



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

Cúmulos Magnéticos de Átomos de
Vanadio: V_n ($n = 2,3,4$). Un Estudio Teórico: TFD

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U Í M I C O

P R E S E N T A

JARED ISRAEL BOBADILLA MONTOYA



México, D.F

2008.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado

Presidente: TORVALD GERMUND AXEL HOJER FRANZEN

Vocal: FRANCISCO MIGUEL CASTRO MARTÍNEZ

Secretario: FERNANDO COLMENARES LANDIN

1^{er} Suplente: JORGE MORGADO MORENO

2^{do} Suplente: GUSTAVO TAVIZON ALVARADO

Sitio donde desarrollo la tesis:

Laboratorio 208, Departamento de Física y Química Teórica
Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México

ASESOR: Dr. Francisco Miguel Castro Martínez

SUSTENTANTE: Jared Israel Bobadilla Montoya

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme recibido con los brazos abiertos y por haberme permitido aprender a desarrollarme intelectualmente durante todos estos años.

Al Dr. Francisco Miguel Castro Martínez por darme la oportunidad de trabajar con él en este proyecto y sobre todo por el apoyo y paciencia que me ha brindado desde que nos conocimos.

Al Dr. Gustavo Tavizón Alvarado por la amistad que me ha brindado desde hace muchos años y por permitirme realizar mi servicio social haciendo lo que más me gusta.

A DGAPA-UNAM por asignarme una beca mediante el proyecto PAPIT IN-107905.

DEDICATORIAS

Para mi mamá, Rosa María Montoya Miranda, porque eres mi motor, mi compañera y mi confidente incondicional. Mamá, te dedico este trabajo no solo porque has sobrepasado tu labor como madre, sino por que tus ganas de vivir y la forma en la que te enfrentas a los problemas de la vida, aún cuando parecen no tener solución, me inspiran a ser un hombre digno de ser llamado hijo tuyo. Gracias mamá.

Para mi papá, Sergio Bobadilla Gutiérrez por tu apoyo durante todos estos años en los que siempre has estado cuando más te he necesitado. Espero que estés muy orgulloso de mí.

Para mi otra mamá, Dulce María Miranda Rodríguez, quien siempre se ha preocupado por mi desde pequeño y a quien le tengo un gran cariño y respeto.

Para mi otro papá, Don Víctor Montoya Hernández. Perdóname papá; este momento llega muy tarde para que lo vivas conmigo, pero desde donde nos estés cuidando, te doy muchas gracias por tus palabras y espero estar cumpliendo lo que te prometí. Te quiero.

Para Alma Patricia Trillo Nativitas, por el apoyo, la comprensión y el amor que he recibido de ti a lo largo de todos estos años. ¡Te quiero mucho marmotita!

Para toda mi familia.

ÍNDICE GENERAL

Capítulo 1. Introducción.....	8
Capítulo 2. Antecedentes.....	11
Capítulo 3. Objetivos.....	30
Capítulo 4. Desarrollo del proyecto.....	31
Capítulo 5. Resultados y discusión.....	32
Capítulo 6. Conclusiones.....	56
Apéndice 1. Andrés Manuel del Río.....	60
Referencias.....	61

INDICE ESPECÍFICO

Capítulo 1. Introducción.....	8
Capítulo 2. Antecedentes.....	11
2.1.-TEORIA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD.....	11
2.2.-APROXIMACION LOCAL DE LA DENSIDAD.....	22
2.3.-APROXIMACION LOCAL DE LA DENSIDAD DE ESPIN.....	23
2.4.-CORRECCION POR GRADIENTE.....	24
2.5.-CALCULOS DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD.....	27
2.6.-FUNCIONES BASE.....	28
2.7.-CLASIFICACION DE LAS BASES.....	29
Capítulo 3. Objetivos.....	30
Capítulo 4. Desarrollo del proyecto.....	31
Capítulo 5. Resultados y discusión.....	32
5.1.-RESULTADOS DE LOS SISTEMAS V_2 Y V_2^-	32
5.2.-RESULTADOS DE LOS SISTEMAS V_3 Y V_3^-	38
5.3.-RESULTADOS DEL TETRAMERO V_4 NEUTRO CON GEOMETRIA LINEAL.....	41
5.4.-RESULTADOS DEL TETRÁMERO V_4 CON GEOMETRÍA CUADRADA.....	43
5.5.-RESULTADOS DEL TETRÁMERO V_4 CON GEOMETRÍA TETRAÉDRICA.....	47
5.6.-FRECUENCIAS VIBRACIONALES DE LOS ESTADOS BASALES.....	51
5.7.-COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS CON OTROS MÉTODOS.....	51
5.8.- ORBITALES HOMO Y LUMO DE LAS ESPECIES NEUTRAS V_n ($n = 2,3,4$).....	53
Capítulo 6. Conclusiones.....	56
Apéndice 1. Andrés Manuel del Río.....	60
Referencias.....	61

Cúmulos Magnéticos de Átomos de Vanadio: V_n ($n = 2,3,4$).

Un Estudio Teórico: TDF

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Los cúmulos de metales de transición han atraído una atención considerable debido a sus propiedades y a las posibles aplicaciones que pueden tener en diversas áreas del conocimiento, pues se ha observado que estos compuestos pueden participar en procesos tales como reacciones químicas cumpliendo la función de catalizadores^(1,2) o en la síntesis de materiales con propiedades magnéticas inusuales⁽³⁾. El estudio de este tipo de cúmulos, sin embargo, resulta bastante complicado debido al hecho de que estos elementos poseen capas abiertas del tipo $3d$ ⁽⁴⁾. Este fenómeno da como resultado sistemas con variadas multiplicidades de espín y estados de baja energía que poseen muchas propiedades físicas y químicas, haciendo que estos cúmulos adquieran una gran importancia en aplicaciones nanotecnológicas. La determinación y el entendimiento de las características geométricas y las propiedades electrónicas de este tipo de sistemas representan todo un reto, tanto para la parte experimental, como para la parte teórica.

Los cúmulos de vanadio en especial resultan bastante interesantes y existe una gran cantidad de información experimental reportada en la literatura, como la reactividad química⁽⁵⁾, el potencial de ionización⁽⁶⁾ y las energías de disociación⁽⁷⁾; sin embargo, con excepción de la especie dimérica V_2 ⁽⁸⁾ se conoce muy poco con respecto a la estructura electrónica de cúmulos de vanadio de mayor tamaño. Wang⁽⁹⁾ ha obtenido los espectros fotoelectrónicos para cúmulos de V_n ($n=3-65$). Este tipo de espectroscopia constituye una poderosa técnica para sondear la

estructura electrónica de los cúmulos de metales de transición, debido a que proporciona información directa sobre la densidad de los estados electrónicos de la capa de valencia. Con esta información, ha mostrado que la progresión de las propiedades electrónicas de los cúmulos hacia las del “bulto” (que posee estructura tipo fcc⁽¹⁰⁾) no es gradual, sino que los espectros pueden dividirse en 4 regiones de evolución distintas: 1) desde $n = 3$ hasta $n = 12$, en los que se observan comportamientos similares a los de moléculas, con diferencias muy marcadas entre sí; 2) desde $n = 13$ hasta $n = 16$, en los que se puede apreciar la transición del comportamiento cuasi-molecular de la primera zona hacia uno en el que aparecen dos bandas; 3) desde $n = 17$ hasta $n = 60$, donde el aumento en el tamaño del cúmulo va refinando la bandas hacia una sola señal, característica del espectro fotoelectrónico del “bulto” metálico; 4) por último, arriba de $n = 60$, se observa comportamiento constante, que ya no se ve afectado por el número de átomos asociados en el cúmulo.

Aún con esta información en nuestro poder, no es posible determinar aún los parámetros estructurales, distancias y ángulos de enlace, para estos cúmulos. Esta carencia de información estructural limita seriamente la explicación o racionalización de las propiedades observadas. Se ha reconocido que los comportamientos exhibidos por estos cúmulos dependen, en última instancia, de su estructura electrónica, la cual depende, para su obtención o cálculo, de los parámetros estructurales. Por otra parte, las estructuras geométricas y electrónicas de estos cúmulos se pueden determinar mediante el uso de los métodos de la Química Cuántica Computacional⁽¹¹⁾ ya que los métodos de esta

disciplina son los apropiados para efectuar contribuciones notables y originales al entendimiento de estas partículas.

Como se ha mencionado al principio, el interés principal en estudiar este tipo de sistemas es que pueden servir como catalizadores, un tipo de compuestos que siempre tendrán un lugar dentro de la industria debido a que, por lo general, el uso de un catalizador trae como consecuencia un ahorro de energía o de recursos; por otra parte, el análisis las propiedades geométricas y electrónicas podría traer como consecuencia el descubrimiento de un arreglo especial de átomos que tuviese propiedades electrónicas especiales, dando pie a la síntesis de un nuevo material con propiedades magnéticas peculiares. Por ejemplo, los cúmulos de Fe_n , exhiben momentos magnéticos mucho más altos que los del cristal correspondiente ⁽¹²⁾. Esto dio lugar a que fuera propuesta la hipótesis del superparamagnetismo para este tipo de cúmulos.

Tomando en cuenta todo lo anterior, los sistemas que más nos interesan son aquellos cuyo tamaño se encuentra dentro de la primera zona, es decir cúmulos de 3 a 16 átomos, así que se buscará determinar, lo más exactamente posible, los estados de energía mínima de los cúmulos de vanadio con 2, 3 y 4 átomos dentro del sistema, lo cual se logra, en una primera aproximación, mediante la aplicación de métodos basados en la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT).

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

2.1.-TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT en sus siglas en inglés) es una teoría de la estructura electrónica que está escrita en términos de distribución de densidad electrónica. Esto contrasta con los métodos tradicionales en mecánica cuántica, basados en funciones de ondas polieletrónicas, más complicadas.

Descripción de la teoría

Un funcional es una función de funciones, por ejemplo, en $g[f(x)]$, g depende de $f(x)$. La densidad electrónica en una molécula es una función $\rho(x,y,z)$. Diferentes distribuciones electrónicas tienen diferentes energías, así que podremos expresar la energía como un funcional $E[\rho(x,y,z)]$. Si conocemos el funcional que relaciona la energía con la densidad electrónica, podremos encontrar el estado fundamental del sistema, ya que será aquella distribución electrónica que corresponda a la menor energía.

La DFT moderna es una teoría exacta en principio, aunque en la práctica hay que hacer varias aproximaciones. En muchos casos, la DFT da resultados satisfactorios (al compararlos con los datos experimentales, o con métodos de mecánica cuántica más precisos) a un coste computacional relativamente bajo.

La DFT era muy popular para cálculos de física del estado sólido desde los 70's. Sin embargo, se consideraba que no era lo bastante precisa para la química cuántica hasta los 90's, cuando se refinaron en gran medida las aproximaciones usadas en la teoría. Ahora la DFT es un método fundamental para los cálculos de estructura electrónica en ambos campos.

Primeros modelos

La primera teoría del funcional de la densidad fue desarrollada por Thomas y Fermi en los años 20's. Calcularon la energía de un átomo, representando su energía cinética como un funcional de su densidad electrónica, y combinando esto con las expresiones clásicas de las interacciones núcleo-electrón y electrón-electrón (que también se pueden representar en términos de densidad electrónica).

Aunque este fue un primer paso importante, la precisión de la ecuación de Thomas-Fermi estaba limitada porque no representaba la energía de intercambio de un átomo, predicha por la teoría de Hartree-Fock. Paul Dirac añadió un funcional de energía de intercambio en 1928.

Sin embargo, la teoría de Thomas-Fermi-Dirac siguió siendo imprecisa para la mayoría de las aplicaciones, por la dificultad de representar la energía cinética con un funcional de densidad, y porque no considera la correlación electrónica en absoluto.

Teoría de Kohn-Sham

El método de la DFT fue sometido a un tratamiento riguroso por Hohenberg y Kohn en 1964, cuando probaron que en principio es posible calcular todas las propiedades moleculares exactamente sólo conociendo la densidad electrónica. Ellos establecieron que, para moléculas con estados basales no degenerados, la energía del estado basal, la función de onda y las demás propiedades electrónicas son determinadas únicamente por la densidad electrónica de ese estado $\rho_0(x,y,z)$, por lo que se puede decir que la energía del estado basal E_0 es funcional, es decir es función de una función, de la densidad electrónica del sistema $E_0 = E_0[\rho_0]$.

Si se considera el hamiltoniano de una molécula de n electrones se tiene:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(r_i) + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{Ecuación 1})$$

donde $v(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$ es la energía potencial entre el electrón i y los núcleos, que depende de las coordenadas (\vec{r}) del electrón i y de las coordenadas nucleares. Pero al utilizar un sistema con núcleos fijos, las coordenadas nucleares dejan de ser variables y la energía potencial sólo depende de las coordenadas electrónicas, lo que se conoce como el potencial externo que actúa sobre el electrón i .

