



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

FACULTAD DE CIENCIAS

PROPIEDADES ESTRUCTURALES,  
VIBRACIONALES Y ELECTRÓNICAS DE  
NANOCÚMULOS DE ALUMINIO.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Física

PRESENTA:

María Mansurova

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Luis Antonio Pérez López



2009



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

FACULTAD DE CIENCIAS

PROPIEDADES ESTRUCTURALES,  
VIBRACIONALES Y ELECTRÓNICAS DE  
NANOCÚMULOS DE ALUMINIO.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Física

PRESENTA:

María Mansurova

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Luis Antonio Pérez López



2009

## Hoja de datos del jurado

1. Datos del alumno  
Mansurova  
María  
5527446905  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias  
Física  
405490246
2. Datos del tutor  
Dr.  
Luis Antonio  
Pérez  
López
3. Datos del sinodal 1  
Dr.  
Ignacio Luis  
Garzón  
Sosa
4. Datos del sinodal 2  
Dra.  
Vicenta  
Sánchez  
Morales
5. Datos del sinodal 3  
Dr.  
Jorge Ramón  
Soto  
Mercado
6. Datos del sinodal 4  
Dra.  
María del Rocío  
Nava  
Lara
7. Datos del trabajo escrito  
Propiedades estructurales, vibracionales y electrónicas de nanocúmulos de aluminio.  
48 p.  
2009

# Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme la oportunidad de una educación de gran calidad, en especial a la Facultad de Ciencias, y al Instituto de Física por permitirme el uso de sus instalaciones así como su equipo de cómputo durante la elaboración de esta tesis.

Agradezco al Dr. Luis Antonio Pérez López por su tiempo y asesoría a lo largo de la elaboración de esta tesis, así como a mis sinodales Dr. Ignacio Luis Garzón Sosa, Dra. Vicenta Sánchez Morales, Dr. Jorge Ramón Soto Mercado y Dra. María del Rocio Nava Lara.

Agradezco a la DGAPA-UNAM por el apoyo recibido por medio del proyecto PAPIIT IN113008 y al CONACYT por el apoyo recibido a través del proyecto ‘Propiedades estructurales, electrónicas y térmicas de cúmulos de aluminio’ dentro de la convocatoria 2008 de ‘Apoyo para investigadores nacionales para el fortalecimiento de actividades de tutoría y asesoría de estudiantes de nivel licenciatura’.

Asimismo, agradezco al departamento de supercómputo de la DGSCA-UNAM por permitir el uso de las computadoras Bakliz y KanBalam donde parte de los cálculos presentados en esta tesis fueron realizados.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Potencial de Gupta</b>	<b>5</b>
2.1. Modelo de Amarre Fuerte . . . . .	5
2.2. Aproximación de Segundo Momento . . . . .	6
<b>3. Teoría del Funcional de la Densidad</b>	<b>11</b>
3.1. El principio variacional de Hohenberg-Kohn . . . . .	12
3.2. Las ecuaciones de Kohn-Sham . . . . .	13
3.3. La aproximación de Gradiente Generalizado . . . . .	15
<b>4. Métodos Computacionales</b>	<b>17</b>
4.1. Algoritmos Genéticos . . . . .	17
4.2. Gradiente Conjugado . . . . .	18
4.3. Implementación de DFT . . . . .	19
4.3.1. SIESTA . . . . .	20
<b>5. Resultados</b>	<b>23</b>
5.1. Cúmulos $Al_{45}$ . . . . .	27
5.2. Cúmulos $Al_{46}$ . . . . .	33
5.3. Cúmulos $Al_{47}$ . . . . .	39
<b>6. Conclusiones</b>	<b>45</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>47</b>

# Resumen

Hoy en día es de suma importancia investigar las propiedades estructurales, vibracionales y electrónicas de cúmulos de aluminio, ya que se ha sugerido que éstos podrían presentar el fenómeno de superconductividad a temperaturas muy altas (alrededor de 200 K) en los tamaños de 45 y 47 átomos.

En este trabajo se han obtenido algunas estructuras de los cúmulos aniones, cationes y neutros de  $Al_{45}$ ,  $Al_{46}$  y  $Al_{47}$  a partir de los mínimos de potencial de Gupta como primera aproximación, encontrados empleando algoritmos genéticos y la técnica de gradiente conjugado. Posteriormente, estas estructuras fueron optimizadas utilizando DFT (teoría del funcional de la densidad) implementado por medio de SIESTA con aproximación GGA-PBE, una base DZP y un pseudopotencial de Troullier-Martins.

Posteriormente, se calcularon algunas propiedades de estos cúmulos tales como la simetría, la quiralidad, densidad de estados electrónicos, nivel de Fermi, brecha HOMO-LUMO y frecuencias armónicas de vibración a una temperatura de 0 K. Utilizando las frecuencias de vibración se calculó la energía de Helmholtz como función de la temperatura hasta los 300 K, indicando qué isómeros son los más estables a temperatura ambiente. Además, las densidades de estado electrónicos fueron comparadas con el espectro de fotoemisión de los cúmulos aniones a temperatura ambiente obtenido experimentalmente por el Dr. Lai-Sheng Wang.

La evolución de la energía de Helmholtz de los isómeros más estables a temperatura 0 K como función de la temperatura indica que, en general el cúmulo de menor energía a 0 K no lo es a temperatura ambiente. Esto concuerda con el hecho de que los cúmulos aniones cuyas densidades de estado electrónicas se parecen más a los espectros de fotoemisión obtenidas por el Dr. Lai-Sheng Wang no son los de la mínima energía a 0 K. Además, se observa que los cúmulos de  $Al_{45}^-$ ,  $Al_{46}^-$  y  $Al_{47}^-$  más estables a temperatura ambiente tienen simetría muy baja y una brecha HOMO-LUMO variable.

Estos cúmulos son buenos candidatos para aclarar si se tiene una transición a la fase superconductora a la temperatura ambiente.

