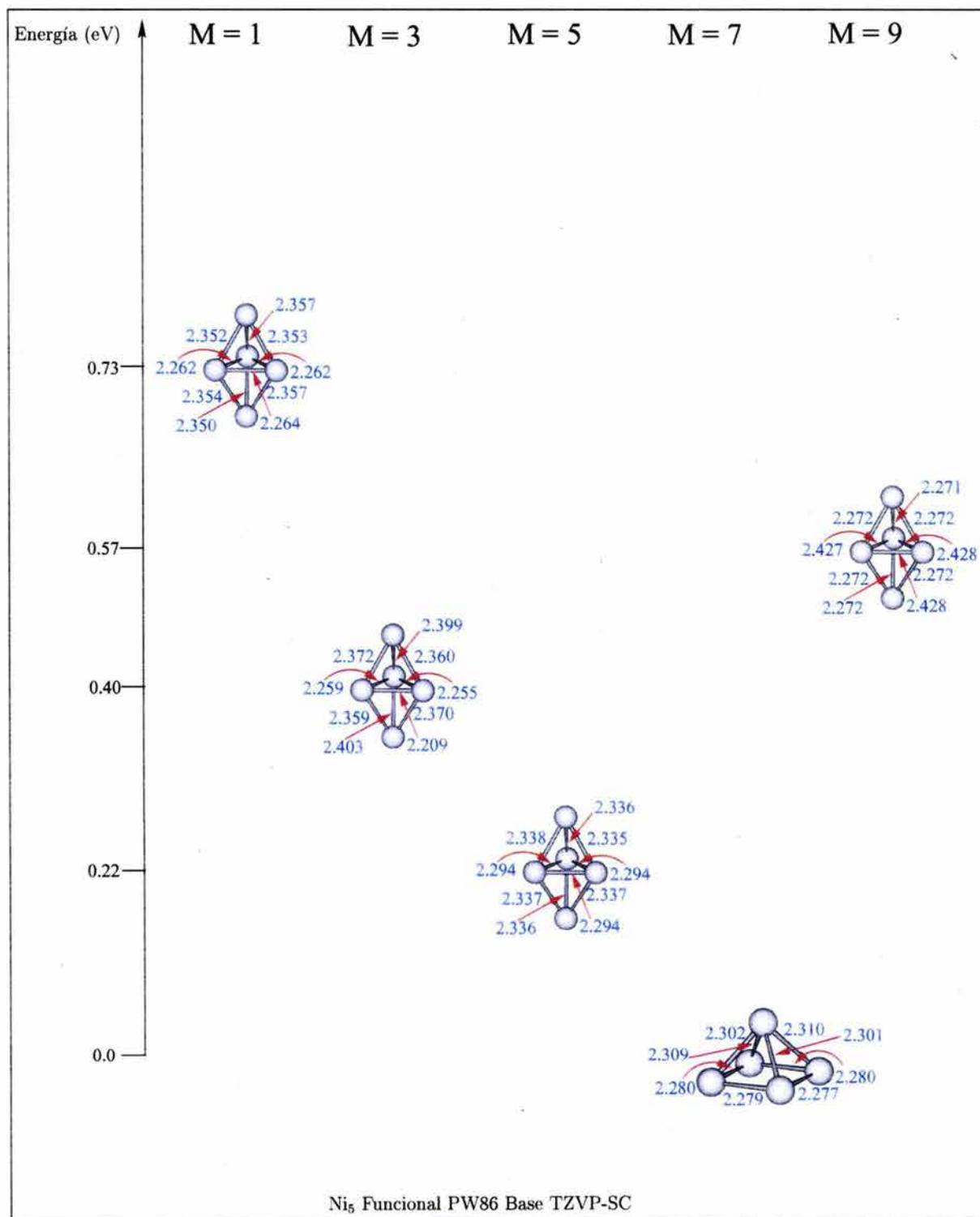


Figura 71: Geometrías del Ni₅ obtenidas con el funcional PW86 y la base TZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

Ni ₅ Funcional VWN, Base DZVP					
Estructura	M=1	M=3	M=5	M=7	M=9
Bipirámide Triangular	-7527.182154	-7527.190227	-7527.202440	-7527.185458	-7527.165675
Piramidal	-7527.167569	-7527.178622	-7527.193357	-7527.194523	-7527.164463
Ni ₅ Funcional VWN, Base DZVP-SC					
Estructura	M=1	M=3	M=5	M=7	M=9
Bipirámide Triangular	-7524.301480	-7524.309917	-7524.320859	-7524.303474	-7524.287453
Piramidal	-7524.285250	-7524.297091	-7524.311817	-7524.314130	-7524.286170
Ni ₅ Funcional VWN, Base TZVP-SC					
Estructura	M=1	M=3	M=5	M=7	M=9
Bipirámide Triangular	-7524.339922	-7524.348303	-7524.358235	-7524.344697	-7524.330124
Piramidal	-7524.323296	-7524.332420	-7524.349295	-7524.354290	-7524.332420
Ni ₅ Funcional PW86, Base DZVP-SC					
Estructura	M=1	M=3	M=5	M=7	M=9
Bipirámide Triangular	-7539.559263	-7539.571393	-7539.579012	-7539.571203	-7539.561185
Piramidal	-7539.541735	-7539.555303	-7539.575703	-7539.584984	-7539.557531
Ni ₅ Funcional PW86, Base DZVP-SC, Cálculos de punto sencillo					
Estructura	M=1	M=3	M=5	M=7	M=9
Lineal	-7539.395442	7539.411000	7539.421354	-7539.457980	7539.420424
Pentámero	-7539.472324	7549.480469	7539.488555	-7539.501331	7539.424727
Ni ₅ Funcional PW86, Base TZVP-SC					
Estructura	M=1	M=3	M=5	M=7	M=9
Bipirámide Triangular	-7539.586907	-7539.598827	-7539.605467	-7539.613706	-7539.592568
Piramidal	-7539.569153	-7539.582564	-7539.602245	-7539.613820	-7539.590226
Ni ₅ Funcional PW86, Base TZVP-SC, Cálculos de punto sencillo					
Estructura	M=1	M=3	M=5	M=7	M=9
Lineal	-7539.417496	-7539.422566	-7539.442129	-7539.479636	-7539.441984
Pentámero	-7539.510690	-7539.518447	-7539.526548	-7539.540378	-7539.472216

Tabla 19: Energías totales en (a.u.) para el Ni₅, obtenidas con distintas bases y funcionales.

En esta investigación se puso especial énfasis en las estructuras de bipirámide triangular y piramidal ya que en el trabajo de Parks *et al.* estas son las que se marcan como las más probables para ser el estado basal del Ni_5 . Esto se hizo tanto para el estado neutro así como para el catión y el anión. También se probaron estructuras lineales, trapezoidales, pentámeros perfectos y distorcionados y pirámides de base rómbica, estas últimas al optimizar formaron estructuras piramidales de base cuadrada. Todas estas estructuras se encontraron más arriba en energía que las estructuras piramidal de base cuadrada y bipirámide triangular. Por lo tanto se descartaron en el proceso de optimización.

En este cúmulo más que en ningún otro de los estudiados se nota la influencia de las bases y los funcionales empleados en el resultado obtenido. El estado basal tiene una multiplicidad de quintuplete formando una bipirámide triangular cuando se emplea el funcional VWN en combinación con las bases DZVP, DZVP-SC y TZVP-SC. Empleando el funcional no local de PW86 el estado basal encontrado para el Ni_5 tiene multiplicidad 7 formando una pirámide de base cuadrada.

El dar una explicación de este comportamiento es algo complicado, Michelini *et al.* encontraron como estado basal una pirámide en multiplicidad 7 seguida de cerca por una bipirámide triangular, resaltando el hecho de la necesidad de un futuro trabajo experimental para identificar el verdadero estado basal del Ni_5 [27] pg. 29. En [35] pg. 469 también exponen la necesidad de evidencia experimental para determinar si ambos isómeros existen. En este trabajo se habla además de la importancia de optimizar estas estructuras sin restricciones de geometría como se hizo en este trabajo de tesis, ya que es de particular importancia para los cúmulos de metales de transición el último orbital molecular ocupado (highest occupied molecular orbital HOMO) debido a que los electrones *d* tienen un espacio de energía muy cerrado y una pequeña distorsión Jahn-Teller puede disminuir la energía.

Las distancias de enlace promedio que se obtuvieron en este trabajo son las siguientes; con el funcional VWN y base DZVP 2.251 Å, con la base DZVP-SC 2.282 Å y con la base TZVP-SC 2.287 Å, con el funcional PW86 y la base DZVP-SC 2.328 Å y 2.291 Å con el funcional PW86 y la base TZVP-SC.

En la mayoría de los trabajos teóricos anteriores se reporta una bipirámide triangular como estado basal para el Ni_5 con distancias de enlace que van de 2.2 Å a 2.38 Å para el anillo triangular y de 2.25 Å a 2.36 Å para los otros enlaces. Los resultados aquí obtenidos coinciden bien con los ya publicados con anterioridad. Solo en [36] y [27] se reporta una pirámide de base cuadrada de multiplicidad 7 como estado basal, lo que también está de acuerdo con lo aquí obtenido, a nivel no local.

En la tabla 20 se presenta una comparación de las optimizaciones realizadas con 2 funcionales no locales diferentes, el BLYP y el PBE. Se optimizaron estructuras de bipirámide triangular en multiplicidad 5 y piramidal en multiplicidad 7.

En todos los casos la estructura piramidal tiene menor energía que la bipirámide triangular. Estos cálculos se realizaron con el fin de encontrar si el utilizar funcionales no locales provocaba que se dieran estos resultados. Se dio este interés ya que la mayor parte de trabajos teóricos la estructura reportada como estado basal es una bipirámide triangular. Esto nos indica que el utilizar funcionales no locales es necesario para estudiar cúmulos de níquel más grandes, ya que si sólo se utilizara el funcional VWN no sería posible encontrar estas estructuras, que también son candidatos a ser el estado basal.

En las figuras 72 a 76 se muestran las diferencias de energía entre el estado basal y los estados excitados calculados para el Ni_5^+ . Además se muestran las distancias de enlace

Estructura	Multiplicidad	Base	Funcional	Energía (a.u.)
Bipirámide	5	DZVP	BLYP	-7540.763650
	5	DZVP-SC	BLYP	-7538.185736
	5	TZVP-SC	BLYP	-7538.212854
Piramidal	7	DZVP	BLYP	-7540.767445
	7	DZVP-SC	BLYP	-7538.190862
	7	TZVP-SC	BLYP	-7538.220473
Bipirámide	5	DZVP	PBE	-7539.114774
	5	DZVP-SC	PBE	-7536.531789
	5	TZVP-SC	PBE	-7536.560244
Piramidal	7	DZVP	PBE	-7539.115836
	7	DZVP-SC	PBE	-7536.534095
	7	TZVP-SC	PBE	-7536.565395

Tabla 20: Comparación de Ni_5 con los funcionales BLYP y PBE de 2 distintas estructuras cercanas en energía.

para las geometrías optimizadas con las bases DZVP, DZVP-SC y TZVP-SC y los funcionales VWN y PW86.

En la tabla 21 se presentan las energías totales de las geometrías optimizadas para los cúmulos de Ni_5^+ en diferentes multiplicidades. Además se presentan resultados de cálculos de puntos sencillos con el funcional PW86 para estructuras lineales y pentámeros.