Toda vez que se ha establecido el potencial externo $v(r_i)$ y el número de electrones n en el sistema, se puede determinar la función de onda y la energía de

la molécula al solucionar la ecuación de Schrödinger misma que se presenta a continuación:

$$H|\psi(x)\rangle = E|\psi(x)\rangle$$

Hohenberg y Kohn demostraron que la probabilidad de densidad electrónica determina tanto el potencial externo como el número de electrones y, por tanto, la función de onda y la energía molecular. De esta manera, se puede decir que la densidad electrónica contiene toda la información necesaria para describir al sistema.

Como se ha mencionado, el hamiltoniano puramente electrónico es la suma de la energía cinética, el potencial debido a la atracción entre el núcleo y los electrones y el potencial debido a la repulsión entre los electrones. Así, se puede escribir:

$$E = \bar{T} + \bar{V}_{ne} + \bar{V}_{ee}$$

Cuando se introduce el teorema de Hohenberg y Kohn, se encuentra que todos estos términos son dependientes de la densidad, por lo que se llega a la siguiente ecuación:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (\text{Ecuación 2})$$

donde E_v es la energía que depende del potencial externo. Cada una de las cantidades son propiedades promedio obtenidas de la densidad electrónica.

El operador de la energía potencial, producto de la interacción núcleo-electrón, es

$$\bar{V}_{ne} = \sum_{i=1}^n v(r_i), \text{ donde } v(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$$

que es la suma de la interacción del electrón i con cada uno de los núcleos α . De esta manera, el operador es la suma de las interacciones de todos los electrones con todos los núcleos y, si se aplica el operador V_{ne} a la densidad electrónica, que es un continuo, se tiene:

$$\bar{V}_{ne} = \int \rho_0(r)v(r)dr \quad (\text{Ecuación 3})$$

si esta última expresión se introduce en la Ecuación 2 se obtiene:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \int \rho_0(r)v(r)dr + \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (\text{Ecuación 4})$$

De esta ecuación se conoce la cantidad $\bar{V}_{ne}[\rho_0]$ pero se desconoce el valor de las cantidades $\bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0]$

Otro teorema propuesta por Hohenberg y Kohn establece que se puede encontrar la energía molecular empleando el método variacional mediante la expresión:

$$\bar{T}[\rho] + \bar{V}_{ne}[\rho] + \int \rho v(r)dr \geq E_v[\rho_0] \quad (\text{Ecuación 5})$$

y en principio se puede calcular la energía sin que se requiera el cálculo de la función de onda. Sin embargo, el teorema aquí analizado no indica cómo calcular E_0 a partir solamente de ρ_0 , cuando se conoce el funcional $E[\rho]$.

Kohn y Sham presentaron una aproximación ingeniosa al funcional de la energía cinética en 1965, lo que mejoró sensiblemente la precisión de la DFT. Sin embargo, como se verá más adelante, este avance se hizo a costa de reintroducir el concepto de orbital de métodos de función de ondas. Ellos propusieron un método práctico para encontrar la densidad ρ_0 y, a partir de ella, la energía E_0 . Este método en principio permite obtener resultados exactos, pero en realidad sólo arroja resultados aproximados, ya que opera con funcionales que son desconocidas.

Kohn y Sham consideran un sistema de referencia ficticio (descrito por la letra S) y denominado sistema no interactuante de n electrones (electrones que no interactúan entre ellos), los cuales experimentan el mismo potencial externo $v_S(r_i)$, que es una cantidad elegida de tal manera que la densidad sea igual a la densidad electrónica exacta de la molécula en estudio.

$$\rho_S = \rho_0 \quad (\text{Ecuación 6})$$

El sistema de partículas no interactuantes tiene un hamiltoniano de la forma siguiente:

$$H_S = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_S(r_i) \right] = \sum_{i=1}^n h_i^{KS}$$

donde h_i^{KS} es el hamiltoniano de Kohn-Sham de un electrón.

Como el sistema de referencia S está formado de partículas no interactuantes, es posible separar el efecto de cada una y, a partir del principio de

Pauli, se obtiene una función de onda del sistema de referencia en el estado basal $\psi_{S,O}$, que se escribe como un determinante de Slater de espín orbitales de Kohn-Sham u_i^{KS} , donde la parte espacial $\theta_i^{KS}(r_i)$ de cada espín orbital es función propia de hamiltoniano h_i^{KS} , que depende sólo de un electrón. De esta manera se tiene que: $\psi_{S,O} = |u_1, u_2, \dots, u|$, donde $u_i = \theta_i^{KS}(r_i)\sigma_i$.

Aquí σ_i es la función de espín (α o β). Con esto es posible escribir la ecuación de valores propios siguiente:

$$h_i^{KS} \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \quad (\text{Ecuación 7})$$

donde ε_i^{KS} es la energía del orbital de Kohn-Sham.

Considerando el sistema de referencia, se pueden definir las diferencias entre este sistema y el sistema real, como:

$$\Delta T[\rho] = T(\rho) - T_S(\rho) \quad (\text{Ecuación 8})$$

donde ΔT es la diferencia entre la energía cinética electrónica de la molécula real y la del sistema de referencia de electrones no interactuantes, con densidad electrónica igual a la de la molécula real. De la misma manera, se establece la diferencia siguiente:

$$\Delta V_{ee}(\rho) = V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 \quad (\text{Ecuación 9})$$

donde $r_{1,2}$ es la distancia entre los puntos $r_1(x_1, y_1, z_1)$ y $r_2(x_2, y_2, z_2)$. La cantidad

$\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2$ es la expresión clásica para la energía potencial de repulsión

electrostática entre los electrones, si se les considera sumergidos en una distribución de carga continua con densidad electrónica ρ . La carga dQ_1 , en un pequeño elemento de volumen dr de dicha distribución es igual a $dQ_1 = -e\rho(r_1)dr_1$ y la energía potencial de repulsión entre dQ_1 y la carga en el elemento de volumen dr_2 , localizado a una distancia $r_{1,2}$ es $e^2 \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2$.

La integración sobre dr_2 produce la energía de repulsión entre dQ_1 y la distribución de carga, mientras la integración sobre dr_1 y la multiplicación por $\frac{1}{2}$ produce la energía de repulsión total, donde el factor $\frac{1}{2}$ es necesario para prevenir el contar dos veces una repulsión entre dQ_1 y dQ_2 y otra entre dQ_2 y dQ_1 .

Al tomar en cuenta las ecuaciones 9 y 10 y despejar las cantidades necesarias, se puede reescribir la ecuación 4, con lo que se tiene:

$$E_v(\rho) = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 + \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (\text{Ecuación 10})$$

En esta ecuación, los funcionales ΔT y ΔV_{ee} no se conocen. En este punto, estas cantidades desconocidas se incluyen en la definición de un nuevo funcional, el funcional de energía de intercambio y correlación de la manera siguiente:

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (\text{Ecuación 11})$$

La energía de intercambio y correlación E_{xc} contiene los términos siguientes: la energía de correlación cinética, la energía de intercambio (que se

origina en el requerimiento de antisimetría) y la energía de correlación coulombica. Por lo que se puede reescribir el funcional de energía de la Ecuación 4, de la manera siguiente:

$$E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad (\text{Ecuación 12})$$

Como se puede observar, es posible expresar $E_v[\rho_0]$ por medio de cuatro términos en la relación 12. Los tres primeros pueden ser evaluados fácilmente a partir de la densidad electrónica y en ellos se incluyen las contribuciones más importantes a la energía del estado basal. El cuarto término E_{xc} no se puede evaluar con la misma facilidad.

Para poder resolver completamente estas ecuaciones se necesita, primero, determinar la densidad electrónica del estado basal. En este punto es preciso recordar que se definió la densidad electrónica del sistema de referencia como la densidad electrónica de la molécula real en su estado basal: $\rho_s = \rho_0$.

La densidad electrónica para un sistema de n partículas que se expresa como un determinante de Slater de espín orbitales, donde $u_i = \theta_i^{KS}(r_i)\sigma_i$, se obtiene por la relación siguiente:

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2 \quad (\text{Ecuación 13})$$

Para valorar los términos en la ecuación 13 se utiliza el procedimiento siguiente. Se cuenta con la expresión $\int \rho(r)v(r)dr = -\sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(r_1)}{r_{1\alpha}} dr_1$, que se puede evaluar fácilmente si se conoce la densidad. El término T_S es la energía cinética del sistema de electrones no interactuantes con una función de onda ψ_S , igual a un determinante de Slater de espín orbitales de Kohn-Sham ortonormales, por lo que se tiene que $T_S[\rho] = -\frac{1}{2} \langle \psi_S | \sum_i \nabla_i^2 | \psi_S \rangle$, y utilizando la parte espacial de los espín orbitales se obtiene la expresión $T_S[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \theta_i^{KS}(1) | \nabla^2 | \theta_i^{KS}(1) \rangle$. Por lo tanto, se puede reescribir la ecuación 13 de la manera siguiente para obtener la Ecuación 14:

$$E_0 = -\sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(r_1)}{r_{1,\alpha}} dr_1 - \frac{1}{2} \sum_i \langle \theta_i^{KS}(1) | \nabla^2 | \theta_i^{KS}(1) \rangle + \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho]$$

Así es posible determinar E_0 a partir de la densidad, siempre y cuando se puedan encontrar los orbitales de Kohn-Sham θ_i^{KS} y se conozca el funcional E_{XC} .

Los orbitales de Kohn-Sham θ_i^{KS} son los orbitales para el sistema de referencia ficticio de electrones no interactuantes y, de manera estricta, no tienen un significado físico; su utilidad es la de permitir que la densidad molecular exacta del estado basal pueda ser calculada a partir de la ecuación 14. Lo mismo se puede decir de los orbitales en el método HF.

Los orbitales de Kohn-Sham (KS) se obtienen siguiendo el teorema de Hohenberg-Kohn que propone que se puede encontrar la energía del estado basal variacionalmente, es decir, cambiando la densidad con el fin de minimizar $E_v[\rho]$, lo que es equivalente a variar los orbitales θ_i^{KS} para determinar la densidad y satisfacer el sistema de ecuaciones siguiente:

$$h^{KS}(\mathbf{1})\theta_i^{KS}(\mathbf{1}) = \varepsilon_i^{KS}\theta_i^{KS}(\mathbf{1})$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - v_s(\mathbf{1}) \right] \theta_i^{KS}(\mathbf{1}) = \varepsilon_i^{KS}\theta_i^{KS}(\mathbf{1}) \quad (\text{Ecuación 15})$$

El operador de Kohn-Sham $h^{KS}(\mathbf{1})$ para un electrón es similar al de Fock utilizado en las ecuaciones de Hartree-Fock, excepto que el operador de intercambio $-\sum_{j=1}^n k_j$ es reemplazado por el potencial V_{XC} .

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1,\alpha}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_2 + V_{XC} \right] \theta_i^{KS}(\mathbf{1}) = \varepsilon_i^{KS}\theta_i^{KS}(\mathbf{1}) \quad (\text{Ecuación 16})$$

El potencial de intercambio y correlación V_{XC} es la derivada del funcional de la energía de intercambio y correlación E_{XC} :

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{Ecuación 17})$$

El problema que se presenta en este punto es que el funcional $E_{xc}[\rho]$ no se conoce. Se han desarrollado varios métodos para encontrar aproximaciones a este funcional y de esta manera poder resolver la ecuación 18.

2.2.-APROXIMACION LOCAL DE LA DENSIDAD

(LDA; Local Density Aproximation)

Hohenberg y Kohn mostraron que si la densidad ρ varía de forma extremadamente lenta con la posición, la energía $E_{xc}[\rho]$ está dada por la expresión:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (\text{Ecuación 18})$$

donde la integral corre sobre todo el espacio y, $\varepsilon_{xc}(\rho)$ es la energía de intercambio y de correlación por electrón de un gas de electrones homogéneo y con densidad ρ . Este gas denominado "Jellium", es un sistema hipotético, electrónicamente neutro, de volumen infinito y con un número infinito de electrones no interactuantes moviéndose en el espacio. A través del gas, la carga positiva es continua y está distribuida de manera uniforme.

Al considerar la derivada del funcional E_{xc}^{LDA} se tiene:

$$V_{xc}^{LDA} = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}}{\partial \rho} = \varepsilon_{xc}(\rho(r)) + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho} \quad (\text{Ecuación 19})$$

Dentro de esta aproximación se puede separar E_{XC} como la suma de la parte de intercambio y la de correlación:

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C(\rho) \quad (\text{Ecuación 20})$$

$\varepsilon_{XC}(\rho)$ está definida por la relación siguiente:

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/2} (\rho(r))^{1/3} \quad (\text{Ecuación 21})$$

La parte de correlación $\varepsilon_C(\rho)$ ha sido calculada numéricamente y los resultados han sido parametrizados por Vosko, Wilk y Nussar en la función ε_C^{VWN} , que resulta muy complicada. Con $\varepsilon_C(\rho)$ y $\varepsilon_X(\rho)$ definidos, se puede encontrar por la ecuación 20 y, a partir de aquí, obtener V_{XC} utilizando la ecuación 19.