# Capítulo 1

## Introducción

En las últimas décadas, se ha desarrollado un nuevo campo de la física, comúnmente llamado nanociencia [1]. Este campo se extiende a través de la física, química e ingeniería, abordando un gran número de problemas desde ciencias básicas hasta aplicaciones tecnológicas. El propósito de la nanociencia es entender el comportamiento de objetos cuyo tamaño está en el intervalo de 1-100 nanómetros aproximadamente. Este tipo de objetos son intermedios entre átomos, moléculas y materia en bulto. Sus propiedades son peculiares, ya que son cualitativamente diferentes de las propiedades de los átomos que los constituyen y las propiedades de la materia macroscópica. En particular, los objetos a escala nanométrica presentan propiedades que varían drásticamente con el tamaño. Esto abre la posibilidad de controlar sus propiedades, si se controla el proceso de su formación.

Dentro de los objetos nanométricos, un lugar especial lo ocupan los *nanocúmulos*. Nanocúmulos se definen comúnmente como agregados de tamaño nanométrico que constan de 10 a  $10^6$  átomos o moléculas [2].

A diferencia de las moléculas, los nanocúmulos no tienen un tamaño o composición fijos. Por ejemplo, una molécula de agua consta de un átomo de oxígeno y dos átomos de hidrógeno, cuyas posiciones están fijas. En contraste, un cúmulo de aluminio, oro o sodio puede tener cualquier número de átomos, cuyas morfologías varían para un tamaño dado. Hay casos intermedios que no se pueden clasificar fácilmente, por ejemplo el cúmulo de  $C_{60}$  cuya morfología está muy bien definida y es más parecido a una molécula que a un cúmulo. Además, los cúmulos pueden estar compuestos por uno o varios tipos de átomos y ser neutros o cargados. También puede variar el tipo de fuerza que los une.

En general, las propiedades de los cúmulos que contienen unos cientos de átomos dependen fuertemente de su tamaño (por ejemplo, estructura geométrica y electrónica, energía de amarre, temperatura de fusión). Por otro lado, las propiedades de los cúmulos grandes que contienen varios miles de átomos varían suavemente, tendiendo a las propiedades de la materia en bulto conforme su tamaño aumenta. Las propiedades de los cúmulos son tan peculiares porque son objetos finitos, de forma que no se puede aplicar la invariancia traslacional de una red como en un objeto macroscópico. Además, como son objetos tan pequeños, la razón de superficie a volumen es muy grande, de forma que la superficie incluyendo los bordes y los vértices tiene una contribución importante a la energía [3].

Debido a la gran utilidad del aluminio en fase macroscópica, se ha preguntado si los cúmulos

de aluminio serían igual de útiles. Los primeros estudios experimentales sobre la formación de los cúmulos de aluminio datan de 1992 [4]. Más recientemente, se ha realizado un estudio exhaustivo de la estructura electrónica de los cúmulos de aluminio  $Al_x^-$  ( $x=1-162$ ), sugiriendo un posible empaquetamiento geométrico en aquellos que contienen más de 100 átomos [5].

El átomo de aluminio contiene 13 electrones y su configuración electrónica es:  $[Ne]3s^23p^1$ . La separación en energía entre los niveles 3s y 3p en un átomo de aluminio es de 3.6 eV. En el aluminio en fase macroscópica ocurre el traslape de las bandas 3s y 3p, por lo que es relevante saber cual es el tamaño de cúmulo en el que este traslape ocurre por primera vez. En los estudios de espectroscopía de emisión fotoelectrónica [5], se han observado picos que se deben a las bandas 3p y 3s. Conforme el tamaño del cúmulo aumenta estos picos se van acercando hasta que se convierten en uno solo en el cúmulo  $Al_9$ , lo que indica el traslape de bandas. Este estudio provee una fuerte evidencia de cierre de capas electrónicas en  $Al_{13}^-$  (número mágico 40), al igual que en cúmulos más grandes, en particular  $Al_{46}$ .

En cuanto a la geometría de los cúmulos de aluminio, se ha realizado un estudio de  $Al_n^+$  y  $Al_n^-$  ( $n=13-34$ ) utilizando la teoría de funcional de la densidad con aproximación GGA-PBE [6]. Este estudio sugiere que para los cúmulos de 13 a 22 átomos predomina una estructura geométrica icosaedrales, mientras que para cúmulos de 23 a 34 átomos hay una fuerte competencia entre estructuras tipo icosaedro, dodecaedro, fragmentos de red cristalina cúbica centrada en las caras como en fase macroscópica de aluminio y una estructura hexagonal prismática. En otro estudio, se ha investigado la estructura teórica de  $Al_n^+$  ( $n=46-62$ ) determinando que en particular los cúmulos  $Al_{46}^+$  y  $Al_{47}^+$  tienen una estructura más bien desordenada y de muy baja simetría [7].

Uno de los trabajos más interesantes sobre las propiedades de los cúmulos de aluminio sugiere que  $Al_{45}^-$  y  $Al_{47}^-$  podrían tener una temperatura crítica alta para la transición superconductoras. En ese trabajo, se realizaron mediciones de la capacidad calorífica de algunos cúmulos de aluminio aislados y de tamaño definido. La capacidad calorífica de  $Al_{45}^-$  y  $Al_{47}^-$  presenta un ‘salto’ reproducible alrededor de 200 K [8]. Este comportamiento es consistente con predicciones teóricas acerca de transiciones superconductoras en los cúmulos de aluminio [9]. Además, los autores de este trabajo argumentan que este salto en la capacidad calorífica no puede deberse a una transición de fusión o pre-fusión, ya que típicamente estas transiciones ocurren alrededor de 300 K [8].

La motivación principal para esta tesis fue el interés generado alrededor de los cúmulos de  $Al_{45}^-$  y  $Al_{47}^-$  por las razones expuestas en el párrafo anterior. Debido a esto, el objetivo de esta tesis es investigar propiedades estructurales y electrónicas de los cúmulos  $Al_{45}$ ,  $Al_{46}$  y  $Al_{47}$ . Se decidió estudiar las mismas propiedades de  $Al_{46}$  para tratar de entender porque la transición de fase no ocurre en este cúmulo.