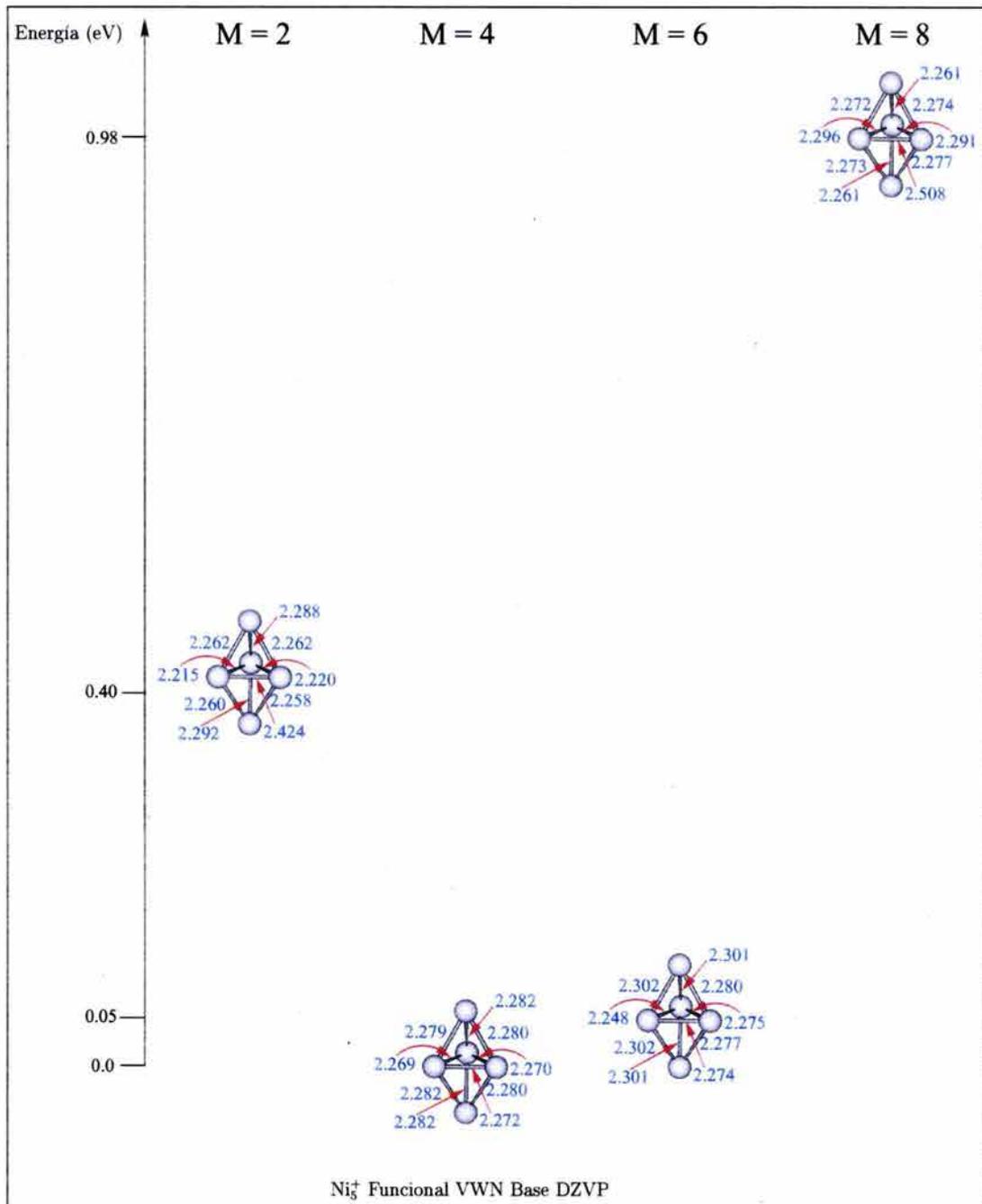


Figura 72: Geometrías del Ni_5^+ obtenidas con el funcional VWN y la base DZVP. Las distancias de enlace se reportan en Å.

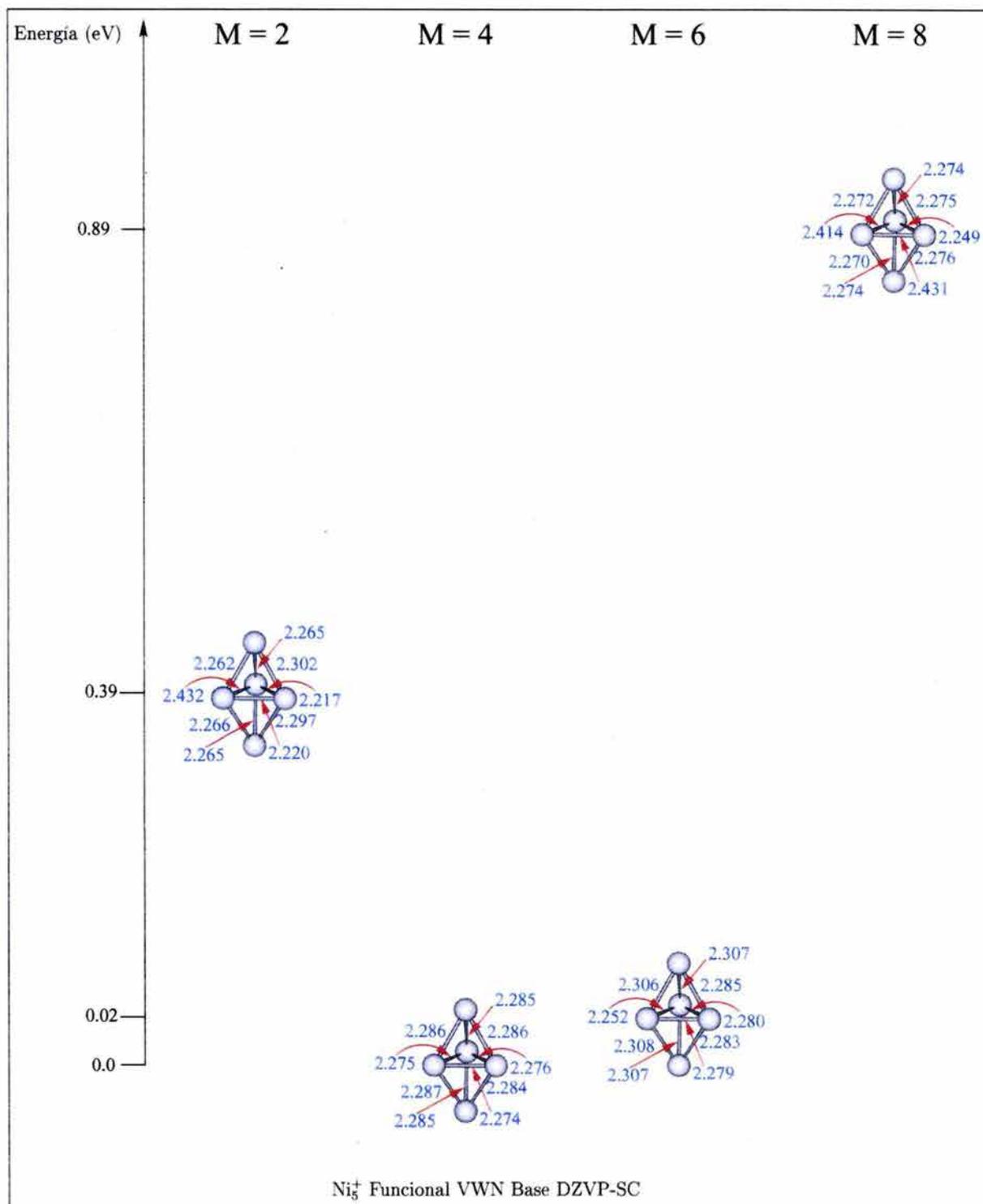


Figura 73: Geometrías del Ni₅⁺ obtenidas con el funcional VWN y la base DZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

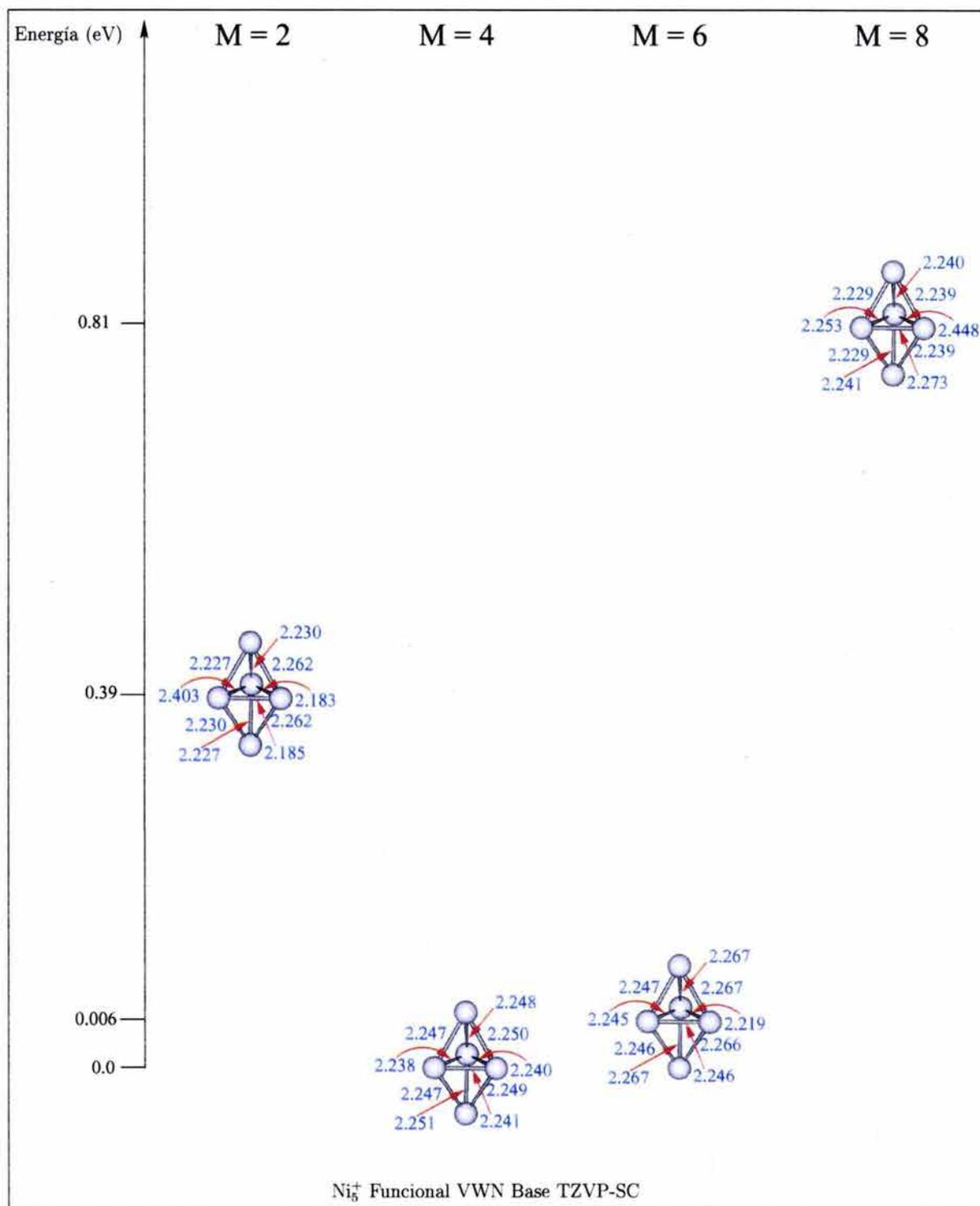


Figura 74: Geometrías del Ni_5^+ obtenidas con el funcional VWN y la base TZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