2.3.-APROXIMACIÓN LOCAL DE LA DENSIDAD DE ESPÍN

(LSDA; Local Spin Density Aproximation)

Para moléculas de capa abierta (como es el caso de los cúmulos formados con metales de transición como el vanadio) y geometrías próximas a la de disociación, la aproximación LSDA ofrece mejores resultados que la LDA. El término “densidad de espín” se refiere a que el modelo considera explícitamente la existencia del espín. Mientras que en LDA los electrones con espines apareados ocupan el mismo orbital espacial θ_i^{KS} , la aproximación LSDA permite que los dos

electrones que ocupan un orbital estén descritos en su totalidad por funciones diferentes $\theta_{i\alpha}^{KS}$ y $\theta_{i\beta}^{KS}$

En esta aproximación se separa a la densidad electrónica según el espín en $\rho^\alpha(r)$, originada por los electrones de espín α , y en $\rho^\beta(r)$, debida a los electrones con espín β . Con esta idea, E_{XC} se convierte en un funcional que depende de las dos densidades $E_{XC} = E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$, y el potencial se obtiene al sustituir el nuevo funcional E_{XC} en la ecuación 18, quedando $V_{XC}^\alpha = \frac{\partial E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\partial \rho^\beta}$; con una relación similar se obtendría el potencial V_{XC}^β .

Los cálculos se realizan de la misma manera que en la aproximación LDA, separando cada uno de los espines.

2.4.-CORRECCIÓN POR GRADIENTE

Las aproximaciones LDA y LSDA están basadas en el modelo del gas uniforme de electrones, que es apropiado para sistemas donde ρ varía lentamente con la posición. El integrando en la expresión 19 para E_{XC}^{LDA} es una función sólo de ρ y el integrando en E_{XC}^{LSDA} es función sólo de ρ^α y ρ^β . Ambas funcionales se pueden mejorar si se corrigen, mediante la variación de la densidad electrónica

con la posición. Esto se hace incluyendo el gradiente de ρ^α y ρ^β en el integrando de la ecuación 19.

$$E_{XC}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha, \rho^\beta, \nabla\rho^\alpha, \nabla\rho^\beta) dr \quad (\text{Ecuación 23})$$

donde f es una función de la densidad de espín y sus gradientes. Las letras GGA se refieren a la aproximación de gradiente generalizado (en inglés, Generalized Gradient Approximation). Usualmente E_{XC}^{GGA} se divide en las partes de intercambio y de correlación de la forma siguiente:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (\text{Ecuación 24})$$

Se han desarrollado varias aproximaciones a estos funcionales de intercambio y correlación corregidos por el gradiente, haciendo algunas consideraciones teóricas y en algunos casos incorporando algunos parámetros empíricos.

Algunos de los funcionales de intercambio corregidos por los gradientes más comúnmente usados son el de Perdew y Wang de 1986 (que no contiene parámetros empíricos), designado como PW86; el de Becke de 1988, denominado B88, y el de Perdew y Wang de 1991 (PW91). Cada uno de estos funcionales tiene una expresión matemática particular.

Los funcionales E_C^{GGA} más utilizados son los de Lee-Yang-Parr (LYP), Perdew de 1986 (P86), Perdew-Wang 1991 (PW91) y Becke(B96).

Un funcional de intercambio puede ser combinado con un funcional de correlación. Por ejemplo, la expresión BLYP/6-31G*(d) quiere decir que se utiliza el funcional de intercambio Becke 1988 y el funcional de correlación corregidos por el gradiente con otro tipo de expresiones. Por ejemplo, el popular B3LYP se define como:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{HF} + a_xE_X^{B88} + (1 - a_c)E_C^{VWN} + a_cE_C^{LYP} \quad (\text{Ec.25})$$

donde E_X^{HF} es la energía de intercambio Hartree-Fock y los parámetros a_0 , a_c y a_x fueron elegidos de tal manera que los cálculos concordaran con los datos experimentales. Este funcional es híbrido porque se mezclan funcionales que dependen de la densidad con una expresión Hartree-Fock. El número 3 del funcional híbrido (B3LYP) se debe a que hay tres coeficientes que definen el tipo de combinación.

Otros funcionales híbridos son B3PW91 y B1B96. Los funcionales corregidos por el gradiente y los híbridos no sólo proporcionan buenos resultados en la geometrías al equilibrio, frecuencias vibracionales y momentos bipolares, sino también en la energía de atomización. Es importante considerar que al realizar un estudio se deben elegir los funcionales adecuados a la propiedad de interés.

2.5.-CÁLCULOS CON FUNCIONALES DE LA DENSIDAD

Los cálculos se inician con una densidad de partida, que usualmente se encuentra superponiendo las densidades calculadas de los átomos individuales en la geometría molecular. De esta ρ inicial se estima $V_{xc}(r)$ inicial por la ecuación 20, la cual se usa en las ecuaciones de Kohn-Sham (ecuación 17), lo que permite obtener –de la misma manera que en el método Hartree-Fock- los orbitales θ_i^{KS} con una ecuación secular:

$$\sum_{S=1}^b C_{Si} (h_{rS}^{KS} - \epsilon_i^{KS} S_{rS}) = 0; \quad \text{con } r = 1, 2, \dots, b$$

Una vez obtenidos los orbitales θ_i^{KS} , éstos son usados para conseguir una densidad electrónica, y con ello se inicia el ciclo de nuevo.

Las iteraciones continúan hasta que no exista una diferencia en la densidad y en los orbitales KS. Y una vez que el cálculo converge, se puede calcular la energía, ya que se conoce ρ y el funcional aproximado E_{xc} .

2.6.-FUNCIONES BASE

El conjunto de funciones de base permite obtener una representación de los orbitales de un sistema químico (átomos y moléculas), siendo parte del modelo químico junto con el modelo teórico.

La elección de la base de cálculo es muy importante; las bases pequeñas, que permiten cálculos rápidos y poco demandantes de recursos de cómputo, no son precisas, dado que implican una representación pobre de la realidad física. El tipo de funciones empleadas influye directamente en la precisión de un cálculo.

El factor más importante que se debe considerar en la elección de un conjunto de base es el número de funciones y la precisión deseada. La base más pequeña disponible se denomina base mínima, ya que sólo incorpora las funciones de base necesarias para contener todos los electrones de los átomos neutros. Esta base mínima permite hacer cálculos rápidos de moléculas pequeñas y abordar sistemas moleculares con poca precisión.

2.7.-CLASIFICACIÓN DE LAS BASES

A continuación se presenta una tabla con las funciones de base clasificadas por nombre, de acuerdo con el número y tipo de funciones que incluye cada una.

Base mínima (MBS)	Contiene exactamente el número de funciones necesario para representar los orbitales atómicos de los átomos en las moléculas.
Base Doble Zeta (DZ)	Contiene exactamente dos veces el número de funciones de la MBS
Base Split-Valence (DZV)	Es una MBS para los electrones de centro de un átomo y una DZ para los electrones de la capa de valencia
Base extendida	Contiene cualquier número mayor que dos de funciones para cada orbital atómico
Base DZ con polarización (DZVP2)	Incluye una base DZ para los orbitales atómicos de centro y de valencia e incluye funciones de polarización, es decir, funciones que no están ocupadas en el estado fundamental del átomo considerado, pero que permiten la polarización de la densidad electrónica hacia las zonas del enlace en la molécula. Estas funciones tienen momento angular superior en uno a la de la última función de la capa de valencia
Bases con funciones difusas	Estas bases están construidas como las bases normales, pero incluyen funciones con el mismo número angular que las ocupadas, sólo que con exponentes varias veces más pequeños que los necesarios para representar el átomo neutro. Estas funciones son llamadas difusas porque se extienden a zonas lejanas al núcleo. Sirven para representar la densidad electrónica en aniones, complejos débiles y estados excitados de moléculas
STO- NG	Son MBS con N gaussianas en combinaciones fijas para cada una de las funciones de la base
3-21G, 6-31G	Son DZV con tres o seis funciones primitivas en cada una de las funciones de la MBS que describen el core de los átomos y dos o tres primitivas en la primera de las dos contraídas en la DZ de valencia
3-21G*, 3-21G(*), 6-31G*, 6-31G(d)	Igual que la anterior pero incluyendo funciones de polarización en los átomos de la primera fila (pero no en los hidrógenos) cuando el asterisco esta sin paréntesis o aparece como (d). El asterisco entre paréntesis indica que se usan funciones de polarización desde el Na hacia arriba
6-31G**, 6-31G(d, p), 6-31G(2d, 2p)	Igual que la anterior, pero incluyendo también funciones de polarización en los hidrógenos (segundo asterisco). Cuando se incluyen varias funciones de polarización (en lugar de sólo una) se indica como (nd, np) con n y m el número de funciones de polarización d y p
6-311++G (3df, 3pd)	Indica una MBS de seis componentes para el core, tres funciones contraídas a partir de cinco primitivas para cada número angular en la capa de valencia, funciones difusas sp en los átomos de la primera fila (el primer +), funciones difusas en los H (segundo +), tres funciones de polarización d y una f en los átomos de la primera fila y tres funciones de polarización p y una d en los hidrógenos.

CAPÍTULO 3. OBJETIVO

El objetivo de este proyecto es el de determinar, mediante la aplicación de métodos de Teoría de funcionales de la densidad (DFT), los estados de mínima energía para las especies neutras y cargadas negativamente de los cúmulos de vanadio V_n ($n = 2, 3, \text{ y } 4$). Dicha investigación permitirá racionalizar los resultados que se han obtenido experimentalmente para este tipo de sistemas.

CAPÍTULO 4. DESARROLLO DEL PROYECTO

El estudio de los cúmulos antes mencionados se realizó mediante el empleo de cálculos del tipo “todos los electrones” (all electrons) a niveles de teoría BP86 con funcionales de intercambio corregidos por gradiente. Esto se llevó a cabo empleando el método de Mon-KS, en donde se realizan aproximaciones a la función de onda que representa al sistema, utilizando la densidad electrónica como modelo, mediante una combinación lineal de orbitales atómicos. Las bases orbitales que se utilizaron son del tipo DZPV2. Las geometrías de los sistemas a estudiar se optimizaron mediante el control de parámetros como son la norma del gradiente, y el criterio de convergencia, tanto para la función de onda como para la densidad electrónica. Por otra parte, toda vez que se hayan establecido las geometrías optimizadas para estos sistemas, se utilizará el programa Gaussian 2003 para determinar la forma de los orbitales HOMO y LUMO para cada una de las especies neutras.

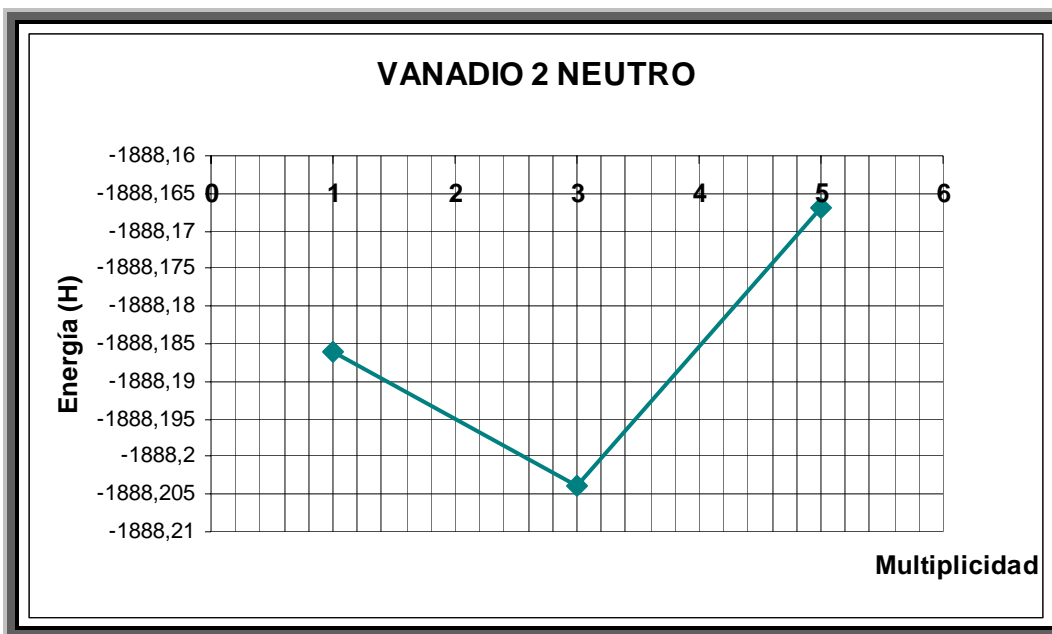
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSION

5.1.-RESULTADOS DE LOS SISTEMAS V_2 Y V_2^-

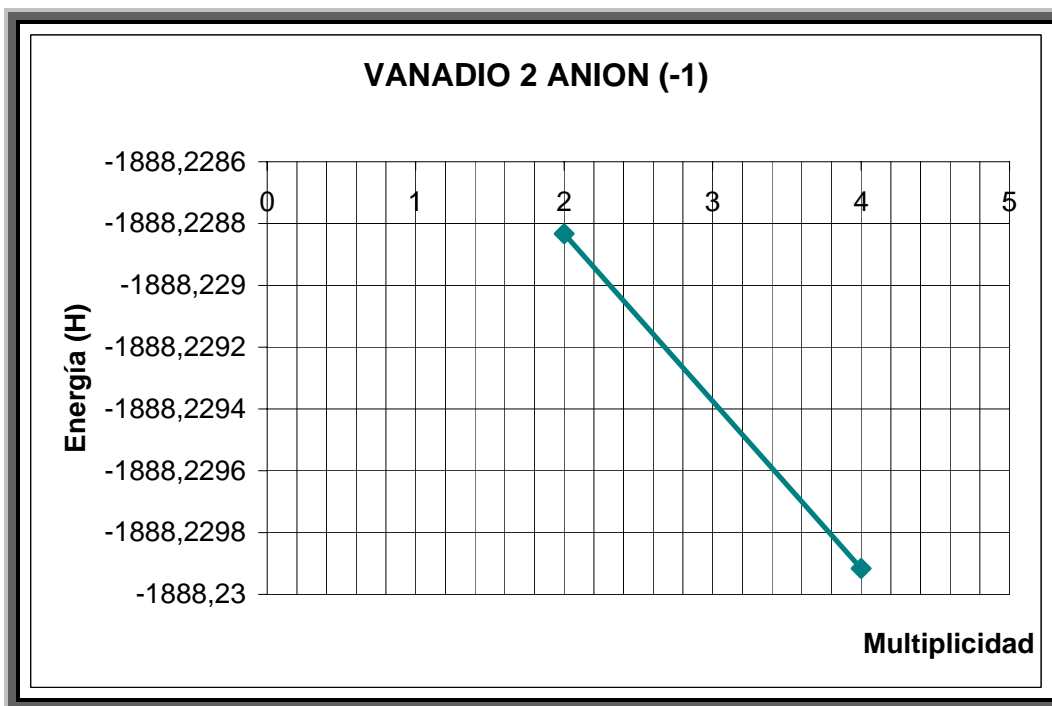
Con el funcional BP86 se realizaron cálculos del tipo todos los electrones, empleando la base DZVP2, para el dímero V_2 . Los cálculos se realizaron para las multiplicidades 1,3 y 5 de la especie dimérica neutra (V_2) y 2 y 4 para la especie dimérica con carga negativa (V_2^-). Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Resultados obtenidos para el sistema V_2

Sistema V_2						
Multiplicidad	Carga	E total (H)	E total (eV)	E total (Kcal/mol)	Distancia V-V (Å)	Orden de enlace
1	0	-1888.18606286	-51381.31914	-1184855.636	1.815455	3.577
2	-1	-1888.22883304	-51382.48300	-1184882.475	1.811717	5.01
3	0	-1888.20395161	-51381.80593	-1184866.862	1.815277	4.11
4	-1	-1888.22991618	-51382.51248	-1184883.155	1.842216	5.99
5	0	-1888.16680765	-51380.79517	-1184843.553	1.813302	3.03



Gráfica 5.1. Energía (Hartrees) vs multiplicidad del cúmulo para el sistema V_2



Gráfica 5.2. Energía (Hartrees) vs multiplicidad del cúmulo para el sistema V_2^-

Haciendo una estimación y tomando en cuenta la información anterior, podemos decir que, para el estado basal de la especie dimérica neutra, el orden de enlace que se puede esperar entre los dos núcleos de vanadio es de cuatro, pudiendo ser representado este sistema tal como se muestra en la Figura 5.1.



Figura 5.1.- Representación del orden de enlace presente en el dímero neutro V_2 con $M = 3$

Por otra parte, podemos observar que, para las especies cargadas que se estudiaron, el cúmulo de V_2^- con multiplicidad 4 es el que menor energía posee. No obstante, debe notarse que la diferencia energética entre los sistemas estudiados (V_2^{-1} con $M = 2$ y 4) es apenas de 0.0011 Hartrees (0.03 eV o 0.68 Kcal mol⁻¹). Así, se podría decir que estos dos sistemas están degenerados, es decir que existen dos funciones de onda que pueden representar al sistema V_2^{-1} , cada una con propiedades distintas, pero con la misma energía. Como un análisis adicional de este comportamiento, para distinguir a una de las dos configuraciones electrónicas posibles como el estado basal, se estudió la forma del LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) de la especie dimérica neutra con multiplicidad ($M = 2S+1$) igual a 3. Observando la forma de este orbital podemos saber cual será la multiplicidad y por consiguiente el orden de enlace del cúmulo con dos centros metálicos cargado negativamente (V_2^-). Si el LUMO presenta características de anti-enlace, entonces el electrón agregado para hacer que la especie sea negativa

no formará un nuevo enlace, lo que aumentará la multiplicidad de la especie dimérica negativa ($M = 4$); por otra parte, si el LUMO es un orbital de enlace, entonces la multiplicidad de la especie V_2^- disminuirá ($M = 2$).

Los resultados obtenidos del análisis de las energías orbitales de la especie dimérica neutra se presentan en la tabla 5.2.

Tabla 5.2.- Energías de los orbitales presentes en el dímero V2 neutro

	OCUP*	ENERGÍA	SYM	OCUP*	ENERGÍA	SYM
1	1.0000	-5326.76322	1	1.0000	-5326.73802	1
2	1.0000	-5326.75738	1	1.0000	-5326.73238	1
3	1.0000	-592.27120	1	1.0000	-592.01648	1
4	1.0000	-592.26849	1	1.0000	-592.01293	1
5	1.0000	-499.14256	1	1.0000	-498.91264	1
6	1.0000	-499.13963	1	1.0000	-498.91185	1
7	1.0000	-499.13957	1	1.0000	-498.90997	1
8	1.0000	-499.13707	1	1.0000	-498.90368	1
9	1.0000	-498.69715	1	1.0000	-498.60547	1
10	1.0000	-498.69514	1	1.0000	-498.60427	1
11	1.0000	-67.25617	1	1.0000	-66.47043	1
12	1.0000	-66.00981	1	1.0000	-65.18123	1
13	1.0000	-42.77504	1	1.0000	-42.54061	1
14	1.0000	-41.99326	1	1.0000	-40.94519	1
15	1.0000	-41.99143	1	1.0000	-40.94331	1
16	1.0000	-41.30900	1	1.0000	-40.24332	1
17	1.0000	-41.30729	1	1.0000	-40.24129	1
18	1.0000	-38.81630	1	1.0000	-38.56324	1
19	1.0000	-5.16075	1	1.0000	-4.68377	1
20	1.0000	-5.15717	1	1.0000	-4.64953	1
21	1.0000	-5.11016	1	1.0000	-4.64781	1
22	1.0000	-4.23669	1	1.0000	-3.96687	1
23	1.0000	-4.23668	1	0.0000	-3.29163	1
24	1.0000	-4.21194	1	0.0000	-3.29163	1
25	0.0000	-2.64824	1	0.0000	-2.43969	1
26	0.0000	-2.64814	1	0.0000	-1.60975	1
27	0.0000	-2.61811	1	0.0000	-1.60975	1
28	0.0000	-1.32999	1			
29	0.0000	-1.32726	1			

*OCUP: Ocupación del orbital; un 1 indica que en ese orbital se encuentra presente un electrón.

El orbital numero 25 corresponde al LUMO del sistema, con una energía de -2.64824 eV. Utilizando esta información, junto con la longitud de enlace obtenida para este sistema (1.811717 Å) se determino la forma del orbital, misma que se presenta en la Figura 5.2.

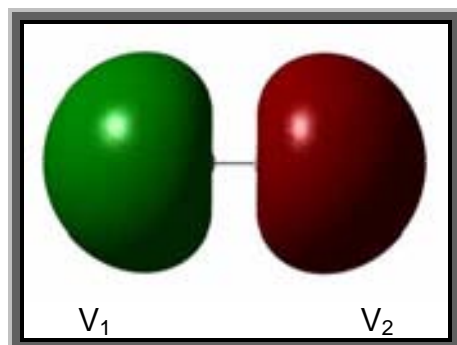


Figura 5.2.- LUMO del dímero neutro V_2

Se observa que el LUMO posee las características geométricas de un orbital tipo s de antienlace, por consiguiente, la estructura y geometría adecuada, según este análisis, para la especie dimérica con carga negativa es aquella que posee multiplicidad igual a 4.

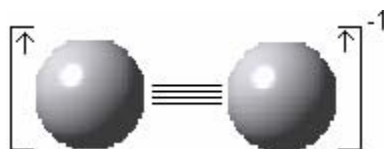


Figura 5.3.- Representación del orden de enlace presente en el dímero negativo V_2^- con $M = 4$.

Aquí se observa que el electrón adicionado, que es el que le confiere la carga negativa al sistema, se encuentra distribuido entre ambos núcleos metálicos. Esto puede comprobarse al observar que el análisis de población

electrónica indica que cada átomo de vanadio posee un número de electrones equivalente a 23.5 aproximadamente (recordemos que la configuración electrónica del vanadio es $[\text{Ar}]4s^23d^3$, lo que equivale a 23 electrones: 18 electrones en el core o centro del átomo y 5 electrones en la capa de valencia). Este análisis también nos indica que el enlace M-M presente entre los vanadios se ha formado utilizando orbitales “s” y orbitales “d”. Para efectos de este estudio escogeremos a esta especie (V_2^{-1} con $M = 4$) como el estado basal del sistema.

Utilizando la información anterior, y partiendo de que los estados basales de los dímeros neutros y aniónicos son aquellos que poseen multiplicidad 3 y 4 respectivamente, podemos calcular la AE (afinidad electrónica) del dímero de vanadio mediante la siguiente fórmula:

$$AE = E_{(\text{anión})} - E_{(\text{neutro})} = -1888.22991618 \text{ H} - (-1888.20395161 \text{ H})$$

$$AE = -0.02596457 \text{ H} = -0.70655 \text{ eV} = -16.29302732 \text{ kcal mol}^{-1}$$

5.2.-RESULTADOS DE LOS SISTEMAS V_3 Y V_3^-

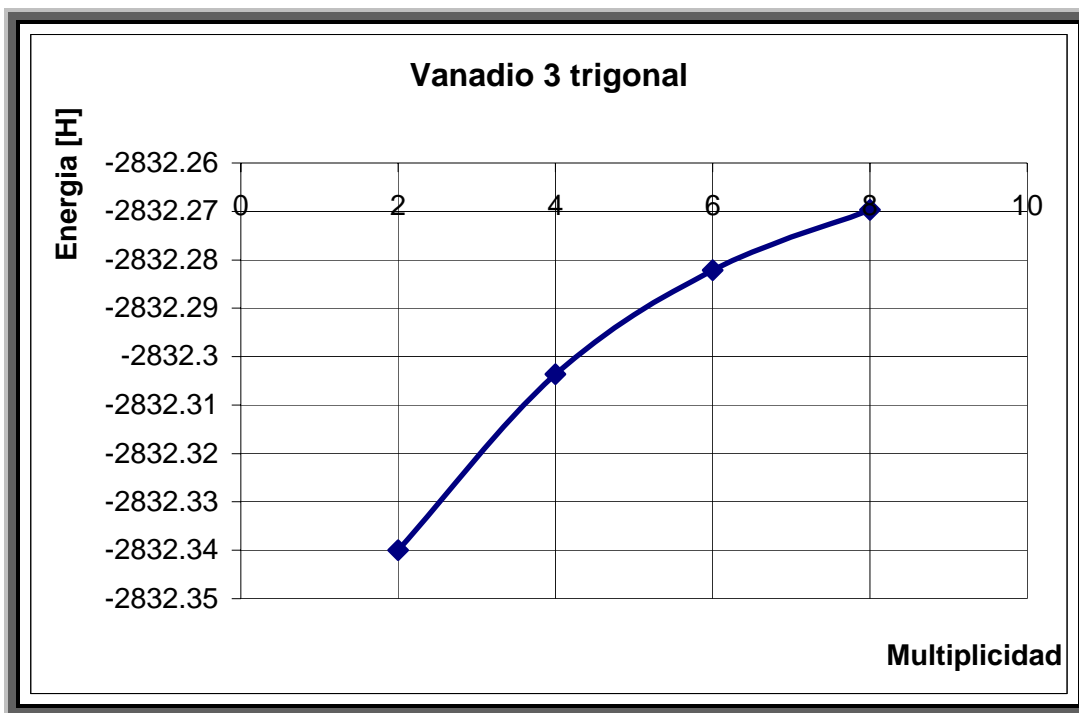
Con el funcional BP86 se realizaron cálculos del tipo todos los electrones, empleando la base DZVP2, para el dímero V_2 . Los cálculos se realizaron para las multiplicidades 2,4, 6 y 8 de la especie trimérica neutra (V_3) y 3, 5,7 y 9 para la especie trimérica con carga negativa (V_3^-). Los resultados obtenidos se presentan en las tablas 5.3 y 5.4.