El punto de partida para entender la naturaleza de un cúmulo debe ser la determinación de su estructura. Con este problema en mente, se debe preguntar cuál es la estructura de mínima energía del cúmulo compuesto de un número dado de átomos. Para responder esto se debe encontrar el mínimo global de una *superficie de energía potencial* del cúmulo. Entonces, se debe decidir qué potencial usar y qué método de búsqueda utilizar para encontrar los mínimos de esa superficie. En esta tesis, se decidió utilizar como primera propuesta el potencial de Gupta ya que es un potencial de muchos cuerpos que describe muy bien sistemas metálicos en fase macroscópica. Para encontrar los mínimos de este potencial se usaron algoritmos genéticos ya que tienen la capacidad de explorar la superficie de potencial y encontrar mínimos de diferentes valles, aunque no se garantiza que se ha encontrado el mínimo global. Luego, se escogieron algunos cúmulos de más baja energía y cúmulos más compactos o de distancia mínima a una temperatura de 0 K.

El potencial de Gupta es un potencial clásico para materia en fase macroscópica, debido a

esto las estructuras encontradas utilizando este potencial no son una buena aproximación a las estructuras reales. Para obtener mejores resultados, los isómeros de mínima energía encontrados con potencial de Gupta se utilizan como primera aproximación en un método de primeros principios de DFT (Teoría del Funcional de la Densidad). De esta forma, se optimizaron las estructuras de diez cúmulos de mínima energía neutros, así como sus aniones y cationes, utilizando la técnica de gradiente conjugado para encontrar las geometrías más estables. Para caracterizar los isómeros optimizados se estudiaron sus propiedades tales como: simetría, quiralidad, nivel de Fermi y brecha HOMO-LUMO. Además, se calculó la densidad de estados electrónicos para todos los cúmulos.

Todos los cálculos mencionados anteriormente, fueron realizados para los cúmulos a una temperatura de 0 K. Para estimar qué cúmulos serían los más estables a temperatura ambiente se calcularon sus frecuencias armónicas de vibración y se calculó la energía libre de Helmholtz.

Las densidades de estados de los aniones de  $Al_{45}$ ,  $Al_{46}$  y  $Al_{47}$  fueron comparadas con datos experimentales proporcionados por el Dr. Lai-Sheng Wang obtenidos por espectroscopía fotoelectrónica a temperatura ambiente.

En los capítulos 2 y 3 de este trabajo se hace una revisión de los fundamentos teóricos del potencial de Gupta y de la teoría del funcional de la densidad (DFT) respectivamente. En el cuarto capítulo, se analizan los métodos computacionales de búsqueda de mínimos (algoritmos genéticos y gradiente conjugado) así como las implementaciones computacionales de DFT. En particular, se discute el programa SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*). En el quinto capítulo se presentan los resultados obtenidos. Finalmente, en el sexto capítulo se mencionan las conclusiones de este trabajo.



## Capítulo 2

# Potencial de Gupta

El potencial de Gupta es un potencial de muchos cuerpos. Este tipo de potenciales describen algunas características de sistemas metálicos mejor que los potenciales que sólo consideran interacciones por pares: por ejemplo, la discrepancia de Cauchy en las constantes elásticas de los sólidos y la estimación incorrecta de la energía de formación de vacancias. Un potencial de muchos cuerpos incluye la estructura de bandas del enlace metálico a nivel fenomenológico. Un método simple de relacionar la estructura atómica y electrónica sin recurrir a cálculos de primeros principios es el modelo de amarre fuerte [10].

### 2.1. Modelo de Amarre Fuerte

Para introducir el potencial de Gupta es conveniente primero hablar del modelo de amarre fuerte. Este modelo es una aproximación básica para describir los electrones de la banda 3d de metales de transición, porque estos electrones están localizados lo que indica un comportamiento fuertemente correlacionado. En este caso, la interacción entre electrones se debe describir por una interacción de muchos cuerpos.

En este modelo, se asume que las eigenfunciones del hamiltoniano de átomo libre son despreciables a distancias mayores que la constante de red del cristal que forman los átomos de tal forma que los sitios de la red se tratan independientemente. Además, se asume que la corrección al potencial de átomo libre, que se requiere para obtener el hamiltoniano completo del sistema, es apreciable sólo cuando los orbitales atómicos son pequeños.

De esta forma, el hamiltoniano de un electrón en un cristal puede escribirse como:

$$H = H_A + V = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_A(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) - v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) \quad (2.1)$$

donde  $\mathbf{r}$  es el vector de posición del electrón y  $\mathbf{r}_n$  es la posición del núcleo al que pertenece el electrón. La influencia de los demás átomos del cristal en la vecindad donde el electrón es bien localizado se describe por una perturbación  $v$  al potencial  $V_A$  del átomo libre. Por lo tanto, la perturbación puede expresarse como  $v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) = \sum_m V_A(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m)$ .

Además, se espera poder describir los electrones del cristal en términos de superposición lineal de eigenfunciones atómicas (LCAO), ya que la perturbación es pequeña [11]. De esta forma:  $\Psi_k(\mathbf{r}) =$

$\sum_j C_{kj} \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$  donde la suma va sobre todos los sitios de la red. Esta función cumple con los requisitos de teorema de Bloch[12] si  $C_{kj} = N^{-\frac{1}{2}} e^{ik \cdot \mathbf{r}_j}$  de tal forma que:  $\Psi_k(\mathbf{r}) = N^{-\frac{1}{2}} \sum_j e^{ik \cdot \mathbf{r}_j} \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ . La energía a primer orden del electrón se encuentra calculando los elementos de la matriz diagonal del hamiltoniano:

$$E(k) \approx \langle k | H | k \rangle = N^{-1} \sum_m \sum_j e^{ik \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_m)} \langle \Phi_m | H | \Phi_j \rangle \quad (2.2)$$

donde  $\Phi_m = \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m)$ .