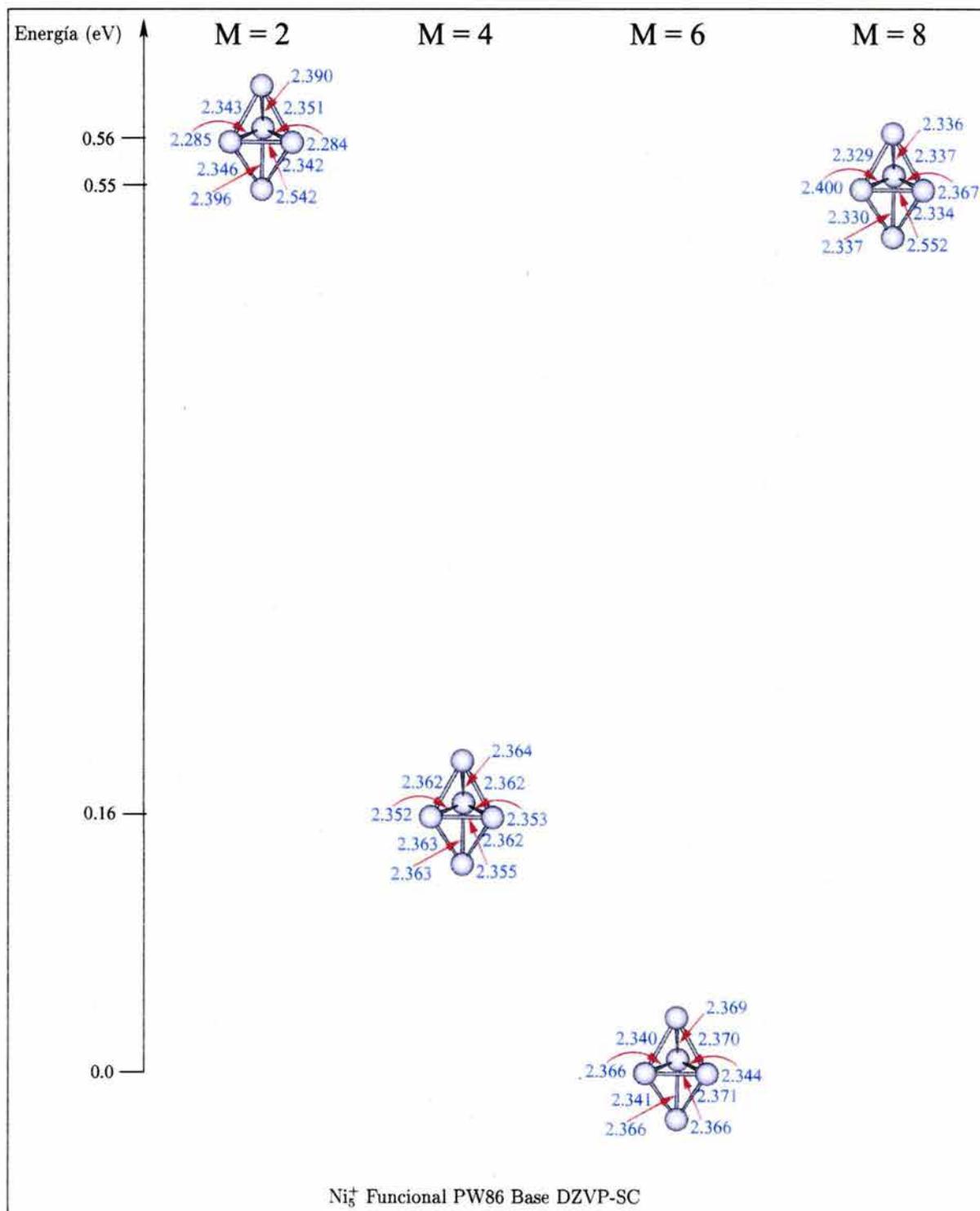


Figura 75: Geometrías del Ni_5^+ obtenidas con el funcional PW86 y la base DZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en \AA .

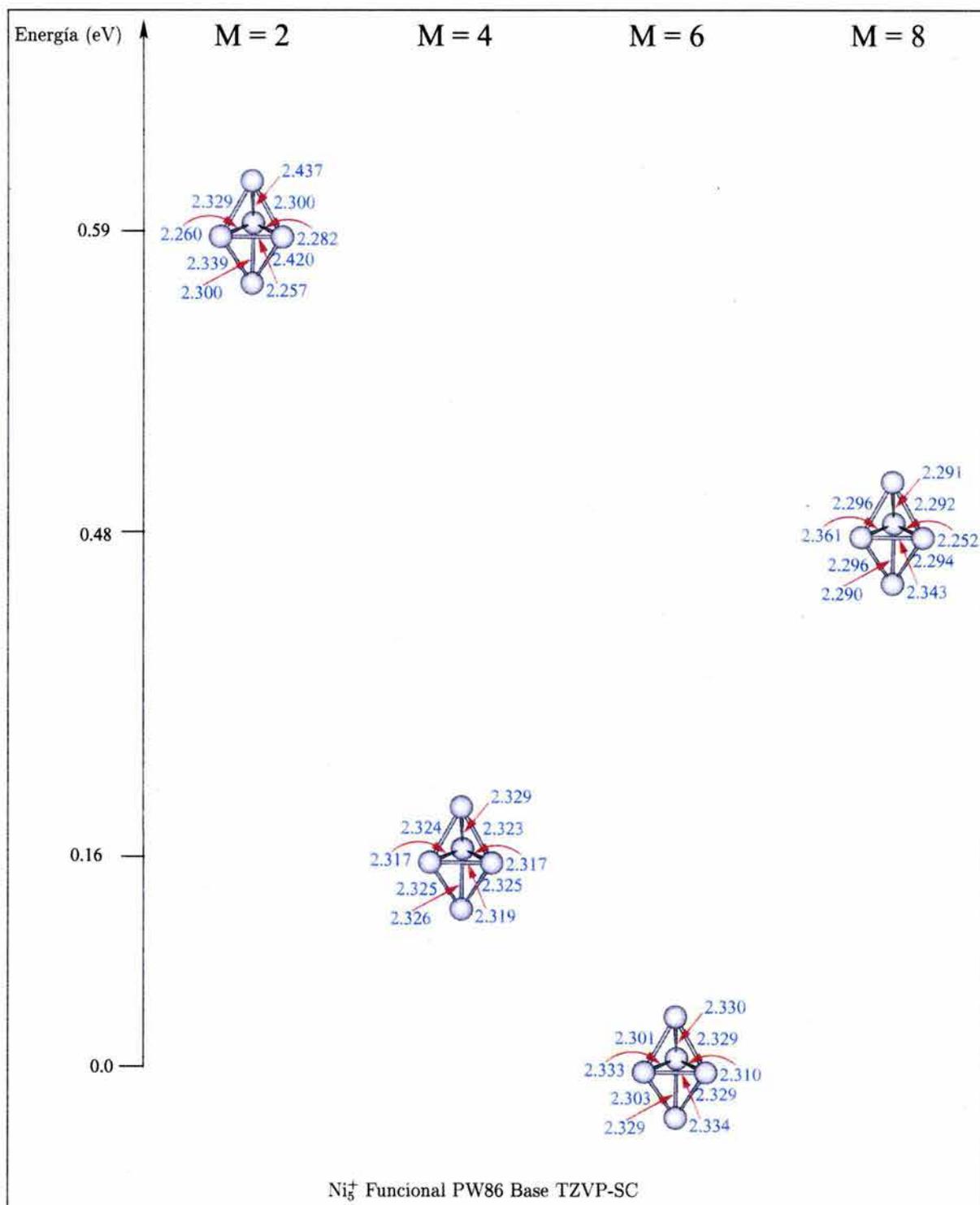


Figura 76: Geometrías del Ni_5^+ obtenidas con el funcional PW86 y la base TZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

Ni ₅ ⁺ Funcional VWN, Base DZVP				
Estructura	M=2	M=4	M=6	M=8
Bipirámide Triangular	-7526.938698	-7526.953243	-7526.951135	-7526.917161
Piramidal	-7526.937291	-7526.946652	-7526.947261	-7526.923038
Ni ₅ ⁺ Funcional VWN, Base DZVP-SC				
Estructura	M=2	M=4	M=6	M=8
Bipirámide Triangular	-7524.056580	-7524.070763	-7524.070011	-7524.037838
Piramidal	-7524.054757	-7524.063999	-7524.066095	-7524.044121
Ni ₅ ⁺ Funcional VWN, Base TZVP-SC				
Estructura	M=2	M=4	M=6	M=8
Bipirámide Triangular	-7524.094101	-7524.108280	-7524.108072	-7524.078437
Piramidal	-7524.093377	-7524.101776	-7524.104348	-7524.085887
Ni ₅ ⁺ Funcional PW86, Base DZVP-SC				
Estructura	M=2	M=4	M=6	M=8
Bipirámide Triangular	-7539.311307	-7539.325999	-7539.332017	-7539.311715
Piramidal	-7539.310204	-7539.323244	-7539.332308	-7539.314248
Ni ₅ ⁺ Funcional PW86, Base DZVP-SC, Cálculos de punto sencillo				
Estructura	M=2	M=4	M=6	M=8
Lineal	-7539.119131	-7539.166445	-7539.165888	-7539.200327
Pentámero	-7539.210161	-7539.215299	-7539.215299	-7539.217738
Ni ₅ ⁺ Funcional PW86, Base TZVP-SC				
Estructura	M=2	M=4	M=6	M=8
Bipirámide Triangular	-7539.336616	-7539.352408	-7539.358541	-7539.340668
Piramidal	-7539.337469	-7539.350208	-7539.359365	-7539.344660
Ni ₅ ⁺ Funcional PW86, Base TZVP-SC, Cálculos de punto sencillo				
Estructura	M=2	M=4	M=6	M=8
Lineal		-7539.181049		-7539.209061
Pentámero	-7539.248030	-7539.253199	-7539.261534	-7539.261504

Tabla 21: Energías totales en (a.u.) para el Ni₅⁺, obtenidas con distintas bases y funcionales.

No existen datos tanto teóricos como experimentales de estructuras para el Ni_5^+ con los cuales comparar los resultados aquí expuestos. Es una contribución de este trabajo el presentar por vez primera una posible estructura para el Ni_5^+ .

El estado basal encontrado para el Ni_5^+ tiene multiplicidad de cuádruplete con el funcional VWN formando una bipirámide triangular utilizando las bases DZVP, DZVP-SC y TZVP-SC. Con el funcional PW86 en combinación con las bases DZVP-SC y TZVP-SC el estado basal tiene una multiplicidad de sextuplete y forma una estructura de bipirámide triangular.

Con el funcional VWN para el Ni_5^+ se puede ver que las estructuras no son tan simétricas como en el caso del Ni_5 . La diferencia de energía entre el estado basal y la multiplicidad 6 es pequeña de 0.05 eV en el caso de la base DZVP, con la base TZVP-SC es de apenas 0.006 eV y aun así existen diferencias entre las geometrías de estas 2 multiplicidades. Cuando el estado basal es la bipirámide resultado de utilizar el funcional VWN la multiplicidad más cerca al estado basal encontrado es la 6 y la más alejada es la 8. Cuando se trabaja con el funcional PW86 la multiplicidad más cercana es la 4 y la más alejada es la 2.

A diferencia del Ni_5 las estructuras son para todos los casos aquí estudiados bipirámides triangulares aunque la multiplicidad no es la misma para el funcional VWN y el funcional PW86. Sin embargo las diferencias de energía en este caso son menores que en el caso del Ni_5 . Es necesaria entonces evidencia experimental que nos demuestre si en realidad existen estos dos isómeros o cual de ellos es el estado basal del Ni_5^+ .

En la tabla 22 se presenta una comparación de las optimizaciones realizadas con 2 funcionales no locales diferentes, el BLYP y el PBE. Se optimizaron estructuras de bipirámide triangular en multiplicidad 4 y piramidal en multiplicidad 6.

Estructura	Multiplicidad	Base	Funcional	Energía (a.u.)
Bipirámide	4	DZVP	BLYP	-7540.526795
	4	DZVP-SC	BLYP	-7537.947927
	4	TZVP-SC	BLYP	-7537.974586
Piramidal	6	DZVP	BLYP	-7540.532065
	6	DZVP-SC	BLYP	-7537.954657
	6	TZVP-SC	BLYP	-7537.982278
Bipirámide	4	DZVP	PBE	-7538.876672
	4	DZVP-SC	PBE	-7536.292649
	4	TZVP-SC	PBE	-7536.320634
Piramidal	6	DZVP	PBE	-7538.878943
	6	DZVP-SC	PBE	-7536.296315
	6	TZVP-SC	PBE	-7536.325067

Tabla 22: Comparación de Ni_5^+ con los funcionales BLYP y PBE de 2 distintas estructuras cercanas en energía.