Tabla 5.3. Resultados obtenidos para el sistema V_3 neutro con geometría trigonal

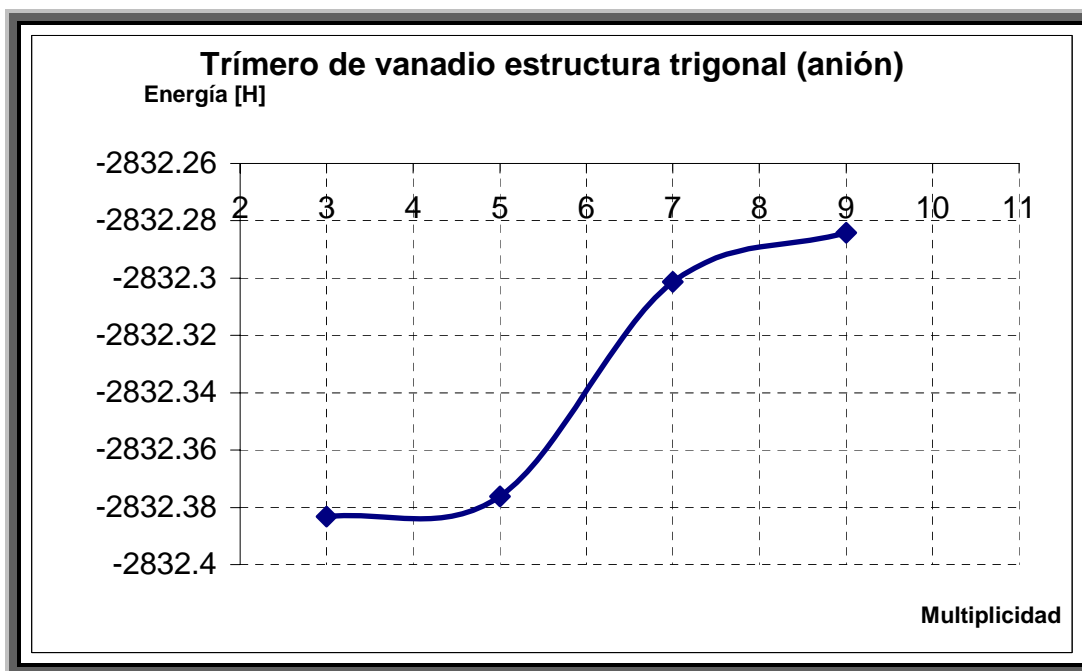
Sistema trimérico V_3 con geometría trigonal								
M	E total (H)	E total (eV)	Distancia $V_1-V_2-V_3$ (Å)			Orden de enlace $V_1-V_2-V_3$		
			V_1-V_2	V_2-V_3	V_1-V_3	V_1-V_2	V_2-V_3	V_1-V_3
2	-2832.339926	-77073.63407	2.208	2.206	1.986	1.799	2.354	3.013
4	-2832.303640	-77072.64665	2.282	1.974	2.285	1.592	3.398	1.605
6	-2832.282117	-77072.06097	2.233	2.233	2.232	1.695	2.186	1.939
8	-2832.269723	-77071.7237	2.682	2.148	2.238	0.660	2.566	1.659

Tabla 5.4. Resultados obtenidos para el sistema trimérico V_3^- con geometría trigonal

Sistema trimérico V_3^- con geometría trigonal								
M	E total (H)	E total (eV)	Distancia $V_1-V_2-V_3$ (Å)			Orden de enlace $V_1-V_2-V_3$		
			V_1-V_2	V_2-V_3	V_1-V_3	V_1-V_2	V_2-V_3	V_1-V_3
3	-2832.383182	-77074.81117	2.308	2.312	1.902	1.075	4.174	3.264
5	-2832.376086	-77074.61807	2.153	2.152	2.154	1.825	-1.468	1.917
7	-2832.301252	-77072.58168	2.466	2.151	2.525	1.243	2.519	1.369
9	-2832.284290	-77072.12012	2.323	2.374	2.313	1.478	1.467	1.763



Gráfica 5.3. Energía (Hartrees) vs multiplicidad del cúmulo para el sistema V_3 con geometría trigonal



Gráfica 5.4. Energía (Hartrees) vs multiplicidad del cúmulo para el sistema V_3^- con geometría trigonal

A partir de estos datos, podemos establecer que, para el estado basal de la especie trimérica neutra, el orden de enlace que se puede esperar entre los tres núcleos de vanadio, tomando en cuenta que la multiplicidad es igual a 2, puede ser representado como se muestra en la Figura 5.4.

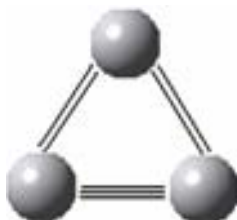


Figura 5.4.- Representación del orden de enlace presente en el trímero neutro V_3 con $M = 2$.

Por otra parte, podemos observar que, para las especies cargadas, el cúmulo de V_3^- con multiplicidad igual 2 es el que menor energía posee para las especies cargadas negativamente; para efectos de este estudio esta especie será considerada el estado basal del sistema. A continuación se muestra una representación de la forma en la que se encuentran enlazados los tres átomos de vanadio presentes en este cúmulo.

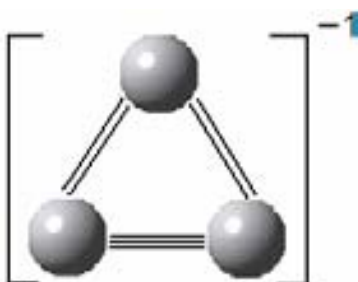


Figura 5.5.- Representación del orden de enlace presente en el trímero negativo V_3^- con $M = 2$.

Utilizando la información anterior, y partiendo de que los estados basales de los trímeros neutro y aniónico son aquellos que poseen multiplicidad 2 y 3 respectivamente, podemos calcular la AE (afinidad electrónica) del dímero de vanadio mediante la siguiente fórmula:

$$AE = E_{(\text{anión})} - E_{(\text{neutro})} = -2832.383182 \text{ H} - (-2832.339926) \text{ H}$$

$$AE = -0.043256 \text{ H} = -1.17708 \text{ eV} = -27.14357256 \text{ kcal mol}^{-1}$$

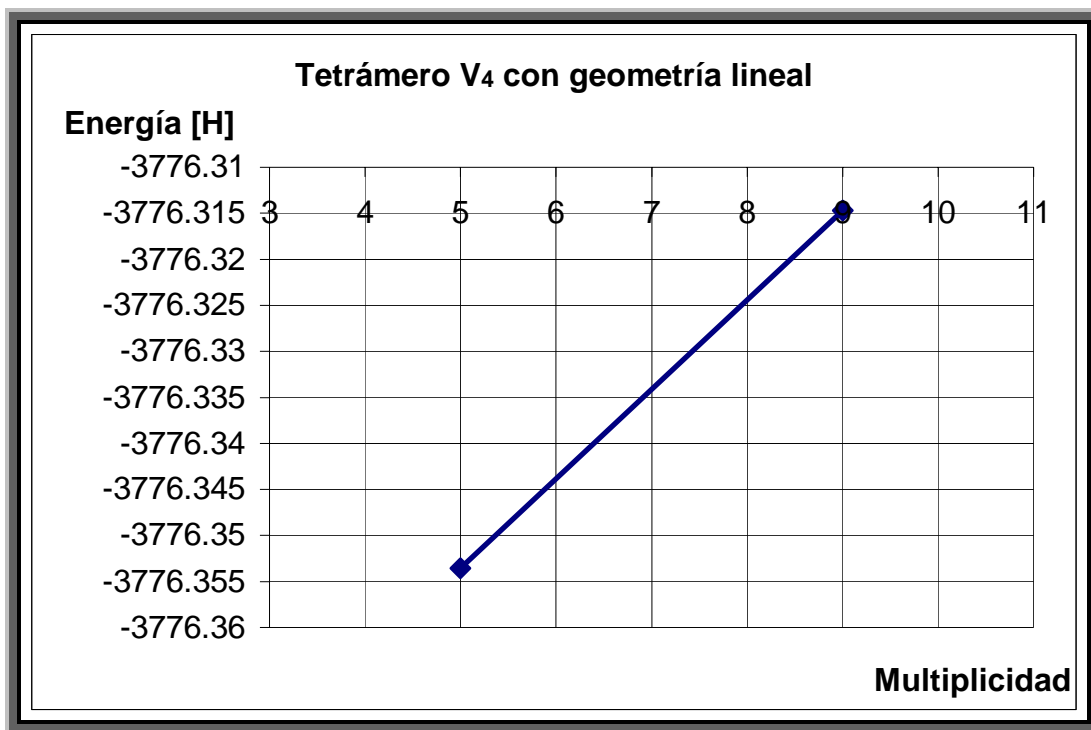
El valor de la AE reportado para este sistema trímerico de vanadio en la literatura es de -1.0909 eV, lo cual representa sólo una diferencia de -0.08618 eV con respecto al resultado obtenido durante nuestras investigaciones.

5.3.-RESULTADOS DEL TETRAMERO V₄ NEUTRO CON GEOMETRIA LINEAL

Con el funcional BP86 se realizaron cálculos del tipo todos los electrones, empleando la base DZVP2, para el tetrámero V₄ con geometría lineal. Los cálculos se realizaron para las multiplicidades 5 y 9 de la especie tetramérica neutra (V₄) con geometría lineal. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 5.5.

Tabla 5.5. Resultados obtenidos para el sistema V₄ neutro con geometría lineal.

M	E total (H)	E total (eV)	E total (Kcal/mol)	Distancia V-V (Å)			Orden de enlace		
				V1-V2	V2-V3	V3-V4	V1-V2	V2-V3	V3-V4
5	-3776.3535	-102762.1328	-2369699.618	2.13	2.24	2.13	2.64	2.01	2.23
9	-3776.3146	-102761.0754	-2369675.233	2.09	2.27	2.18	2.21	1.59	1.98



Gráfica 5.5. Energía (Hartrees) vs multiplicidad del cúmulo V₄ neutro con geometría lineal.

En la figura 5.6 se muestra una representación del orden de enlace entre cada uno de los átomos que forman este cúmulo, tomando en cuenta que los cálculos realizados indican que el sistema posee una multiplicidad igual a 5.

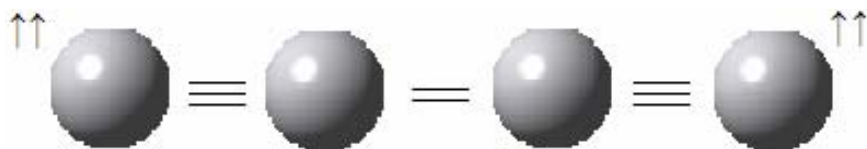


Figura 5.6.- Representación del orden de enlace presente en el V₄ con geometría lineal y M = 5

5.4.-RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL TETRÁMERO NEUTRO V₄ CON GEOMETRÍA CUADRADA.

Con el funcional BP86 se realizaron cálculos del tipo todos los electrones, empleando la base DZVP2, para el tetrámero V₄ con geometría cuadrada. Los cálculos se realizaron para las multiplicidades 1, 3, 5 y 9 de la especie tetramérica neutra (V₄) con geometría cuadrada. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 5.6.

Tabla 5.6. Resultados obtenidos para el sistema V₄ neutro con geometría cuadrada.

M	E total (H)	E total (eV)	Distancia V-V (Å)					Orden de enlace				
			V ₁ -V ₂	V ₁ -V ₃	V ₂ -V ₄	V ₃ -V ₄	V ₁ -V ₄	V ₁ -V ₂	V ₁ -V ₃	V ₂ -V ₄	V ₃ -V ₄	V ₁ -V ₄
1	-3776.50	-102766.17	2.12	2.11	2.12	2.12	3.51	1.71	1.95	1.91	1.75	0.57
3	-3776.48	-102765.62	2.10	2.09	2.11	2.08	3.45	1.67	1.85	1.91	1.88	0.51
5	-3776.46	-102765.13	2.20	2.14	2.14	2.19	3.67	1.45	1.80	1.90	1.50	0.38
9	-3776.33	-102761.68	2.91	2.74	2.91	2.74	4.23	0.33	0.77	0.68	0.99	0.30

En las siguientes figuras se muestran las longitudes, así como el orden de enlace entre los diferentes átomos que forman parte de cada uno de los cúmulos estudiados.