Haciendo cambio de variable  $\rho_m = \mathbf{r}_m - \mathbf{r}_j$  se obtiene una expresión para la energía aproximada:

$$E(k) \approx \langle k | H | k \rangle = \sum_m e^{-ik \cdot \rho_m} \int dV \Phi(\mathbf{r} - \rho_m) H \Phi(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

Podemos despreciar la mayoría de las integrales de la suma ya que  $\Phi$  decrece muy rápido, por lo que solamente tiene valor apreciable en el mismo átomo y en los primeros vecinos, obteniendo:

$$E \approx \langle k | H | k \rangle = -\alpha - \gamma \sum_m e^{(-ik \cdot \rho_m)} \quad (2.4)$$

donde

$$-\alpha = \int dV \Phi^*(\mathbf{r}) H \Phi(\mathbf{r}), \quad \gamma = \int dV \Phi^*(\mathbf{r} - \rho) H \Phi(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

Las integrales 2.5 se denominan integrales de traslape en el modelo de amarre fuerte [13]. Lo más importante es notar que los orbitales atómicos decaen exponencialmente. Por eso, se espera que  $\gamma \propto e^{-q r_{ij}}$  donde  $q$  es una constante que determina la razón del decaimiento de traslape.

Utilizando las integrales de traslape y la aproximación de segundo momento, se obtiene el potencial de Gupta, que se describe a continuación.

## 2.2. Aproximación de Segundo Momento

Se han desarrollado varios modelos para describir propiedades físicas de los metales, por ejemplo: el modelo de átomo embebido (EAM), la teoría del medio efectivo y la aproximación de segundo momento.

Para comprender la aproximación de segundo momento, se necesita considerar una aproximación mucho más básica: la de Born-Oppenheimer [14], que trata las posiciones de los núcleos como fijas ya que son mucho más pesados que los electrones (unas  $10^4$  veces). De esta forma los núcleos no tienen contribución a la energía cinética y la contribución de la interacción núcleo-núcleo a la energía potencial es constante. Bajo esta aproximación la energía potencial de un sistema se expresa como  $E_{pot} = E_{el} + E_{nuc}$ , donde  $E_{pot}$  es la energía cohesiva del sistema,  $E_{el}$  es la energía debida a los electrones (energía cinética y su interacción con núcleos y demás electrones) y  $E_{nuc}$  es la energía debida a la interacción entre núcleos. Además, sabemos que:

$$E_{el} = 2 \int_{-\infty}^{E_F} (E - \alpha) D(E) dE \quad (2.6)$$

donde  $D(E) = \sum_{E_k} \delta(E - E_k)$  es la densidad de estados de un electrón.

Por otra parte, se define la densidad local de estados electrónicos como:

$$d_i(E) = \sum_{E_k} |\langle i | \Psi_k \rangle|^2 \delta(E - E_k) \quad (2.7)$$

donde  $|\Psi_k\rangle$  es el estado de un solo electrón con vector de onda  $k$  y  $|i\rangle$  es un orbital atómico. Cada una de estas  $N$  funciones (densidades locales) determina el peso con el que cada orbital atómico contribuye a la densidad de estados  $D(E)$ .

Sumando sobre todos los sitios atómicos, se obtiene la densidad de estados total ya que las funciones  $\Psi_k$  están normalizadas. De esta forma,

$$D(E) = \sum_{i=1}^N d_i(E) \quad (2.8)$$

Sustituyendo esta ecuación en 2.6 se obtiene:

$$E_{el} = 2 \sum_{i=1}^N \int_{-\infty}^{E_F} (E - \alpha) d_i(E) dE \quad (2.9)$$

Pueden hacerse aproximaciones a la energía  $E_{el}$  en la ecuación 2.9. Por ejemplo se observa que entre más grande es el valor de la función  $d_i(E)$ , éste contribuye con mayor peso a la integral. De esta forma, el valor aproximado de cada integral se obtiene sustituyendo la densidad local de estados exacta, por una que sólo describa los estados de mayor peso. Es decir, la densidad de estados local del átomo  $i$ -ésimo se aproxima por una de forma rectangular de ancho  $W_i$ , altura  $L/W_i$  y centro de gravedad en  $\alpha$  como se muestra en la figura 2.1 (*modelo de Friedel* [15]).

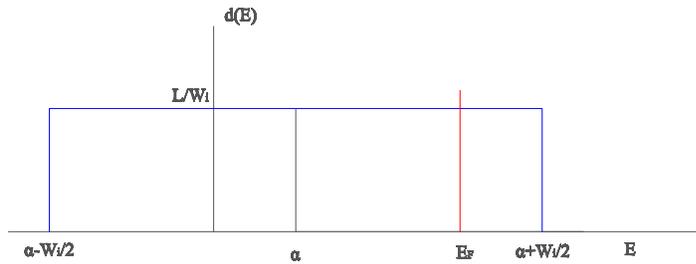


Figura 2.1: Densidad de estados en el modelo de Friedel

Resolviendo la ecuación 2.9 con esta aproximación resulta que:

$$E_{el} \approx - \sum_{i=1}^N \frac{W_i}{4L} n_i (2L - n_i) \quad (2.10)$$

donde  $n_i = 2 \int_{\alpha-W_i/2}^{E_F} \frac{L}{W_i} dE$ . Notemos que  $n_i$  se interpreta como el número de electrones en la banda por átomo y  $L$  se interpreta como el número máximo de electrones que pertenecen a la banda por átomo.