Como puede apreciarse en la tabla 22 con los funcionales no locales la diferencia de energía entre una estructura y otra es lo suficientemente grande para no descartar a la estructura piramidal como un posible estado basal para el Ni_5^+ . Sin embargo también se optimizaron estructuras en forma piramidal con el funcional PW86 como se puede ver en la tabla 21, que inclusive tienen una energía menor pero, al realizar el análisis de frecuencias estas resultaron ser negativas y por lo tanto, no son mínimos sobre la superficie de energía potencial.

En las figuras 77 a 81 se muestran las diferencias de energía entre el estado basal y los estados excitados calculados para el Ni_5^- . Además se muestran las distancias de enlace para las geometrías optimizadas con las bases DZVP, DZVP-SC y TZVP-SC y los funcionales VWN y PW86. En la tabla 23 se presentan las energías totales de las geometrías optimizadas para los cúmulos de Ni_5^- en diferentes multiplicidades. Además se presentan resultados de cálculos de puntos sencillos con el funcional PW86 para estructuras lineales y pentámeros.

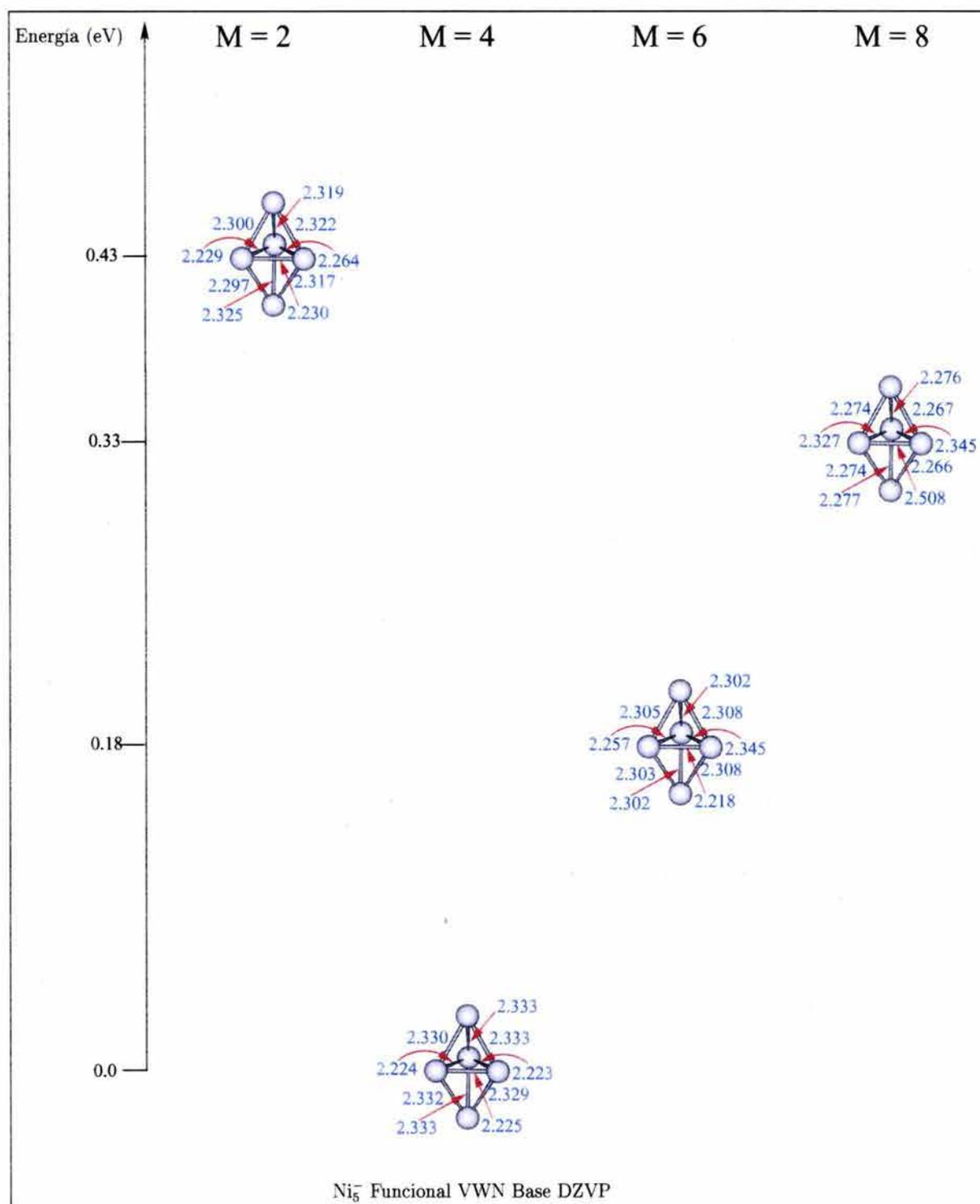


Figura 77: Geometrías del Ni₅⁻ obtenidas con el funcional VWN y la base DZVP. Las distancias de enlace se reportan en Å.

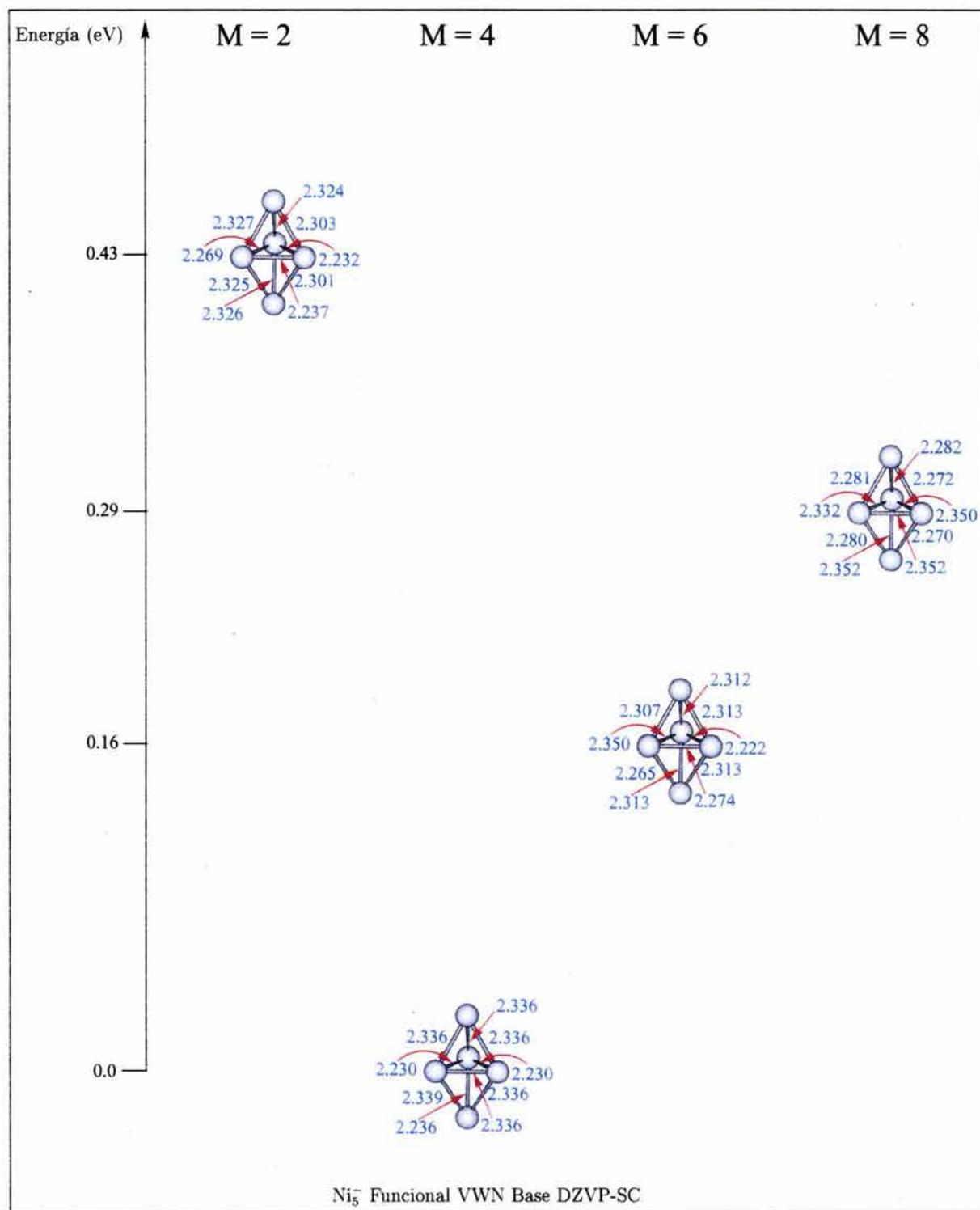


Figura 78: Geometrías del Ni_5^- obtenidas con el funcional VWN y la base DZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en \AA .

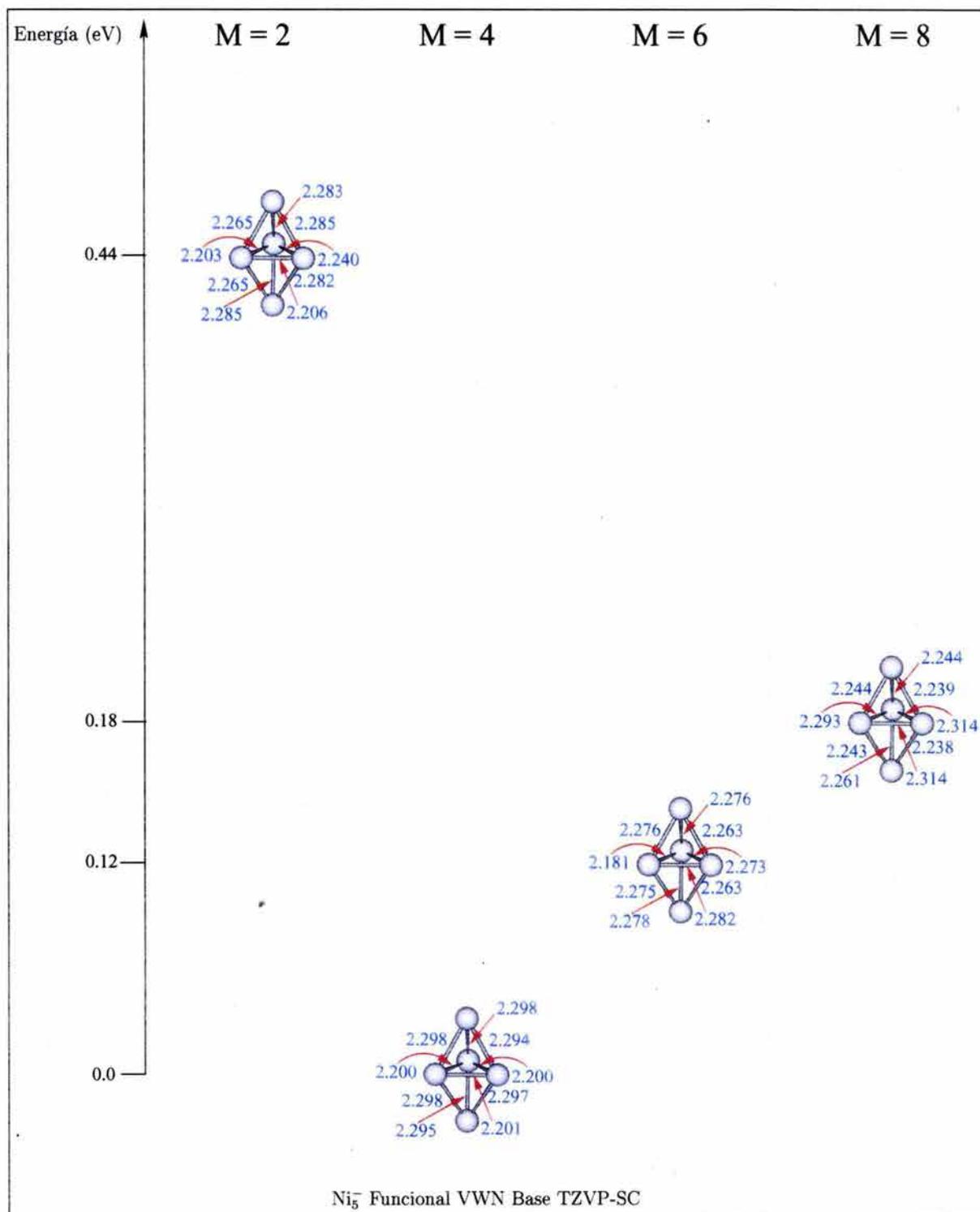


Figura 79: Geometrías del Ni_5^- obtenidas con el funcional VWN y la base TZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