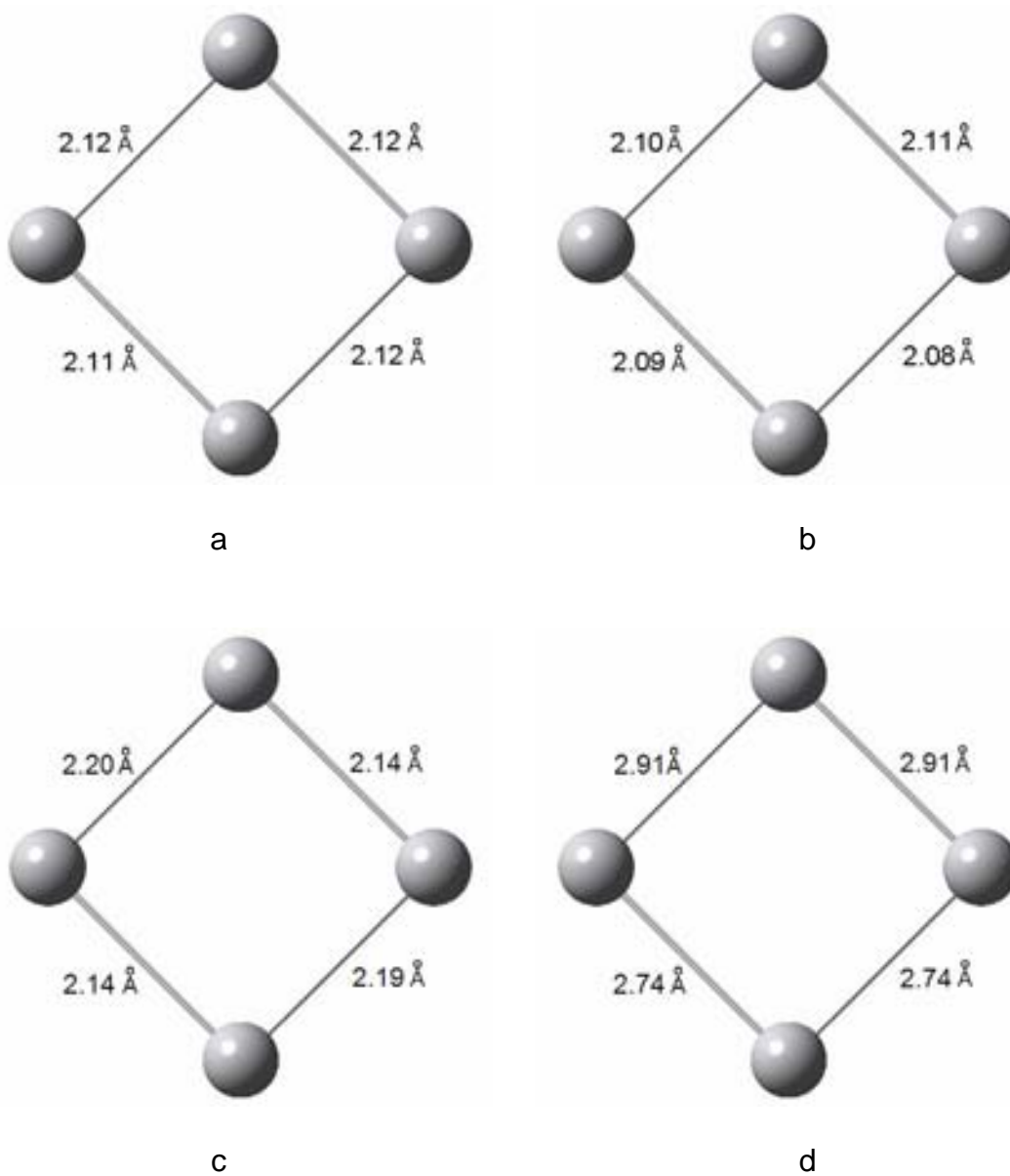


Figura 5.7.-Longitudes de los enlaces presentes en el tetrámero V_4 neutro con geometría cuadrada

a) $M = 1$, b) $M = 3$, c) $M = 5$, d) $M = 9$

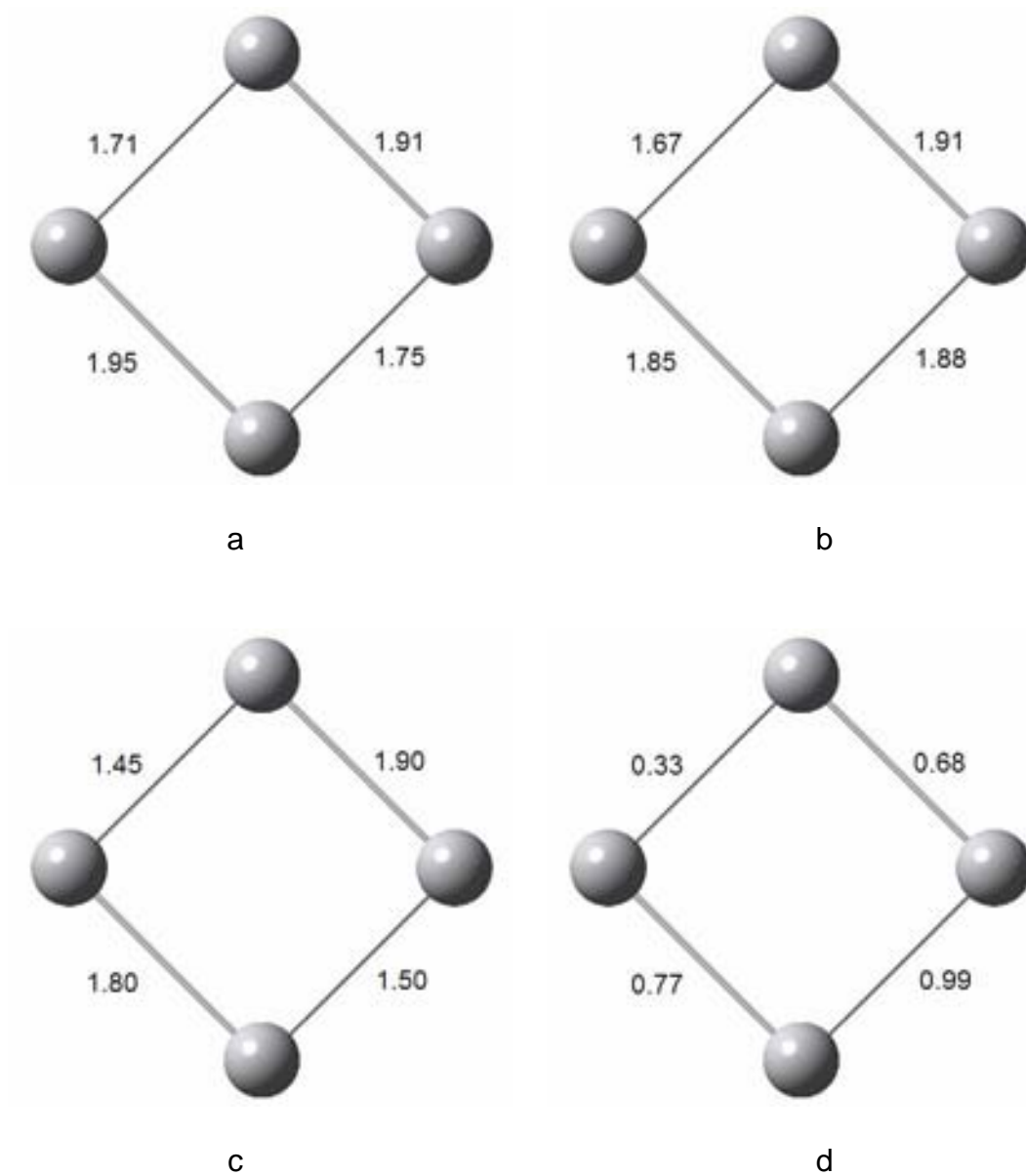
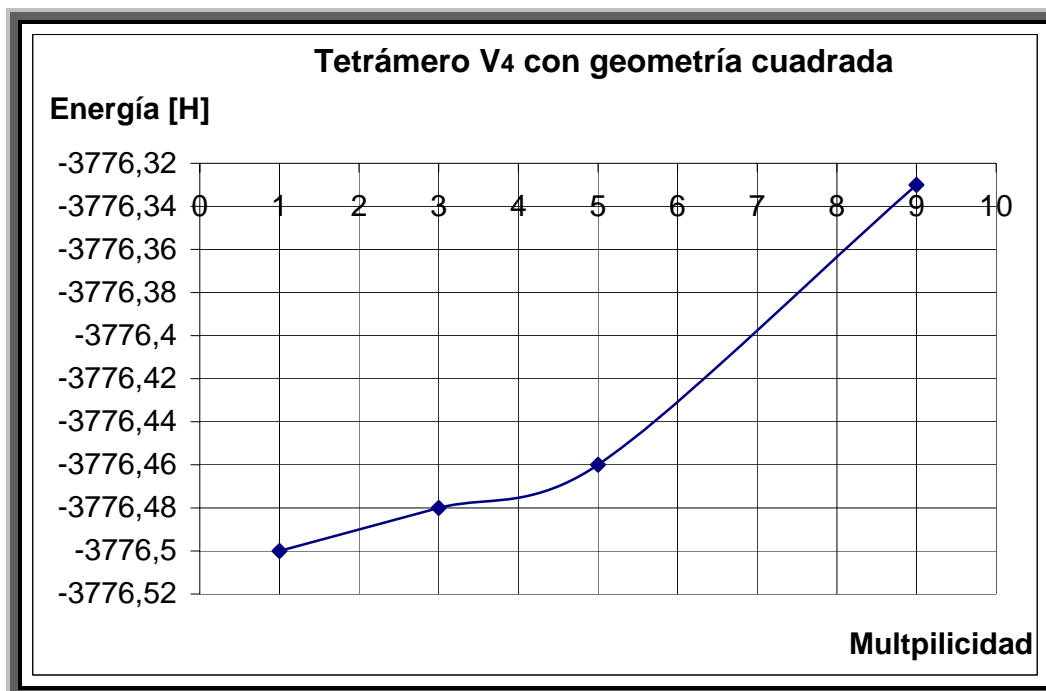


Figura 5.8.-Orden de enlace existente entre los 4 átomos de vanadio que forman el tetrámero V_4 neutro con geometría cuadrada a) $M = 1$, b) $M = 3$, c) $M = 5$, d) $M = 9$



Gráfica 5.6. Energía (Hartrees) vs multiplicidad del cúmulo V₄ neutro con geometría cuadrada.

Podemos observar que, así como en el caso del dímero y el trímero de vanadio, en el tetrámero continúan favoreciéndose las interacciones entre los núcleos metálicos que poseen multiplicidades bajas, siendo el sistema de menor energía aquel que presenta una multiplicidad igual a 1.

5.5.-RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL TETRÁMERO NEUTRO V4 CON GEOMETRÍA TETRAÉDRICA.

Con el funcional BP86 se realizaron cálculos del tipo todos los electrones, empleando la base DZVP2, para el tetrámero V₄ con geometría tetraédrica. Los cálculos se realizaron para las multiplicidades 1, 3, 5 y 9 de la especie tetramérica neutra (V₄) con geometría tetraédrica. Los resultados obtenidos se presentan a continuación en la tabla 5.7 (energía del cúmulo) y en la tabla 5.8 (distancia y orden de enlace entre los átomos del cúmulo).

Tabla 5.7. Resultados de energía obtenidos para el sistema V₄ neutro con geometría tetraédrica

Multiplicidad	<i>E total (H)</i>	<i>E total (eV)</i>	<i>E total (kcal/mol)</i>
1	-3776.52372071	-102766.7635	-2369806.400
3	-3776.46658367	-102765.2087	-2369770.546
5	-3776.45959565	-102765.0185	-2369766.161
7	-3776.42969062	-102764.2048	-2369747.395
9	-3776.45405621	-102764.8678	-2369762.685

Tabla 5.8. Distancia y orden de enlace obtenidos para el sistema V₄ neutro con geometría tetraédrica

M	Distancia V-V (Å)						Orden de enlace					
	V ₁ -V ₂	V ₁ -V ₃	V ₁ -V ₄	V ₂ -V ₃	V ₂ -V ₄	V ₃ -V ₄	V ₁ -V ₂	V ₁ -V ₃	V ₁ -V ₄	V ₂ -V ₃	V ₂ -V ₄	V ₃ -V ₄
1	2.282	2.284	2.283	2.283	2.283	2.284	2.201	1.567	1.775	1.610	1.985	1.663
3	2.276	2.332	2.257	2.260	2.203	2.274	2.266	1.231	1.522	1.751	1.823	1.510
5	2.284	2.526	2.357	2.350	2.112	2.326	2.370	1.118	1.344	1.537	2.149	1.468
7	2.292	2.292	2.274	2.296	2.291	2.296	2.257	1.350	1.636	1.629	1.646	1.410
9	2.158	2.493	2.507	2.505	2.496	2.157	2.952	1.248	1.035	1.037	1.171	1.851

En las siguientes figuras se muestran las longitudes, así como el orden de enlace entre los diferentes átomos que forman parte de cada uno de los cúmulos estudiados.