Así, se ha relacionado el ancho de banda  $W_i$  con la energía  $E_{el}$ . Ahora, sólo resta relacionar el ancho de banda con el segundo momento de la densidad local de estados. Para esto se emplea el *teorema de momentos de Cyrot-Lackman*, que establece que el  $n$ -ésimo momento de la densidad local de estados en el sitio  $i$ , es la suma de todos los caminos de  $n$  saltos que empiezan y terminan en dicho sitio [16]. En caso particular, el segundo momento de la densidad local de estados en el sitio  $i$  es:

$$\mu_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \langle i|H|j \rangle \langle j|H|i \rangle = \sum_{j \neq i} |\langle i|H|j \rangle|^2 \quad (2.11)$$

Por otra parte, el segundo momento por orbital está relacionado a la densidad de estados local por:

$$\mu_i^{(2)} = \int_{\alpha-W_i/2}^{\alpha+W_i/2} (E - \alpha)^2 \frac{1}{W_i} dE = \frac{W_i^2}{12} \quad (2.12)$$

Sustituyendo la ecuación 2.11 en la ecuación 2.12 resulta que:

$$W_i = \left\{ \sum_{j \neq i} |\langle i|H|j \rangle|^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.13)$$

En la ecuación 2.13, podemos reconocer la integral de traslape  $\gamma$  de la ecuación 2.5. Esto significa que el ancho de banda de la densidad local asociada a cada átomo es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la suma de integrales de salto que van desde éste a los átomos restantes. Además, como habíamos notado al final de la sección 2.1,  $\langle i|H|j \rangle$  es proporcional a  $e^{-qr_{ij}}$ . Entonces sustituyendo 2.13 en 2.10 se tiene que:

$$E_{el} = \sum_{i=1}^N -\epsilon_0 \left\{ \sum_{j \neq i} e^{-2q(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1)} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.14)$$

donde  $q$  está dado respecto a la distancia de primeros vecinos  $r_0$  correspondiente al bulto y  $\epsilon_0$  expresa la intensidad de traslape de orbitales atómicos.

De esta forma, se ha determinado la contribución de los electrones a la energía del sistema en la aproximación Born-Oppenheimer. Para determinar la energía de repulsión entre pares de núcleos, esta interacción se modela mediante un potencial de Born-Mayer:

$$E_{nuc} = \sum_{i=1}^N \epsilon_0 \sum_{j \neq i} e^{-p(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1)} \quad (2.15)$$

En esta ecuación  $p$  se llama parámetro de dureza y determina la razón de decaimiento de la energía respecto a la separación interatómica. El parámetro  $\epsilon_0$  controla la amplitud de repulsión a una separación dada y está estrechamente relacionado con el radio del carozo [17].

Sumando las expresiones para  $E_{el}$  y  $E_{nuc}$  se obtiene el potencial de Gupta:

$$E(\mathbf{r}_i) = \sum_{i=1}^N E(i) \quad (2.16)$$

donde

$$E(i) = \epsilon_0 \sum_{j \neq i} e^{-p(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1)} - \varsigma_0 \left\{ \sum_{j \neq i} e^{-2q(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1)} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.17)$$

Los parámetros  $r_0$ ,  $\epsilon_0$ ,  $\varsigma_0$ ,  $p$  y  $q$  son ajustables a propiedades de bulto. Sus magnitudes pueden obtenerse a partir de los valores experimentales de energía cohesiva, parámetro de red, módulo del bulto y constantes elásticas.

Para el aluminio los valores de estos parámetros son  $r_0 = 2.86 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon_0 = 0.1221 \text{ eV}$ ,  $\varsigma_0 = 1.316 \text{ eV}$ ,  $p = 8.612$  y  $q = 2.516$  [18].



## Capítulo 3

# Teoría del Funcional de la Densidad

Para describir un sistema de átomos ligados en la física-química teórica se propone un hamiltoniano como el de la siguiente ecuación:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2m_n} \sum_{A=1}^M \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{r_{AB}} \quad (3.1)$$

donde los primeros dos términos describen la energía cinética de los electrones de masa  $m_e$  y núcleos de masa  $m_n$  respectivamente, seguidos de interacción entre núcleos de carga  $Z$  y electrones de carga  $e$ , interacción electrón-electrón y por último, interacción electrón-núcleo.

Para simplificar el problema, se considera la aproximación Born-Oppenheimer mencionada anteriormente. Debido a que los núcleos son mucho más pesados que los electrones, éstos últimos se ajustan instantáneamente a cambios en la posición de los núcleos y su movimiento no afecta la posición de los núcleos. De esta forma,  $r_A$  es constante, por lo que la ecuación 3.1 se reduce a:

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3.2)$$

y la contribución de  $E_{nuc} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{r_{AB}}$  a la energía del sistema es constante.

De esta forma, se necesita resolver la ecuación  $H_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el}$ , y la energía total del sistema sería  $E_{pot} = E_{el} + E_{nuc}$ . Si la interacción entre electrones no existiera, el hamiltoniano  $H_{el}$  sería separable y una solución exacta se obtendría muy fácilmente. Sin embargo, no es un hamiltoniano separable, por lo cual comúnmente  $\Psi_{el}$  se aproxima como una combinación lineal de determinantes de Slater de un número finito de eigenfunciones de un átomo libre. Esta perspectiva ha producido grandes avances; sin embargo, cuando se necesita de gran precisión se requieren tantos determinantes de Slater que la comprensión de la física del sistema se vuelve difícil. Además, los métodos tradicionales que trabajan con funciones de onda de muchas partículas encuentran lo que se llama ‘pared exponencial’ conforme el número de partículas en el sistema crece.

En sí, el *concepto* de función de onda  $\Psi(r_1, \dots, r_N)$  no es un concepto científico legítimo cuando  $N \geq N_0$ , donde  $N_0 \approx 10^3$ . El término *legítimo* significa que: a)  $\Psi$  puede calcularse con suficiente

precisión y b)  $\Psi(r_1, \dots, r_N)$  puede ser archivada con precisión. Supongamos que una función de onda aproximada  $\tilde{\Psi}$  es suficientemente precisa si  $|\langle \tilde{\Psi} | \Psi \rangle| \gg 0.5$ , lo cual es un criterio bastante arbitrario.