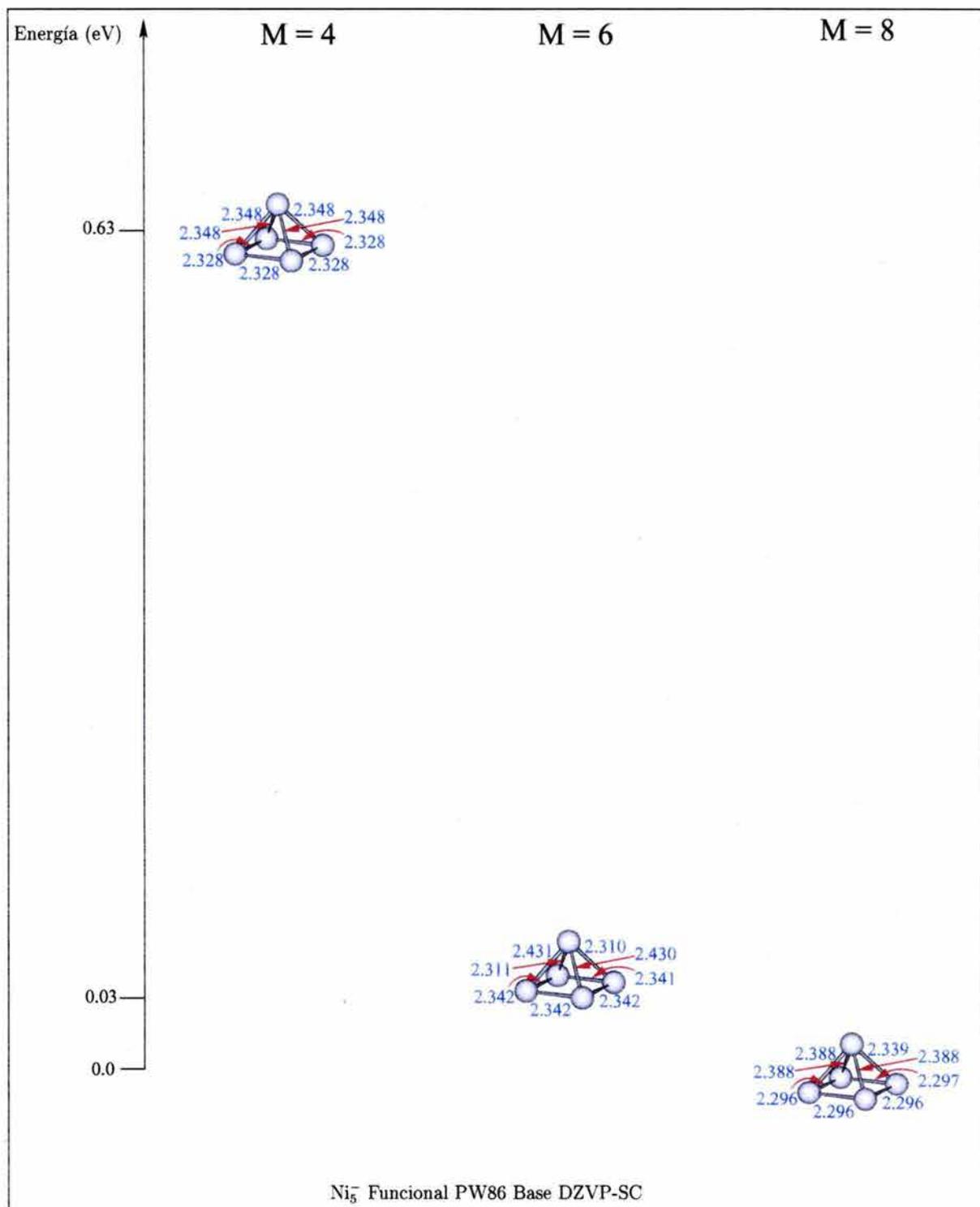


Figura 80: Geometrías del Ni_5^- obtenidas con el funcional PW86 y la base DZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

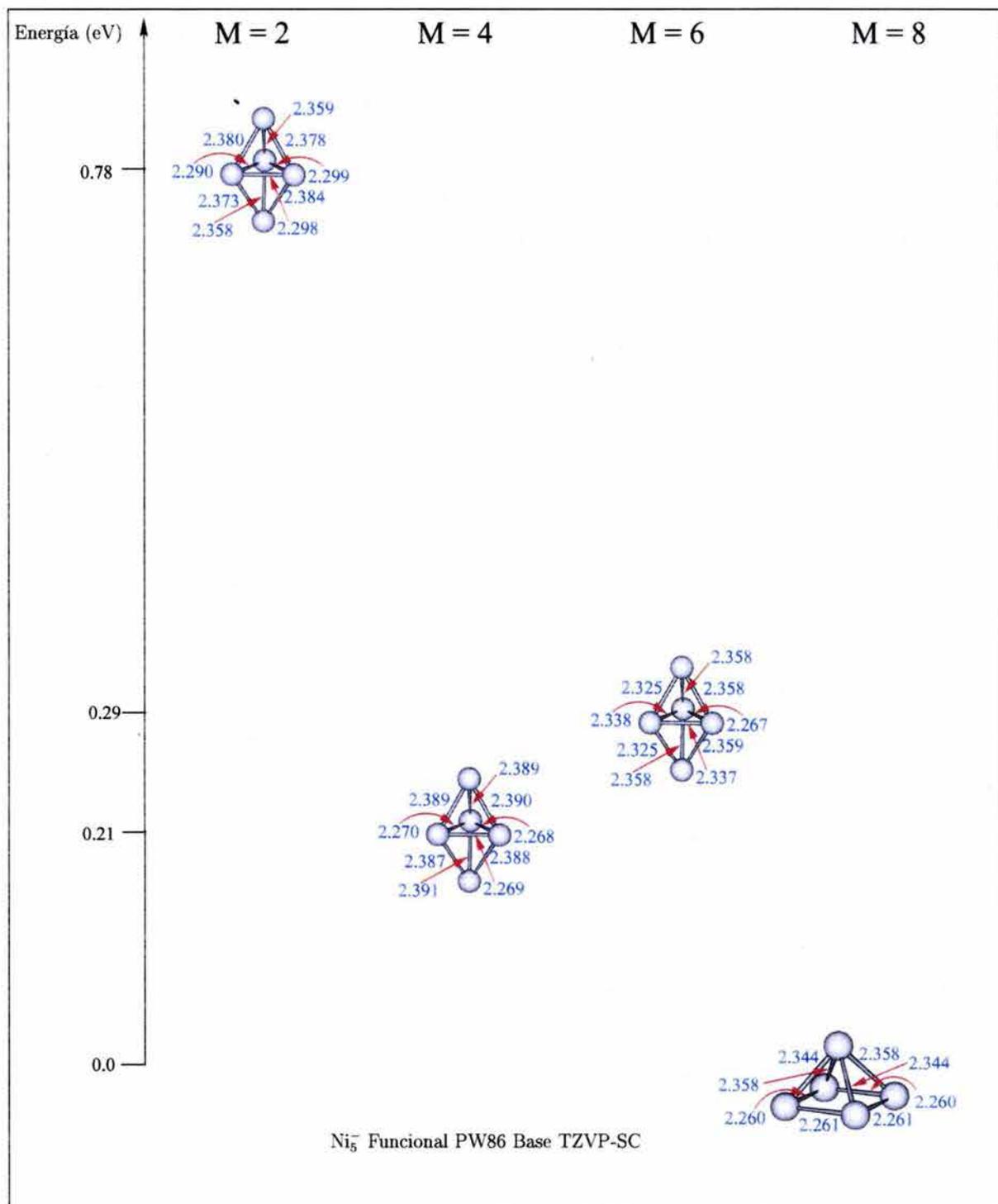


Figura 81: Geometrías del Ni_5^- obtenidas con el funcional PW86 y la base TZVP-SC. Las distancias de enlace se reportan en Å.

Ni ₅ ⁻ Funcional VWN, Base DZVP				
Estructura	M=2	M=4	M=6	M=8
Bipirámide Triangular	-7527.252479	-7527.268091	-7527.261517	-7527.255931
Piramidal	-7527.237374	-7527.248682	-7527.264510	-7527.261683
Ni ₅ ⁻ Funcional VWN, Base DZVP-SC				
Estructura	M=2	M=4	M=6	M=8
Bipirámide Triangular	-7524.371641	-7524.387497	-7524.381404	-7524.376895
Piramidal	-7524.357143	-7524.368225	-7524.384324	-7524.382425
Ni ₅ ⁻ Funcional VWN, Base TZVP-SC				
Estructura	M=2	M=4	M=6	M=8
Bipirámide Triangular	-7524.408806	-7524.424950	-7524.420393	-7524.418522
Piramidal	-7524.397301	-7524.407935	-7524.423921	-7524.424122
Ni ₅ ⁻ Funcional PW86, Base DZVP-SC				
Estructura	M=2	M=4	M=6	M=8
Bipirámide Triangular	-7539.633146	-7539.653669	-7539.649323	-7539.647242
Piramidal		-7539.635061	-7539.657192	-7539.658245
Ni ₅ ⁻ Funcional PW86, Base DZVP-SC, Cálculos de punto sencillo				
Estructura	M=2	M=4	M=6	M=8
Lineal	-7539.527220	-7539.542194	-7539.566690	-7539.545245
Pentámero	-7539.561338	-7539.572739	-7539.584513	-7539.541813
Ni ₅ ⁻ Funcional PW86, Base TZVP-SC				
Estructura	M=2	M=4	M=6	M=8
Bipirámide Triangular	-7539.659349	-7539.680308	-7539.677575	-7539.688367
Piramidal		-7539.664464	-7539.685791	-7539.688464
Ni ₅ ⁻ Funcional PW86, Base TZVP-SC, Cálculos de punto sencillo				
Estructura	M=2	M=4	M=6	M=8
Lineal	-7539.549798	-7539.562567	-7539.584572	-7539.574583
Pentámero	-7539.610604	-7539.611172	-7539.625811	-7539.582828

Tabla 23: Energías totales en (a.u.) para el Ni₅⁻, obtenidas con distintas bases y funcionales.

El estado basal encontrado para el Ni_5^- es la multiplicidad de cuádruplete con el funcional VWN formando una bipirámide triangular utilizando las bases DZVP, DZVP-SC y TZVP-SC. Con el funcional PW86 en combinación con las bases DZVP-SC y TZVP-SC el estado basal tiene multiplicidad 8 y forma una estructura piramidal de base cuadrada. Para el funcional PW86 no fue posible optimizar estructuras en multiplicidad 2 partiendo de una estructura piramidal, no siendo el caso para las estructuras optimizadas a partir de una bipirámide, donde si fue posible optimizar en multiplicidad 2. Es de hacerse notar que comenzando la optimización a partir de una estructura en forma de bipirámide las multiplicidades 2, 4 y 6 se mantienen como bipirámides, pero la multiplicidad 8 se vuelve piramidal, esto con el funcional PW86 con la base TZVP-SC.