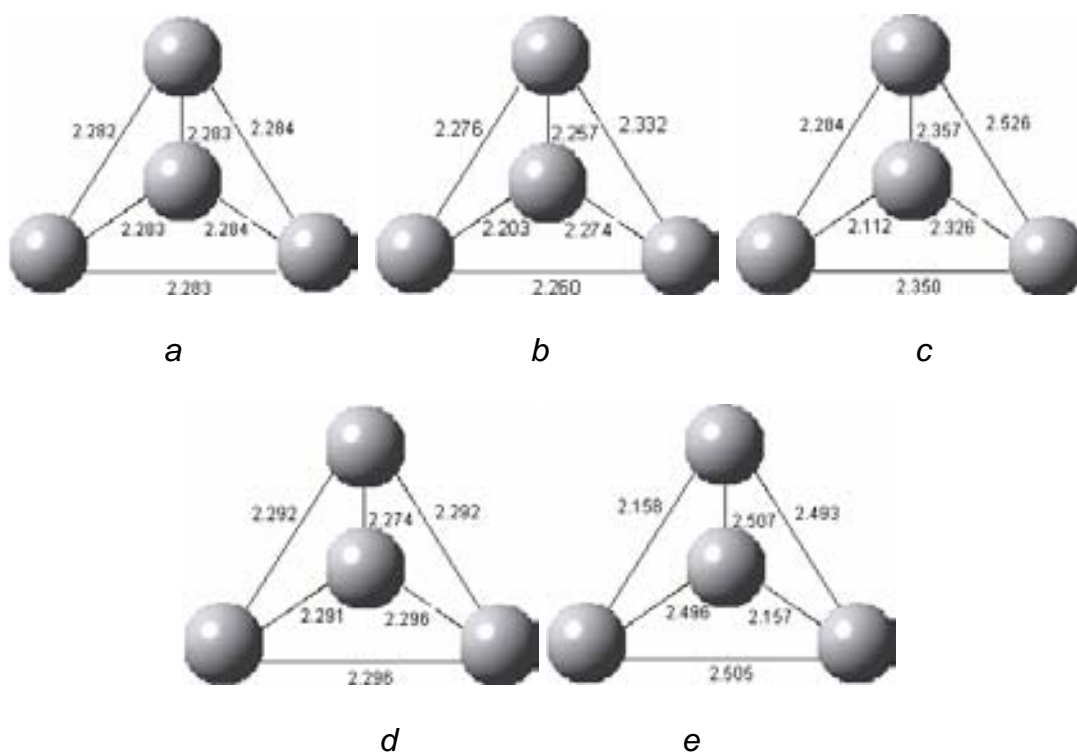


Figura 5.9.-Longitudes de los enlaces presentes en el tetrámero V_4 neutro con geometría tetraédrica a) $M = 1$, b) $M = 3$, c) $M = 5$, d) $M = 7$, e) $M = 9$.

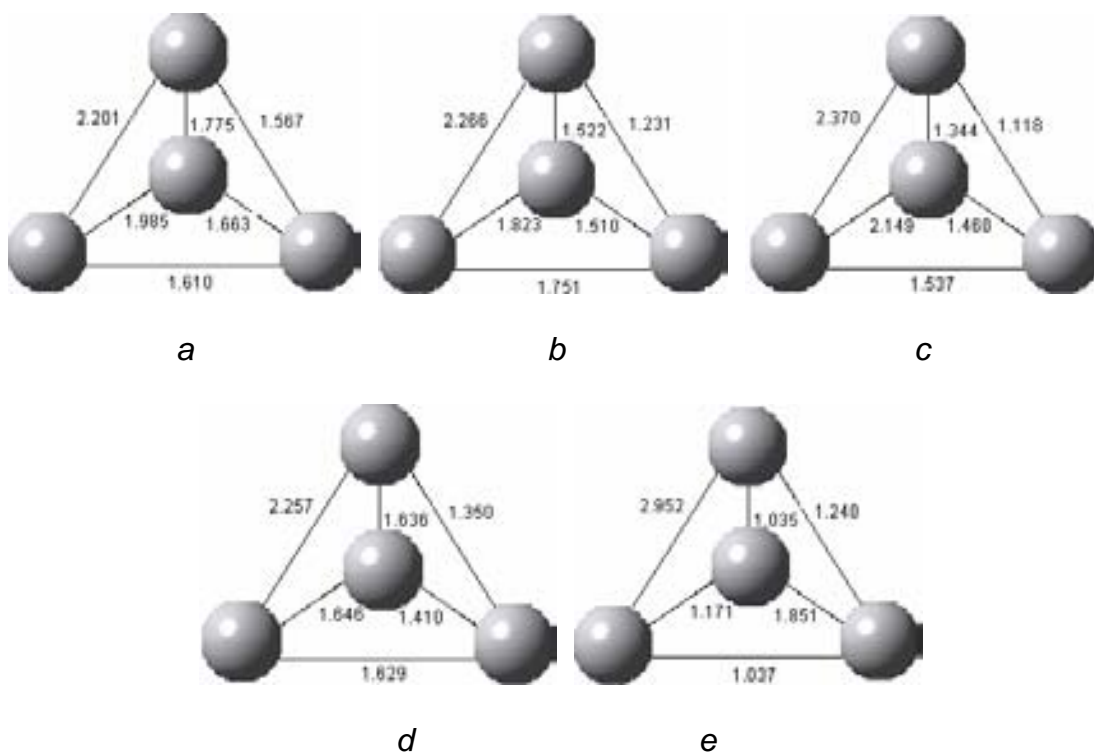
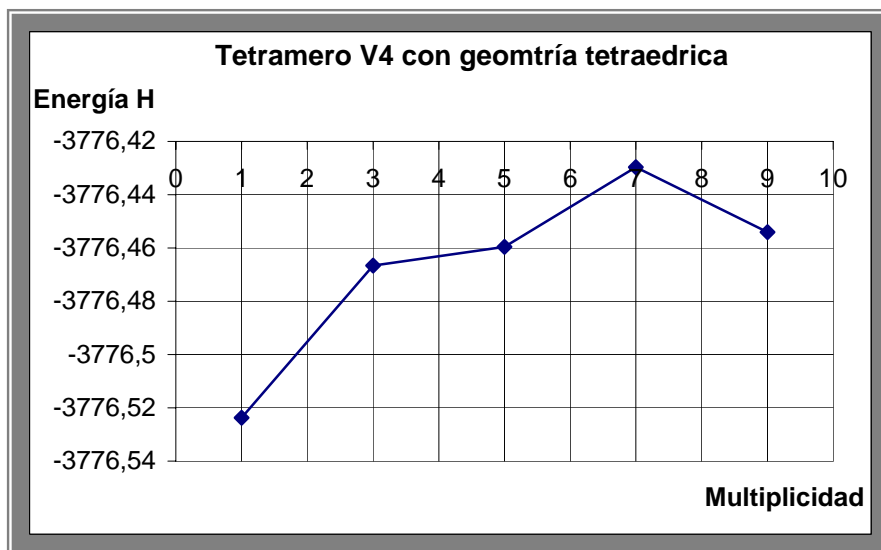


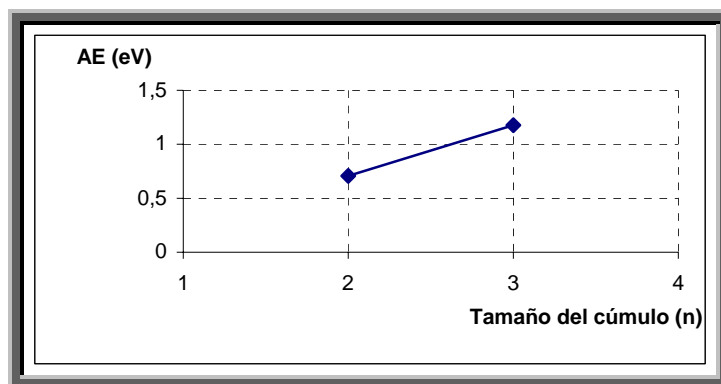
Figura 5.10.-Orden de enlace existente entre los 4 átomos de vanadio que forman el tetrámero V_4 neutro con geometría tetraédrica. a) $M = 1$, b) $M = 3$, c) $M = 5$, d) $M = 7$, e) $M = 9$.



Gráfica 5.7. Energía (Hartrees) vs multiplicidad del cúmulo V_4 neutro con geometría tetraédrica.

A partir de estas observaciones, podemos establecer que el estado basal de la especie tetramérica neutra, es aquel que posee una multiplicidad $M = 2S + 1$ equivalente a 1 y una geometría tetraédrica (ver Figura 5.9.a y 5.10.a).

Por otra parte, con los datos de energía de las especies dimérica y trimérica podemos construir la gráfica del valor de la afinidad electrónica del sistema en función del tamaño de átomos que participan en la estructura del cúmulo.



Gráfica 5.8. Energía de afinidad electrónica de los cúmulos de vanadio en función del tamaño del cúmulo (n)

5.6.- FRECUENCIAS VIBRACIONALES DE LOS ESTADOS BASALES.

En la tabla 5.9 se presentan las diferentes frecuencias vibracionales que se calcularon utilizando el programa Gaussian 2003, utilizando el funcional BPW91 y la base 6-31+G (d,p). Este estudio se realizó para los estados basales de las especies neutras del dímero, el trímero y tetrámero de vanadio.

Tabla 5.9. Frecuencias vibracionales de los estados basales de V_n ($n = 2, 3$ y 4).

Dímero (V_2)	Trímero (V_3)	Tetrámero (V_4)
650.076	174.549	201.802
	211.608	201.812
	485.375	282.805
		282.847
		282.860
		429.184

5.7.- COMPARACIÓN DE RESULTADOS CON OTROS MÉTODOS

En la tabla 5.10 se presenta la comparación entre los valores obtenidos durante esta investigación para el sistema dimérico del vanadio (V_2) y aquellos que se han reportado en la literatura hasta el momento. Estos resultados fueron reportados por Barde, Rienstra-Kiracofe y Schaefer⁽¹⁵⁾.

Método	Energía (eV)	Longitud de enlace (Å)	Frecuencia (cm^{-1})	Energía de disociación ^c (eV)
BP86 (de-Mon ks)	-51382.5	1.82	---	---
BPW91(Gaussian)	-51354.6	1.74	650.076	4.36
UHF	---	1.675	800	-0.61 ^d
B3LYP	---	1.747	687	1.38
B3P86	---	1.735	702	2.02
BHLYP	---	1.707	754	-3.13 ^d
BLYP	---	1.786	625	3.81
LSDA	---	1.741	687	6.32
Valor experimental	---	1.77^a	537.5^b	2.753

^aIonización difotónica resonante. Ref.8

^bIonización difotónica resonante. Ref.21

^cObtenida mediante la diferencia entre tres valores: la energía total del sistema menos dos veces la energía del estado basal del átomo menos la mitad de la energía vibracional predicha para el sistema.

^dLos valores negativos indican que no hay enlace.

Podemos observar que la longitud de enlace calculada utilizando los programas de-Mon y Gaussian no presenta una diferencia muy significativa con respecto a la que se reporta experimentalmente (el resultado obtenido con de-Mon difiere en 0.05 Å, mientras que el obtenido con Gaussian difiere en 0.03 Å). En el caso de las energías de disociación, se puede observar un contraste entre los resultados obtenidos empleando funcionales “puros” como BLYP, BP86 y LSDA o funcionales híbridos HF/DFT como B3LYP y B3P86.

Como referencia, para el caso de los sistemas V_3 y V_4 , las energías de disociación calculadas durante esta investigación son las siguientes:

$$DV_3 = 48.21 \text{ eV}$$

$$DV_4 = 66.21 \text{ eV}$$

Estas energías se calcularon mediante la diferencia entre la energía total del cúmulo menos la energía de un átomo de vanadio en estado basal multiplicada por tres o por cuatro, según se tratara del trímero o del tetrámero, respectivamente.

5.8.- ORBITALES HOMO Y LUMO DE LAS ESPECIES NEUTRAS

V_n ($n = 2,3,4$)

En la gráfica 9 se presentan los resultados de los orbitales moleculares de frontera: HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) que fueron calculados para las especies neutras de los cúmulos de vanadio V_n ($n = 2,3$ y 4). Estos orbitales se visualizaron con el programa GaussView versión 3.0.

A continuación se presentan las conclusiones más importantes que se pueden obtener al analizar la forma que adoptan estos orbitales moleculares.

***Sistema V_2**

Podemos observar que el HOMO de este sistema posee características de un orbital sigma enlazante. La interacción entre los orbitales de tipo $4s$ y $4p$ es la que actúa con mayor influencia sobre la forma de este orbital molecular. Estas cualidades hacen suponer que el dímero del vanadio posee características de un metal, ya que se encuentra altamente deslocalizado, de manera similar a la que se tiene en el “bulto” de estructura tipo fcc. El LUMO es un orbital sigma antienlazante y es el orbital que recibe al electrón cuando se forma la especie aniónica V_2^{-1} .