Consideremos ahora  $M$  átomos de  $n$  electrones cuyas funciones de onda exactas  $\psi(r_1, \dots, r_n)$  no se sobreponen. Supongamos  $n=10$  y supongamos que la función aproximada  $\tilde{\psi}$  es precisa si  $|\langle \tilde{\psi} | \psi \rangle| = 1 - \epsilon$  donde  $\epsilon = 10^{-2}$  lo cual también es un criterio arbitrario.

Así, para un sistema de diez mil electrones ( $M = 10^3$ ),  $|\langle \tilde{\Psi} | \Psi \rangle| \approx (1 - \epsilon)^M \approx e^{-M\epsilon} \approx e^{-10} \approx 5 \times 10^{-5}$ , de tal forma que  $|\langle \tilde{\Psi} | \Psi \rangle|^2 \approx 3 \times 10^{-9}$ . Es decir, aunque las funciones de onda de átomos individuales sean muy exactas, la función de onda aproximada del sistema no es suficientemente precisa.

Supongamos ahora que sí se ha obtenido una buena aproximación  $\tilde{\Psi}$  y que se necesitan  $q$  bits para guardar cada variable. Entonces el número total de bits es  $B = q^{3N}$ . Para  $q = 3$  y  $M = 10^3$  se tiene que  $B = 10^{1500}$ , el cual es un número poco realista, ya que se ha estimado que el número de bariones en el universo es de orden de  $10^{80}$ .

De estas estimaciones se puede ver claramente que el enfoque tradicional no es conveniente para sistemas de muchos átomos. Este problema fue prácticamente resuelto por la teoría del funcional de la densidad en la década de 1960. Aunque esta teoría se deriva de la ecuación de Schrodinger para  $N$  partículas, se expresa en términos de la densidad espacial de electrones  $n(\mathbf{r})$  en la formulación de Hohenberg-Kohn (1964) y en términos de  $n(\mathbf{r})$  y la función de onda de una sola partícula  $\psi_j(\mathbf{r})$  en la formulación de Kohn-Sham (1965).

### 3.1. El principio variacional de Hohenberg-Kohn

El lema básico de esta formulación es que la densidad electrónica espacial  $n(\mathbf{r})$  en el estado base de un sistema ligado de electrones que interactúan en un potencial externo  $v(\mathbf{r})$  determina ese potencial de manera única hasta una constante aditiva. En el caso de un estado base degenerado, el lema se refiere a cualquier densidad  $n(r)$  correspondiente [19]. Este es el *teorema de Hohenberg-Kohn*.

Como  $n(\mathbf{r})$  determina el número de electrones  $N$  y el potencial  $v(\mathbf{r})$ , se puede deducir a partir del hamiltoniano completo del sistema  $H$ . De esta forma,  $n(\mathbf{r})$  determina todas las propiedades del sistema que se pueden obtener resolviendo la ecuación de Schrodinger correspondiente al hamiltoniano completo del sistema.

La propiedad más importante del estado base de un sistema de  $N$  electrones es su energía  $E$ . Esencialmente, esta energía puede calcularse utilizando el principio de Rayleigh-Ritz:  $E = \min_{\tilde{\Psi}} \langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle$  donde  $\tilde{\Psi}$  es una función de prueba normalizada para un número  $N$  de electrones dado.

La contribución de Hohenberg y Kohn fue una formulación de un principio como el de Rayleigh-Ritz, pero en términos de densidades  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  de prueba en lugar de funciones de prueba, que se conoce como *principio variacional de Hohenberg-Kohn*. Cada función de prueba  $\tilde{\Psi}$  corresponde a una densidad de prueba  $\tilde{n}(\mathbf{r})$ , que se puede obtener integrando  $\tilde{\Psi}^* \tilde{\Psi}$  sobre todas las variables y multiplicando por  $N$ . La minimización análoga a la de Rayleigh-Ritz se puede llevar a cabo en dos pasos. Primero, se fija  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  y las funciones de prueba correspondientes a esta densidad se denotan por  $\tilde{\Psi}_{\tilde{n}}^{\alpha}$ . Así, el mínimo de energía con  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  fija se define como:

$$E_v[\tilde{n}(\mathbf{r})] \equiv \min_{\alpha} \langle \tilde{\Psi}_{\tilde{n}}^{\alpha} | H | \tilde{\Psi}_{\tilde{n}}^{\alpha} \rangle = \int v(\mathbf{r}) \tilde{n}(\mathbf{r}) dr + F[\tilde{n}(\mathbf{r})] \quad (3.3)$$

donde

$$F[\tilde{n}(\mathbf{r})] \equiv \min_{\alpha} \langle \tilde{\Psi}_{\tilde{n}(\mathbf{r})}^{\alpha} | (T + U) | \tilde{\Psi}_{\tilde{n}(\mathbf{r})}^{\alpha} \rangle \quad (3.4)$$

ya que  $H$  se puede expresar como la suma del término de operador de energía cinética  $T$ , el operador de interacción  $U$  y el potencial  $v$ .

Cabe notar que el funcional  $F[\tilde{n}(\mathbf{r})]$  no requiere que se conozca explícitamente el potencial  $v(r)$ , ya que es un funcional universal de la densidad. El segundo paso es minimizar la ecuación 3.3 sobre todas las  $\tilde{n}$ .

$$E = \min_{\tilde{n}(\mathbf{r})} E_v[\tilde{n}(\mathbf{r})] = \min_{\tilde{n}(\mathbf{r})} \left\{ \int v(\mathbf{r})\tilde{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\tilde{n}(\mathbf{r})] \right\} \quad (3.5)$$

De esta manera, un problema de minimización de funciones de prueba  $\tilde{\Psi}$  de  $3N$  variables se ha reducido a encontrar un mínimo de  $E_v[\tilde{n}(\mathbf{r})]$  respecto a la función de prueba tridimensional  $\tilde{n}(\mathbf{r})$ . Este problema puede parecer trivial, pero la definición 3.4 de  $F$  implica nuevamente una minimización en  $3N$  variables. Sin embargo, se ha logrado una formulación estricta del problema de encontrar la energía del estado base del sistema en términos de una densidad  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  y un funcional de la densidad  $F$  bien definido, aunque no se conozca su forma explícita. Este funcional representa la suma de la energía cinética y de interacción asociadas con  $\tilde{n}(\mathbf{r})$ .