En la tabla 24 se presenta una comparación de las optimizaciones realizadas con 2 funcionales no locales diferentes, el BLYP y el PBE. Se optimizaron estructuras de bipirámide triangular en multiplicidad 4 y piramidal en multiplicidad 6.

Topología	Multiplicidad	Base	Funcional	Energía (a.u.)
Bipirámide	4	DZVP	BLYP	-7540.822918
	4	DZVP-SC	BLYP	-7538.246023
	4	TZVP-SC	BLYP	-7538.273577
Piramidal	6	DZVP	BLYP	-7540.825765
	6	DZVP-SC	BLYP	-7538.249543
	6	TZVP-SC	BLYP	-7538.279003
Bipirámide	4	DZVP	PBE	-7539.174038
	4	DZVP-SC	PBE	-7536.592300
	4	TZVP-SC	PBE	-7536.621556
Piramidal	6	DZVP	PBE	-7539.175309
	6	DZVP-SC	PBE	-7536.594123
	6	TZVP-SC	PBE	-7536.625468

Tabla 24: Comparación de Ni_5^- con los funcionales BLYP y PBE con 2 distintas estructuras cercanas en energía.

Existe un trabajo teórico [35] en el que se utilizó el funcional PBE en el cual reportan una estructura piramidal con multiplicidad 8, este resultado concuerda con lo que se obtuvo para el funcional PW86 como se puede apreciar en las figuras 80 y 81.

4.2 Frecuencias vibracionales de los estados basales

En esta sección se presentan las frecuencias vibracionales de los estados basales obtenidas con los distintos funcionales y bases utilizados. En la tabla 25 se reportan los resultados obtenidos con el funcional VWN y en la tabla 26 los obtenidos con el funcional PW86.

Método	Base	Ni ₂	Ni ₃			Ni ₄			Ni ₅		
VWN	DZVP	275.6	226.5	230.8	340.9	158.6	169.4	190.4	135.1	136.1	184.1
						203.6	295.7	351.8	185.7	231.2	251.8
									252.6	292.1	359.3
	DZVP-SC	311.4	232.5	233.3	341.6	157.4	168.7	188.3	135.2	136.2	184.1
						202.1	294.2	350.3	184.9	229.9	250.3
									250.9	291.3	357.8
	TZVP-SC	336.6	250.1	250.8	363.2	162.6	197.4	208.9	141.1	141.6	192.8
						224.4	309.5	366.7	194.5	240.0	261.2
									261.4	302.8	372.8
Expt.		192[5] 330[6] 280±20[9]	200 198 100±5	[6] 300 230±5	405[16] [17]						
Método	Base	Ni ₂ ⁺	Ni ₃ ⁺			Ni ₄ ⁺			Ni ₅ ⁺		
VWN	DZVP	274.6	224.3	233.9	328.1	190.7	192.8	258.6	139.9	141.7	193.9
						260.2	261.4	356.6	209.9	238.2	250.5
									251.3	304.1	353.6
	DZVP-SC	275.2	252.9	294.1	349.8	190.0	192.6	258.1	139.0	140.5	199.5
						259.3	260.5	354.6	202.2	236.6	247.8
									249.0	302.9	351.4
	TZVP-SC	270.2	241.7	254.5	350.3	199.3	199.8	271.3	143.1	145.6	202.8
						271.8	272.5	371.0	212.9	248.2	258.9
									259.5	317.1	366.9
Método	Base	Ni ₂ ⁻	Ni ₃ ⁻			Ni ₄ ⁻			Ni ₅ ⁻		
VWN	DZVP	279.6	39.0	194.8	335.7	135.8	183.6	204.8	134.2	135.8	169.5
						220.0	229.1	332.3	171.8	218.3	248.3
									248.6	271.5	354.8
	DZVP-SC	259.4	190.8	211.2	297.3	135.7	183.7	203.8	132.4	134.1	169.4
						216.8	226.7	330.9	172.1	217.0	245.6
									247.2	269.0	352.5
	TZVP-SC	237.5	205.9	215.4	317.3	136.0	185.7	211.8	139.7	141.2	179.4
						235.3	240.7	347.0	180.8	227.5	258.2
									258.5	281.2	367.5
Expt.		210±20[9]									

Tabla 25: Frecuencias armónicas (en cm^{-1}) para los estados basales de Ni_n , Ni_n^+ , Ni_n^- ($n=2-5$) obtenidos con el funcional local VWN y las bases DZVP, DZVP-SC y TZVP-SC.

Método	Base	Ni ₂	Ni ₃			Ni ₄			Ni ₅		
PW86	DZVP-SC	277.7	143.7	219.7	304.3	155.2	179.9	181.0	70.1	165.8	171.8
						184.4	258.8	318.7	172.8	201.6	242.5
	TZVP-SC	303.9	106.2	228.1	322.9	156.8	178.9	183.0	73.5	164.2	177.0
						189.3	268.7	329.9	181.6	200.5	246.6
									262.0	265.4	303.2
Expt.		192[5] 330[6] 280±20[9]	200		[6]						
			198	300	405[16]						
			100±5	230±5	[17]						
Método	Base	Ni ₂ ⁺	Ni ₃ ⁺			Ni ₄ ⁺			Ni ₅ ⁺		
PW86	DZVP-SC	253.6	203.7	209.9	290.7	171.7	172.8	233.5	121.8	135.4	176.1
						234.0	235.5	319.6	185.2	195.6	215.5
	TZVP-SC	266.4	212.7	219.0	303.5	176.8	177.7	241.4	129.9	138.0	180.5
						242.4	242.5	329.6	192.1	202.0	220.5
									224.2	270.0	310.2
Método	Base	Ni ₂ ⁻	Ni ₃ ⁻			Ni ₄ ⁻			Ni ₅ ⁻		
PW86	DZVP-SC	262.9	47.2	173.5	284.6	142.6	188.4	191.1	64.5	138.9	177.3
						211.2	213.5	305.6	177.8	203.4	246.1
	TZVP-SC	260.1	52.3	179.6	308.7	143.2	192.7	193.2	67.3	139.2	174.3
						219.6	221.5	315.7	181.7	206.6	255.3
									260.6	264.0	289.0
Expt.		210 ± 20 [9]									

Tabla 26: Frecuencias armónicas (en cm⁻¹) para los estados basales de Ni_n, Ni_n⁺, Ni_n⁻ (n=2-5) obtenidos con el funcional no local PW86 y las bases DZVP, DZVP-SC y TZVP-SC.

Todas las frecuencias de los estados basales son positivas y por lo tanto los isómeros que resultaron más estables son mínimos sobre la superficie de energía potencial.

Desafortunadamente solo para Ni₂, Ni₂⁻ y Ni₃ existen datos experimentales de frecuencias y estos muestran discrepancias entre si. Esto debido probablemente a que los métodos de obtención fueron distintos. Por ejemplo en [5], [6] y [16] se realizaron los experimentos en matrices de Argón, en [9] se utilizó espectroscopia electrónica y una mezcla de Argón y Helio como gas transportador en una corriente de iones y en [17] se reportó el primer espectro de Ni₃ hecho en fase gas con excitación láser inducida.

Para Ni_2 los resultados obtenidos son aceptables y concuerdan bien sobre todo con lo publicado por Ho *et al.* [9] ya que varios resultados aquí obtenidos caen dentro del error experimental. Para el Ni_2^- el valor obtenido con el funcional VWN y la base TZVP-SC ésta muy cercano al valor experimental.

En la tabla 27 se presentan los resultados de trabajos teóricos publicados con anterioridad a este.

Referencia	Ni_2	Ni_3			Ni_4			Ni_5		
[26]	353									
[27]	325	229	359		31	146	182	62	154	164
					272	322		184	184	222
								250	300	300
[28]	354	228	230	352	116	138	139	126	127	174
					180	272	324	175	198	238
								238	287	360
[29]	365	120	249	352						
[32]		142	356	142						

Tabla 27: Frecuencias armónicas (en cm^{-1}) del Ni_n ($n=2-5$) reportadas en trabajos teóricos anteriores a este.

En lo que respecta a las frecuencias obtenidas con respecto a trabajos teóricos anteriores, para el Ni_2 los valores aquí encontrados se acercan más a los valores publicados experimentalmente.

Este trabajo contribuye además presentando resultados de frecuencias para cationes y aniones las cuales no se presentaron en trabajos teóricos anteriores.

4.3 Potencial de ionización, Afinidad electrónica y Energía de disociación

En la tabla 28 se presentan los resultados de potencial de ionización (IP) adiabático encontrados en ésta investigación, usando aproximaciones locales y de gradiente corregido con diferentes bases. También se reportan los valores experimentales para comparación. Estos valores de IP se reportan en eV y se reportan en forma gráfica en las figuras 82 y 83.

Los valores de potencial de ionización fueron calculados de la siguiente manera:

$$IP = E_n^+ - E_n$$

donde:

IP es el potencial de ionización;

E_n^+ es la energía total del cúmulo cargado positivamente;

E_n es la energía total del cúmulo neutro.

Método	Bases	Ni	Ni ₂	Ni ₃	Ni ₄	Ni ₅
VWN	DZVP	8.45	8.18	6.93	6.11	6.78
	DZVP-SC	8.46	8.15	6.89	6.14	6.80
	TZVP-SC	8.38	8.19	6.93	6.14	6.80
PW86	DZVP-SC	8.63	7.90	6.61	6.28	6.88
	TZVP-SC	8.55	7.91	6.61	6.28	6.92
Exp.		7.633	6.42-11.16	6.09±0.02	5.66±0.02	6.17±0.02

Tabla 28: Potenciales de Ionización Adiabáticos. Valores en (eV).

Los valores calculados tienen una diferencia de energía menor a 1 eV con respecto al valor experimental. Esta diferencia de energía es la que se esperaba obtener con el método que empleamos ya que es la misma que se observó en otros trabajos teóricos con DFT de cúmulos de metales de transición como cobre y vanadio realizados [55,56] por este mismo grupo de investigación.

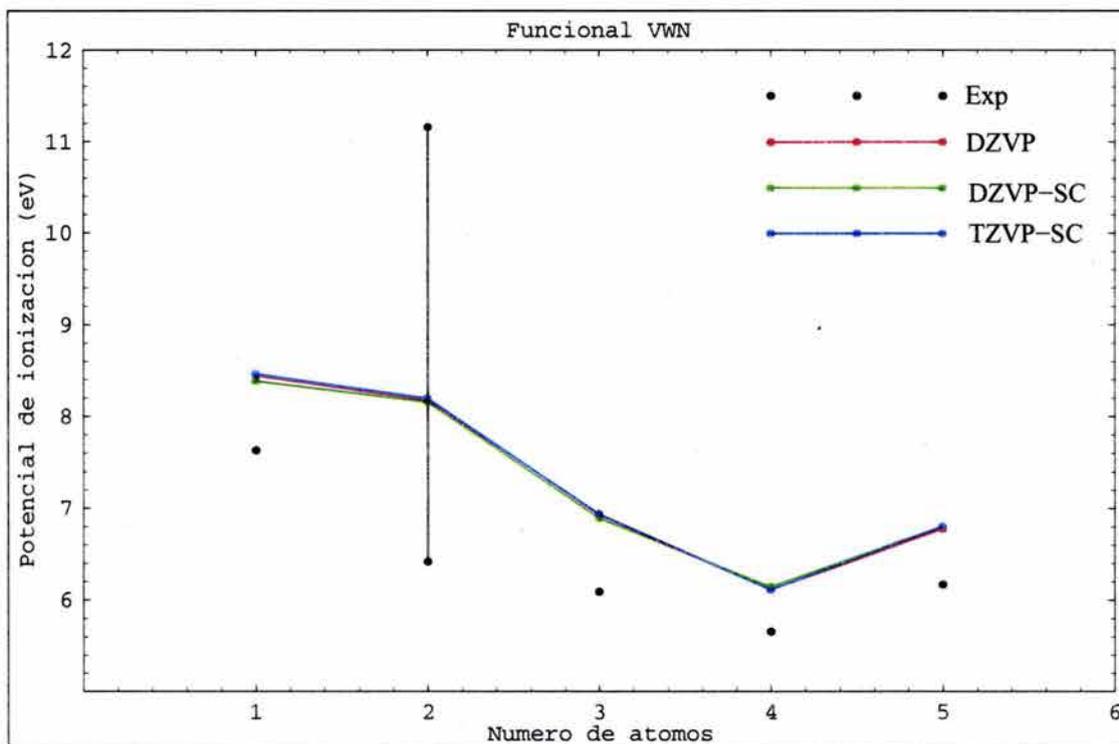


Figura 82: Potenciales de Ionización Adiabáticos obtenidos con el funcional VWN.