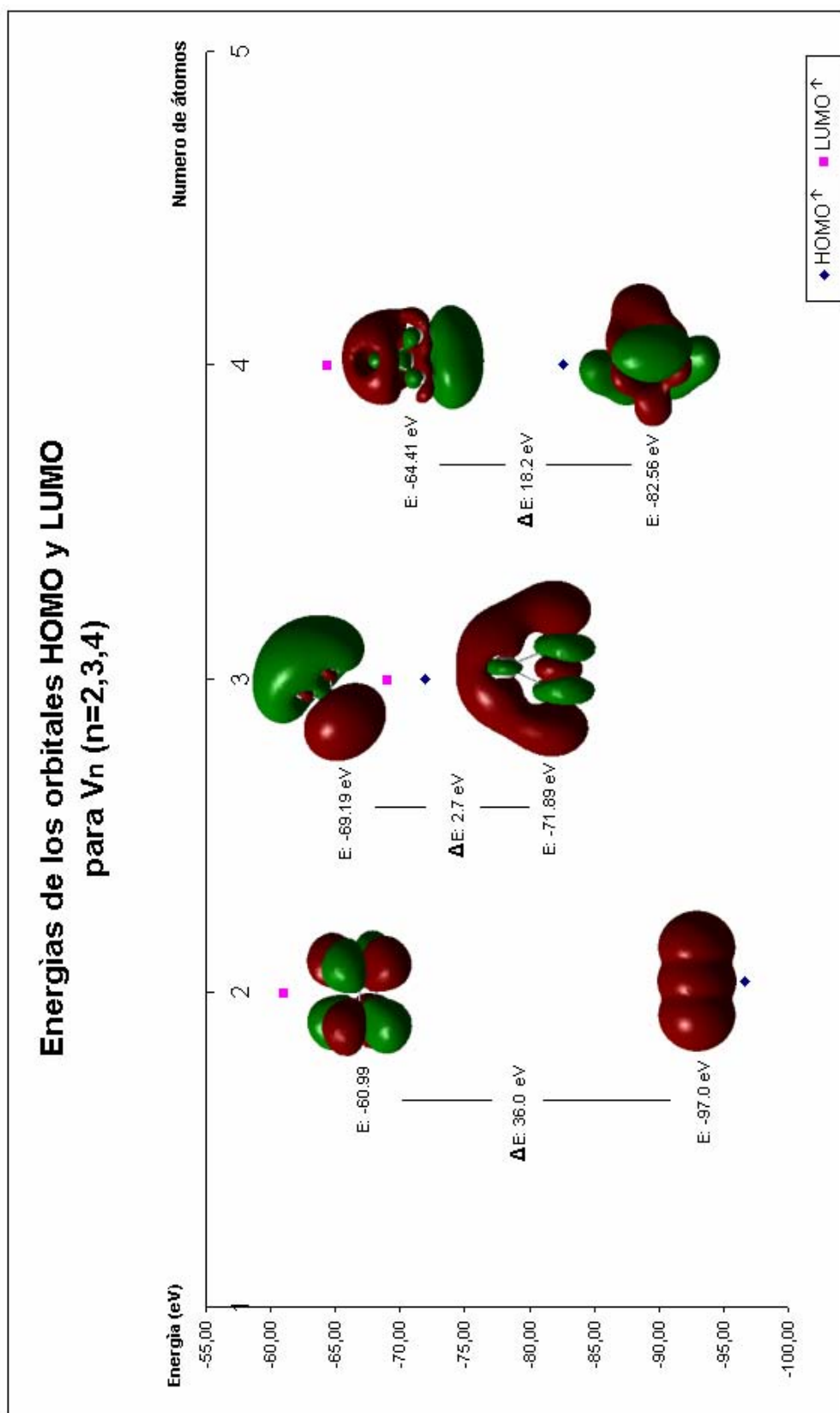
***Sistema V_3**

La visualización de este orbital muestra que el HOMO de este sistema, al igual que el HOMO del V_2 , posee características de un orbital sigma enlazante. Sin

embargo, la distribución de la densidad electrónica de este orbital es más compleja, puesto que se puede observar que existe una deslocalización del orbital entre los tres átomos de vanadio pero también está presente una zona de antienlace (zona verde) dentro del cúmulo. La interacción entre los orbitales de tipo s y p es la que actúa con mayor influencia sobre la forma de este orbital molecular. Por otra parte, cabe destacar que la diferencia entre la energía del HOMO y el LUMO para este trímero es relativamente muy pequeña (2.7 eV).

***Sistema V_4**

Para el tetrámero, las características del HOMO y el LUMO se hacen mucho más complejas que en los sistemas anteriores. La principal diferencia que se puede observar entre el sistema V_4 y los sistemas V_2 y V_3 es que para el primero el HOMO está formado principalmente por una contribución de los orbitales tipo d del vanadio. Es importante denotar que este sistema presenta también zonas de deslocalización como el sistema V_3 , pero la diferencia entre las energías de los orbitales HOMO y LUMO presenta un comportamiento más parecido al sistema V_2 . Estas características tan diferentes entre un sistema y otro reflejan los cambios drásticos (de estructura y de geometría) al aumentar el tamaño del cúmulo, y son las que dificultan considerablemente el estudio de estos sistemas.



Gráfica 9. Orbitales HOMO y LUMO de los sistemas V_n ($n = 2,3,4$)

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

Hemos visto que, a partir de los estudios teóricos realizados durante esta investigación, los cúmulos de átomos de vanadio presentan propiedades magnéticas y electrónicas únicas debido a su tamaño y estructura. También se ha visto que es posible determinar los estados de mínima energía de forma satisfactoria para cúmulos de metales de transición como el vanadio utilizando el método de Teoría de Funcionales de la Densidad (TDF), en particular utilizando el programa de-Mon ks y empleando el funcional BP86 y la base DZVP2.

En particular, en este trabajo se encontraron los estados basales (de mínima energía) para las especies neutras y cargadas negativamente de los sistemas V_n^m , siendo $n = 2, 3$ ó 4 y $m = 0$ ó -1 .

Sobre el dímero de vanadio (V_2), el modelo computacional empleado indica que el estado basal de este dímero es un triplete ($M = 3$), con una energía total igual a -51381.81 eV. La principal característica que nos hace pensar que este es el estado basal del sistema, además de la comparación entre los resultados obtenidos cuando se estudiaron otras multiplicidades (1 y 5) es la longitud de enlace, de 1.82 Å, que comparada con la reportada en la literatura⁽¹⁵⁾ 1.77 Å presenta diferencia relativamente pequeña de 0.05 Å. En comparación, los obtenidos con el programa Gaussian, empleando el funcional BPW91 y la base 6-31+G (d,p), reportan una longitud de enlace entre ambos átomos de 1.74 Å, lo que representa una diferencia de 0.03 Å con respecto al resultado experimental y

0.08 Å al compararlo con nuestros resultados. La frecuencia vibracional de este sistema, determinada utilizando el programa Gaussian, con el funcional y la base antes mencionados, se reporta con el valor de 650.1 cm^{-1} , un valor satisfactorio pues el experimental⁽¹⁵⁾ se reporta como 537.5 cm^{-1} .

Para la especie negativa podemos observar que aumentan las propiedades magnéticas del sistema al agregarse un electrón, pues la multiplicidad aumenta de 3 en el dímero neutro a 4 en el dímero con carga negativa. La longitud de enlace aumenta un poco de 1.81 Å a 1.84 Å .

Para el caso del trímero (V_3), se encontró que el estado de mínima energía para este cúmulo correspondía a aquel que adoptaba una geometría trigonal semejante aun triángulo isósceles, con longitudes de enlace de 2.21 Å , 2.21 Å y 1.99 Å para la base del triángulo. La multiplicidad, $M = 2$, para este sistema indica que el estado basal del cúmulo de V_3 es un doblete. La misma geometría se presenta para el caso del trímero con carga negativa, pero la longitud de la base se estrecha un poco, pasando de 1.99 Å de la especie neutra a 1.90 Å en la especie con carga negativa. Esto nos hace pensar que el dímero mantiene una presencia importante en este sistema, en lugar de presentarse un enlace homogéneo entre los tres átomos del vanadio. Cabe mencionar que también se realizó el análisis del sistema trimérico con geometría lineal, tanto para la especie neutra como la especie cargada negativamente; sin embargo se observó que esta estructura es significativamente alta en energía en comparación con la geometría

trigonal, es por eso que en este trabajo solo se expusieron los resultados para esta última estructura.

En el caso del sistema formado por 4 átomos de vanadio, se estudiaron las tres geometrías que podría presentar el sistema, es decir la geometría lineal (monodimensional), la cuadrada (bidimensional) y la tetraédrica (tridimensional), probando con distintas multiplicidades para cada geometría. En este trabajo encontramos que, según el modelo computacional empleado, el sistema de mínima energía corresponde al tetrámero (V_4) con geometría tetraédrica con una multiplicidad igual a 1. Como se mencionó en el capítulo 5, y gracias al estudio de los orbitales HOMO Y LUMO para los tres sistemas neutros, las características de este sistema son mucho más complejas que en los sistemas anteriores. La principal diferencia que se puede observar entre el sistema V_4 y los sistemas V_2 y V_3 es que para el primero el HOMO esta formado principalmente por una contribución de los orbitales tipo d del vanadio, a diferencia de lo que ocurre para los sistemas V_2 y V_3 , en los que la principal interacción que determina la estructura del sistema es la que existe entre los orbitales 4s y 4p. Este tipo de fenómenos son los que resaltan la importancia de estudiar todas las especies de los cúmulos de vanadio, pues presentan propiedades únicas y diferentes a las del “bulto” .

El estudio de este tipo de sistemas se muestra como un gran reto para las técnicas computacionales actuales debido a la alta complejidad de los sistemas conformados por elementos de transición; sin embargo, y como puede observarse por los resultados de este trabajo, el funcional BP86 en conjunto con la base

DZVP2, es una útil herramienta de la química cuántica computacional que permite analizar las propiedades de sistemas que incluyan elementos como lo son el vanadio, el escandio y el titanio(12).

APENDICE 1

Andrés Manuel del Río

“El uso, que es tirano de las lenguas, ha querido que se llame vanadio, por no sé que divinidad escandinava; más derecho tenía otra mexicana, que en sus tierras se halló hace treinta años”.



En 1801 el profesor Andrés Manuel del Río, que trabajaba en la ciudad de México, recibió unas muestras de un mineral encontrado cerca del pueblo de Cimapán. Después de un análisis llegó a la conclusión de que contenía un nuevo elemento metálico. Al comprobar que calentando los compuestos de este elemento cambiaban su color al rojo, lo denominó eritronio. La poca confianza en su descubrimiento le hizo afirmar posteriormente que lo que había en el mineral de plomo era cromo y no un nuevo elemento.

El eritronio fue redescubierto en 1830 por el sueco Nils Gabriel Sefström. Al ver los colores de sus sales en disolución le asignó el nombre de vanadio en honor a Vanadis, la diosa escandinava de la belleza y la juventud.

REFERENCIAS

- ¹M. Valden, X. Lai, y D. W. Goodman, *Science* 281, 1647 (1998).
- ²A. T. Bell, *Science* 299, 1688 (2003).
- ³I. M. Billas, J. A. Becker, A. Chatelain, y W. A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.* 71, 4067 (1993).
- ⁴S. Liu, H. Zhai, y L. Wang, *J. Chem. Phys.* 117, 9758 (2002).
- ⁵Y. M. Hamrick y M. D. Morse, *J. Phys. Chem.* 93, 6494 (1989)
- ⁶M. R. Zakin et al., *Chem. Phys. Lett.* 135, 223 (1987)
- ⁷C. X. Su, D. A. Hales, y P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* 99, 6613 (1993).
- ⁸E. M. Spain, J. M. Behm, y M. D. Morse, *J. Chem. Phys.* 96, 2511 (1992)
- ⁹H. Wu, S. R. Desai, y L. Wang, *Phys. Rev. Lett.* 77, 2436 (1996)
- ¹⁰C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, New York, 1986)
- ¹¹G. Cuevas, F. Cortés, *Introducción a la química computacional*, FCE
- ¹²M. Castro, D. R. Salahub. *Phys. Rev.* 49, 11842 (1994)
- ¹³I. N. Levine, *Química Cuántica*, 5ª.ed, Ed. Prentice Hall, 2001
- ¹⁴D. McQuarrie. *Physical chemistry: a molecular approach*, University Science Books
- ¹⁵C. J. Barden, J. C. Reinstra-Kiracofe, H. F. Schaefer III. *J. Chem. Phys.* 113, 690 (2000).
- ¹⁶L. S. Wang, H. S. Cheng, and J. Fan, *J. Chem. Phys.* 102, 9480 (1995).
- ¹⁷M. Castro, D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.*, 100, 8233, (1994).
- ¹⁸S. Sirois, M. Castro, and D. R. Salahub, *Int. J. Quantum Chem., Q. Chem. Symp.*, 28, 645, (1994)
- ¹⁹M. Castro, *Int. J. Quantum Chem.*, 64, 223-230, (1997).
- ²⁰A. Zacarias, H. Torrens, M. Castro, *Int. J. Quantum Chem.*, 61, 467-473, (1997).
- ²¹E. M. Spain y M. D. Morse, *J. Chem. Phys.* 96, 2479 (1992)