## 3.2. Las ecuaciones de Kohn-Sham

En 1928 Hartree propuso un conjunto de ecuaciones autoconsistentes para un solo electrón con el fin de describir la estructura electrónica de los átomos de manera aproximada. En este modelo, se supone que el electrón se mueve en un potencial efectivo de una sola partícula:

$$v_H(\mathbf{r}) = -\frac{Z}{r} + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (3.6)$$

donde el primer término es el potencial debido a un núcleo atómico con carga  $Z$  y el segundo término representa el potencial debido a la distribución electrónica  $n(\mathbf{r})$  promedio. Al construir la ecuación de Schrodinger para cada electrón de este sistema se obtiene:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v_H(\mathbf{r}) \right\} \varphi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (3.7)$$

donde  $j$  representa los números cuánticos espaciales y de espín.

La distribución de densidad promedio está dada por:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (3.8)$$

donde, en el estado base la suma es sobre los  $N$  eigenvalores más bajos, ya que se debe respetar el principio de Pauli. Es importante notar que uno puede partir de una aproximación para  $n(\mathbf{r})$ , construir  $v_H(\mathbf{r})$ , resolver la ecuación de Schrodinger 3.7 para encontrar  $\varphi_j(\mathbf{r})$  y calcular de nuevo  $n(\mathbf{r})$  que, en principio, debería ser la misma que la  $n(\mathbf{r})$  inicial. Si resulta que no es la misma, se puede iterar este proceso hasta que sí lo sea. Por eso, las ecuaciones 3.6 - 3.8 se llaman *ecuaciones autoconsistentes de Hartree*.

El trabajo de Kohn y Sham consistió en extraer las ecuaciones autoconsistentes de Hartree del principio variacional de Hohenberg-Kohn para la energía. Las ecuaciones 3.3, 3.4 y 3.5 son formalmente exactas, por lo que una formulación tipo Hartree sería exacta de la misma manera.

El principio de Hohenberg-Kohn aplicado al modelo de Hartree da una expresión para la energía:

$$E_{v(\mathbf{r})} \equiv \int v(\mathbf{r})\tilde{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_s[\tilde{n}(\mathbf{r})] \geq E \quad (3.9)$$

donde  $T_s[\tilde{n}(\mathbf{r})] \equiv$  es la energía cinética de electrones que no interactúan entre si en el estado base con una densidad  $\tilde{n}(\mathbf{r})$ .

Para resolver el problema de electrones que sí interactúan Kohn y Sham [20] propusieron el funcional  $F[\tilde{n}(\mathbf{r})]$  de la ecuación 3.4 como:

$$F[\tilde{n}(\mathbf{r})] = T_s[\tilde{n}(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\tilde{n}(\mathbf{r})\tilde{n}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\tilde{n}(\mathbf{r})] \quad (3.10)$$

donde  $T_s[\tilde{n}(\mathbf{r})]$  es el funcional de la energía cinética para electrones que *no interactúan* y el funcional de la energía de intercambio y correlación se define precisamente por la ecuación 3.10. Ahora, el principio variacional de Hohenberg-Kohn para electrones que sí interactúan se escribe como:

$$E_{v(\mathbf{r})} \equiv \int v(\mathbf{r})\tilde{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_s[\tilde{n}(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\tilde{n}(\mathbf{r})\tilde{n}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\tilde{n}(\mathbf{r})] \quad (3.11)$$

De esta forma, la energía de intercambio es la suma de energía no clásica (de intercambio, correlación y la auto-interacción) y la diferencia entre energía cinética de electrones que no interactúan y la energía cinética real. Ahora, aplicando el principio variacional bajo la restricción de que  $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$  se obtiene que los orbitales  $\varphi_i$  satisfacen la siguiente condición:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \left[ \int \frac{n(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{XC}(\mathbf{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (3.12)$$

Si hacemos la sustitución

$$\int \frac{n(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{XC}(\mathbf{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} = v_{eff} \quad (3.13)$$

podemos darnos cuenta que la ecuación 3.12 tiene la misma forma que la ecuación 3.7 [23]. Este potencial efectivo puede interpretarse como el potencial ficticio y único que produce para partículas que no interactúan, la misma densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$  que la producida por el potencial  $v(\mathbf{r})$  para partículas que sí interactúan.

De esta forma se concluye que minimizar la densidad  $n(\mathbf{r})$  es equivalente a resolver la ecuación para una sola partícula que se mueve en un potencial efectivo y además  $n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\mathbf{r})|^2$ . Esta última y la ecuación 3.12 se llaman *ecuaciones autoconsistentes de Kohn Sham*. Por otro lado,  $V_{XC}$  es un potencial de intercambio y correlación *local* que depende de la distribución electrónica:

$$V_{XC} = \frac{\delta}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r})} E_{xc}[\tilde{n}(\mathbf{r})] |_{\tilde{n}(\mathbf{r})=n(\mathbf{r})} \quad (3.14)$$

Por último, cabe notar que la energía total está dada por:

$$E = \sum_j \epsilon_j + E_{xc}[n(\mathbf{r})] - \int V_{XC} n(\mathbf{r}) dV - \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.15)$$

En principio, si se conocen el potencial y la energía de intercambio todos los efectos de muchos cuerpos están incluidos [21]. Así, la utilidad de la teoría de funcional de la densidad depende enteramente de qué tan buenas aproximaciones del funcional de  $E_{xc}$  puedan hacerse. La aproximación más simple es el modelo de 'jellium gas' que supone una distribución homogénea de  $N$  electrones interactuantes en un medio uniforme de carga positiva. En este caso,  $E_{xc}$  se conoce de forma exacta, ya que  $E_c$  se puede obtener numéricamente y :

$$E_x = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3n(\mathbf{r})}{\pi}} \quad (3.16)$$

Esta expresión se obtiene del formalismo de Hartree-Fock y fue deducida por Bloch y Dirac en la década de 1920. La aproximación de densidad local [20] (LDA por sus siglas en inglés) considera que alrededor de cada átomo hay una distribución de carga como en el modelo de 'jellium gas' y es una de las aproximaciones más simples. Sin embargo, hay aproximaciones más sofisticadas que consideran cambios en la densidad electrónica espacial, como la aproximación de gradiente generalizado.