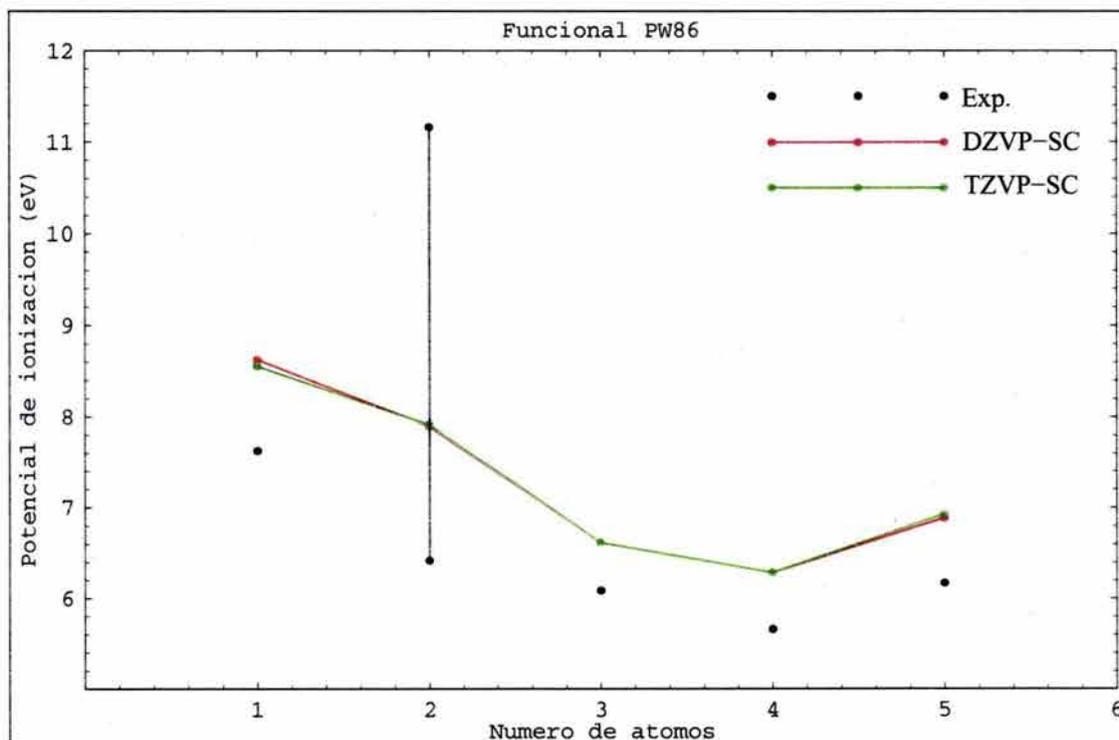


Figura 83: Potenciales de Ionización Adiabáticos obtenidos con el funcional PW86.

Los resultados tanto para potencial de ionización así como para la afinidad electrónica son valores adiabáticos ya que se calcularon con las geometrías optimizadas tanto para los cationes como para los aniones y no con la misma geometría del cúmulo neutro encontrado como estado basal. También se calcularon valores de potencial de ionización y afinidad electrónica verticales pero estos tenían una diferencia mínima respecto a los adiabáticos por lo que no se reportaron.

Se puede observar en las figuras 82 y 83 que los valores calculados reproducen la tendencia de los valores experimentales tanto con el funcional VWN como con el funcional PW86. Puede apreciarse también que las diferencias entre un funcional y otro son mínimas por lo que las líneas se ven sobrepuestas. Los resultados aquí obtenidos no varían en más de 0.2 eV con los valores teóricos ya publicados con anterioridad.

En la tabla 29 se presentan los resultados obtenidos de afinidad electrónica adiabática (AE). Estos valores de AE se presentan en forma gráfica en las figuras 84 y 85.

Los valores de afinidad electrónica fueron calculados de la siguiente manera:

$$AE = E_n - E_n^-$$

donde:

AE es la afinidad electrónica;

E_n es la energía total del cúmulo neutro;

E_n^- es la energía total del cúmulo cargado negativamente.

Método	Bases	Ni	Ni ₂	Ni ₃	Ni ₄	Ni ₅
VWN	DZVP	1.34	0.99	1.02	1.58	1.79
	DZVP-SC	1.37	1.01	1.10	1.62	1.81
	TZVP-SC	1.36	1.00	1.11	1.63	1.81
PW86	DZVP-SC	1.52	1.31	1.63	1.79	1.99
	TZVP-SC	1.52	1.3	1.7	1.8	2.03
Exp.			0.926±0.01[9]	1.41±0.05[19]	1.52[20]	
		1.16± 0.06[13]	0.85±0.10[13]	1.44±0.06[13]	1.50±0.06[13]	1.57±0.06[13]

Tabla 29: Afinidades Electrónicas Adiabáticas. Valores en (eV).

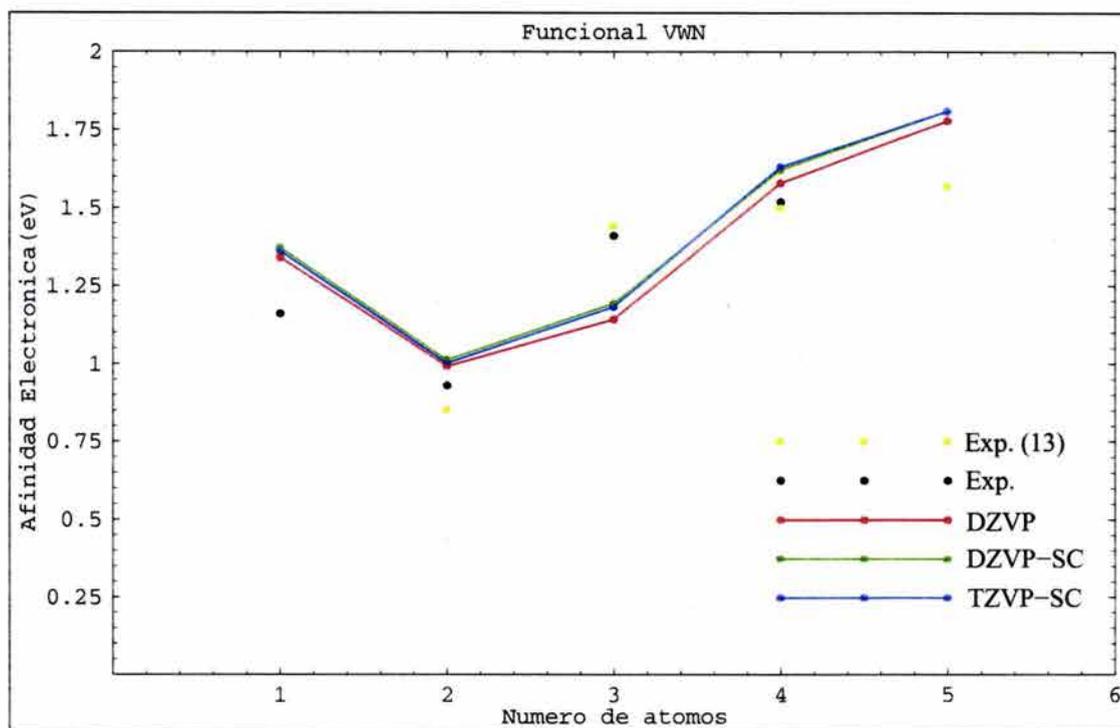


Figura 84: Afinidades Electrónicas Adiabáticas obtenidos con el funcional VWN.

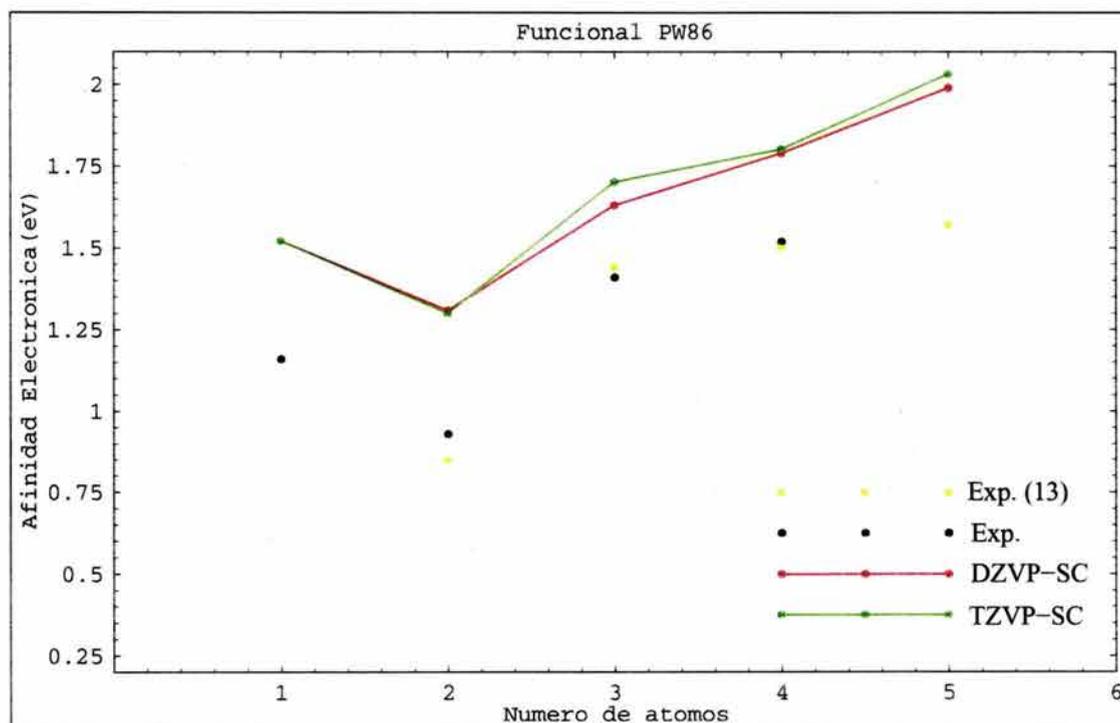


Figura 85: Afinidades Electrónicas Adiabáticas obtenidos con el funcional PW86.

De la tabla 29 se puede apreciar que los resultados no varían en más de 0.5 eV o menos con respecto a los valores experimentales. Esta misma tendencia se observa en un trabajo teórico anterior [55] donde ocurre este mismo comportamiento para la afinidad electrónica de cúmulos de cobre. Además se nota que los valores obtenidos en este trabajo concuerdan con los resultados experimentales de Liu *et al.* [13].

En las figuras 84 y 85 se puede apreciar como los resultados aquí obtenidos reproducen la tendencia de los valores experimentales. Esto se aprecia mejor con los resultados obtenidos con el funcional VWN. Con el funcional PW86 se ve una discrepancia un poco mayor con los valores experimentales y se nota que la base DZVP-SC es la que da mejores resultados.

Para la afinidad electrónica solo existen los valores teóricos reportados por Castro *et al.* [29]. Comparando los resultados obtenidos en este trabajo con los de Castro para el Ni₂ y Ni₃ notamos que los valores de este trabajo se acercan más al valor experimental.

En la tabla 30 se presentan los resultados obtenidos para las energías de disociación por átomo en eV y los valores experimentales para comparación.

Los valores de energía de disociación por átomo fueron calculados de la siguiente manera:

$$D_0 = -(E_n - nE_0)/n$$

donde:

D_0 es la energía de disociación por átomo;

E_n es la energía total del cúmulo neutro;

E_0 es la energía total del estado basal del átomo;

n es el número de átomos del cúmulo.

Desafortunadamente no existen valores experimentales de D_0 para cúmulos más grandes

Método	Bases	Ni ₂	Ni ₃	Ni ₄	Ni ₅
VWN	DZVP	1.60	2.18	2.59	2.90
	DZVP-SC	1.62	2.19	2.62	2.94
	TZVP-SC	1.67	2.28	2.70	3.02
PW86	DZVP-SC	1.28	1.61	1.96	2.20
	TZVP-SC	1.32	1.66	2.01	2.27
		2.068±0.010[10]			
		2.042±0.002[11]			

Tabla 30: Energías de Disociación por átomo. Valores en (eV).

que el Ni₂. Se puede apreciar en la tabla 30 que los valores obtenidos con el funcional local se acercan más a los valores experimentales que los valores obtenidos con el funcional PW86. Los valores no se alejan en más de 0.5 eV con el funcional de VWN de los resultados experimentales. Puede apreciarse además que los valores de energías de disociación por átomo aumentan al aumentar el tamaño del sistema.

Los resultados de trabajos teóricos anteriores son similares a los encontrados en este trabajo pues para Ni₂ también están alrededor de 0.5 eV del valor experimental. Para los otros cúmulos los resultados son también muy parecidos.

5 Conclusiones

En este estudio fueron investigados con la teoría de funcionales de la densidad de manera sistemática cúmulos de níquel hasta cinco átomos. Se consideraron sistemas neutros así como sistemas catiónicos y aniónicos empleando diferentes bases y funcionales. Las bases empleadas fueron optimizadas con funcionales locales y no locales.

Todos los cúmulos estudiados en esta tesis se optimizaron sin alguna restricción de simetría considerando diferentes estructuras iniciales y multiplicidades de espín. De los resultados obtenidos es posible concluir que el estudio que se llevó a cabo reproduce bien los valores experimentales como; distancias de enlace, energía de disociación, potencial de ionización, afinidad electrónica y frecuencias vibracionales.

Un objetivo principal de esta tesis fue investigar el efecto de diferentes bases y funcionales para el estudio de las propiedades citadas anteriormente. En este punto en particular para los parámetros geométricos el mejor resultado obtenido para Ni_2 , el único sistema para el cual el enlace experimental está disponible se obtuvo con las bases DZVP y los funcionales VWN y PW86. También existe concordancia entre el valor experimental y el valor calculado de enlace usando las bases TZVP-SC (éstas son las bases optimizadas con funcional PW86) en combinación con los funcionales no locales PW86, PBE y BLYP esto demuestra que una vez que las bases son optimizadas con un funcional no local ellas son transferibles también a otros funcionales no locales.

En este trabajo se demostró también que las aproximaciones no locales son muy importantes para obtener la correcta determinación del estado basal de cúmulos de níquel.

Se presenta además la primera investigación teórica para la determinación del estado basal del Ni_5^+ . Se requieren experimentos para confirmar los resultados obtenidos para

este cúmulo.

En esta tesis se demostro también que la base DZVP-SC y TZVP-SC (bases optimizadas a nivel no local) reproducen bien las frecuencias experimentales. En particular para el sistema anionico Ni_2^- la mejor frecuencia se obtiene con las bases TZVP-SC y el funcional VWN. Por lo tanto para sistemas aniónicos más grandes que el dímero esta combinación de base y funcional es la más adecuada.

En este trabajo se reportan valores calculados de potenciales de ionización y afinidad electrónica que reproducen bien el comportamiento de valores experimentales. Para una estimación cualitativa de potencial de ionización y afinidad electrónica el funcional VWN resulta ser bastante bueno para todos los cúmulos.

Acerca de parámetros energéticos como energía de disociación en esta tesis se demostró que es necesario utilizar funcionales no locales en combinación con las bases optimizadas a nivel no local.

Tomando como base la investigación bibliografica realizada en este trabajo, se puede afirmar que es de los más amplios comparado con otros trabajos teóricos realizados anteriormente. Los trabajos teóricos anteriores por lo general se limitan al estudio de tan solo los cúmulos neutros. En este trabajo se estudiaron también los cúmulos cargados positivamente y negativamente. Aquí además se presentaron todas las energías correspondientes a las posibles configuraciones de spín donde fue posible realizar los cálculos.

La información estructural obtenida en este trabajo puede servir como punto de partida para calcular otras propiedades de estos sistemas como por ejemplo momentos magnéticos o polarizabilidades, con el fin de tener una mejor caracterización de estos cúmulos.

También, considerando el hecho que la metodología aquí empleada reproduce bien los datos experimentales con tiempos de cálculo más cortos con respecto a otras metodologías. Sería conveniente usarla para extender el estudio a cúmulos de níquel más grandes, considerando el hecho de que el código deMon utilizado en esta tesis está paralelizado.

Bibliografía

- [1] M.D. Morse, Chem. Rev. **86**, 1049 (1986).
- [2] J.A. Alonso, Chem. Rev. **100**, 637 (2000).
- [3] Moore, C. E. *Atomic Energy Levels*. United States Department of Commerce National Bureau of Standards, (1971).
- [4] R.R. Corderman, P.C. Engelking, W.C. Lineberger, J. Chem. Phys. **70**, 4474 (1979).
- [5] T.C. DeVore, A. Ewing, H.F. Franzen, V. Calder, Chem. Phys. Lett. **35**, 78 (1975).
- [6] M. Moskovist, J.E. Hulse, J. Chem. Phys. **66**, 3988 (1977).
- [7] F. Ahmed, E.R. Nixon, J. Chem. Phys. **71**, 3547 (1979).
- [8] M. Rasanen, L.A. Heimbrook, V.E. Bondybey, J. Mol. Struct. **157**, 129 (1987).
- [9] J. Ho, M.L. Polak, K.M. Ervin, W.C. Lineberger, J. Chem. Phys. **99**, 8542 (1993).
- [10] M.D. Morse, G.P. Hansen, P.R.R. Langridge-Smith, L.S. Zheng, M.E. Geusic, M.L. Michalopoulos, R. E. Smalley, J. Chem. Phys. **80**, 5400 (1984).
- [11] J.C. Pinegar, J.D. Langenberg, C.A. Arrington, E. M. Spain, M.D. Morse, J. Chem. Phys. **102**, 666 (1995).
- [12] E.A. Rohlfing, D.M. Cox, A. Kaldor, J.Phys. Chem. **88**, 4497 (1984).
- [13] S. Liu, H. Zhai, L. Wang, J. Chem. Phys. **117**, 9758 (2002).
- [14] E.K. Parks, L. Zhu, J. Ho, S.J. Riley, J. Chem. Phys. **100**, 7206 (1994).
- [15] M. Moskovist, D.P. DiLella, J. Chem. Phys. **72**, 2267 (1980).
- [16] E.M. Nour, C. Alfaro-Franco, K.A. Gingerich, J. Laane, J. Chem. Phys. **86**, 4779 (1987).

- [17] J.R. Woodward, S.H. Cobb, J.L. Gole, *J.Phys. Chem.* **92**, 1404 (1988).
- [18] M.B. Knickelbein, S. Yang, S.J. Riley, *J. Chem. Phys.* **93**, 94 (1990).
- [19] K.M. Ervin, J. Ho, W.C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **89**, 4514 (1988).
- [20] G. Ganteför, W. Eberhardt, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4975 (1996).
- [21] C. Luo, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **8**, 95 (2000).
- [22] B.V. Reddy, S.K. Nayak, S.N. Khanna, B.K. Rao, P. Jena, *J. Phys. Chem. A* **102**, 1748 (1998).
- [23] S.K. Nayak, S.N. Khanna, B.K. Rao, P. Jena, *J. Phys. Chem. A* **101**, 1072 (1997).
- [24] C. Luo, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **10**, 13 (2002).
- [25] M. Calleja, C. Rey, M.M.G. Alemany, L.J. Gallego, P. Ordejon, D. Sanchez-Portal, E. Artacho, J.M. Soler, *Phys. Rev. B* **60**, 2020 (1999).
- [26] M.C. Michelini, R.P. Diez, A.H. Jubert, *Int. J. Quantum Chem.* **70**, 693 (1998).
- [27] M.C. Michelini, R.P. Diez, A.H. Jubert, *Int. J. Quantum Chem.* **85**, 22 (2001).
- [28] M. Castro, C. Jamorski, D.R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.* **271**, 133 (1997).
- [29] M. Castro, G.A. Cisneros, D.R. Salahub, *Int. J. Quantum Chem.* **75**, 847 (1999).
- [30] S.E. Weber, P. Jena, *Chem. Phys. Lett.* **281**, 401 (1997).
- [31] F.A. Reuse, S.N. Khanna, *Chem. Phys. Lett.* **234**, 77 (1995).
- [32] A. Bérces, *Spectr. Act. Part A* **53**, 1257 (1997).
- [33] E. Vitala, H. Hakkinen, M. Manninen, J. Timonen, *Phys. Rev. B* **61**, 8851 (2000).
- [34] H.M. Duan, X.G. Gong, Q.Q. Zheng, H.Q. Lin, *J. Appl. Phys.* **89**, 7308 (2001).

- [35] S.N. Khanna, P. Jena, *Chem. Phys. Lett.* **336**, 467 (2001).
- [36] G.L. Estiu, M.C. Zerner, *J. Phys. Chem.* **100**, 16874 (1996).
- [37] M.A. Nygren, P.E.M. Siegbahn, U. Wahlgren, H. Akeby, *J. Phys. Chem.* **96**, 3633 (1992).
- [38] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [39] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [40] Perdew, J.P. Chevary, J.A. Vosko, S.H. Jackson, K.A. Pederson, M.R. Singh, D.J. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [41] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [42] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- [43] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* **34**, 7406E (1986).
- [44] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [45] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [46] Ira N. Levine *Quantum Chemistry* Prentice Hall, Upper Saddle River New Jersey (2000).
- [47] Cruz, Chamizo, Garritz *Estructura Atómica* Addison Wesley, México (2002).
- [48] R.G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989
- [49] A.M. Köster, R. Flores-Moreno, G. Geudtner, A. Goursot, T. Heine, A. Vela, D.R. Salahub, J.U. Reveles, deMon 2003, NRC, CANADA, 2003
- [50] M. Krack, A.M. Köster, *J. Chem. Phys.* **108**, 3226 (1988).

- [51] B.I. Dunlap, J.W.D. Connolly, J.R. Sabin, *J. Chem. Phys.* **71**, 4993 (1979).
- [52] W. Mintmire, B.I. Dunlap, *Phys. Rev. A* **25**, 88 (1982).
- [53] J.U. Reveles, A.M. Köster, *J. Comp. Chem.* en prensa
- [54] M. Scheer, C.A. Brodie, R.C. Bilodeau, H.K. Haugen, *Phys. Rev. A* **58** , 2051 (1998).
- [55] P. Calaminici, A.M. Köster, N. Russo, D.R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **105**, 9546 (1996).
- [56] P. Calaminici, A.M. Köster, P.N. Roy, N. Russo, D.R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **114**, 4036 (2001).
- [57] K. Jug, B. Zimmermann, P. Calaminici, A.M. Köster, *J. Chem. Phys.* **116**, 4497 (2002).