### 3.3. La aproximación de Gradiente Generalizado

La aproximación de gradiente generalizado es muy usada en física-química teórica, ya que no es una aproximación puramente local. Es decir, no sólo se usa información sobre la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$  del sistema, sino que también se considera como cambia esta densidad en el espacio, o sea se toma en cuenta  $\nabla n(\mathbf{r})$ . La aproximación más general tiene la forma de una expansión en serie de Taylor:

$$E_{XC}^{GEA}[n_\alpha, n_\beta] = \int n \epsilon_{XC}(n_\alpha, n_\beta) d\mathbf{r} + \sum_{\sigma, \sigma'} \int C_{XC}^{\sigma, \sigma'}(n_\alpha, n_\beta) \frac{\nabla n_\sigma}{n_\sigma^{2/3}} \frac{\nabla n_{\sigma'}}{n_{\sigma'}^{2/3}} \quad (3.17)$$

donde  $\sigma$  y  $\sigma'$  indican los espines  $\alpha$  o  $\beta$ . Sin embargo, no cualquier función de  $\nabla n(\mathbf{r})$  refleja una situación física válida, como se explica en el siguiente párrafo.

Para comprender esta aproximación se necesita introducir el concepto de *hueco de intercambio y correlación*. Físicamente, el 'hueco' se define como:

$$n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - n(\mathbf{r}) \quad (3.18)$$

donde  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  es una función de distribución condicional e indica la probabilidad de que un electrón esté en  $\mathbf{r}'$  dado que otro electrón está en  $\mathbf{r}$ . Esta distribución describe el *hueco* producido en la densidad promedio  $n(\mathbf{r}')$  por el electrón que se encuentra en  $\mathbf{r}$ . El 'hueco' se normaliza

$$\int n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = -1 \quad (3.19)$$

lo que refleja el 'apantallamiento' total del electrón en  $\mathbf{r}$ , y está localizado debido al efecto combinado del principio de Pauli y la interacción entre electrones [22].

La condición 3.19 es la que no necesariamente se cumple para cualesquiera  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{r}'$ , si se escoge un funcional de la energía como en la ecuación 3.17. Este problema se arregla a mano, es decir, si alguno de los huecos no cumple con la condición 3.19, éstos se fijan como cero. Los funcionales donde se usan gradientes de la densidad electrónica y se hace la corrección de los huecos de intercambio y correlación se llaman *aproximaciones de gradiente generalizado*. Generalmente, esta aproximación se puede escribir como:

$$E_{XC}^{GGA}[n_\alpha, n_\beta] = \int f(n_\alpha, n_\beta, \nabla n_\alpha, \nabla n_\beta) d\mathbf{r} \quad (3.20)$$

Se han hecho varias aproximaciones sobre la forma del funcional  $f$ , incluyendo aproximaciones semiempíricas. En la práctica,  $E_{XC}^{GGA}$  se aproxima como suma de energía de correlación  $E_C^{GGA}$  y la energía de intercambio  $E_X^{GGA}$ :

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (3.21)$$

Las formulaciones matemáticas empleadas tanto para  $E_{XC}^{GGA}$  como para  $E_X^{GGA}$  y  $E_C^{GGA}$  son muy complicadas, ya que deben cumplir con condiciones de frontera y la condición 3.19. Por eso, no es la realidad física lo que dicta qué forma matemática se escoge para representar  $E_X^{GGA}$  y  $E_C^{GGA}$ , sino los resultados obtenidos de los cálculos. De hecho, algunos funcionales ni siquiera están basados en algún modelo físico [23].

La energía de intercambio puede escribirse como:

$$E_X^{GGA} = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_X(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} - \sum_\sigma \int F(s_\sigma) n_\sigma^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.22)$$

donde  $\epsilon_X$  es la energía de intercambio en la aproximación LDA (ecuación 3.16). Por otra parte el argumento del funcional  $F$  es *la densidad de gradiente reducida* para un espín  $\sigma$  y está dada por:

$$s_\sigma(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla n_\sigma(\mathbf{r})|}{n_\sigma^{4/3}(\mathbf{r})} \quad (3.23)$$

Físicamente,  $s_\sigma$  se interpreta como un parámetro de inhomogeneidad local y es adimensional.

Hay dos corrientes principales en cuanto a la forma del funcional  $F$ . La primera de ellas fue propuesta por Becke en 1988:

$$F^B = \frac{\beta s_\sigma^2}{1 + 6\beta s_\sigma \sinh^{-1} s_\sigma} \quad (3.24)$$

donde  $\beta$  es un parámetro empírico.

La segunda corriente considera que  $F$  es una función racional del parámetro  $s_\sigma$ . Dentro de estas, una de las más populares es la propuesta hecha por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) en 1996, que no utiliza parámetros semiempíricos [24].

Por otra parte, las propuestas en cuanto a la forma del funcional de energía de correlación son mucho más complicadas, y no están bien respaldadas por razones físicas. Por lo tanto es innecesario tratarlas de forma explícita en este trabajo. En principio, cualquier funcional de la energía de correlación puede combinarse con cualquier funcional de la energía de intercambio. Sin embargo, en la práctica el funcional de energía de intercambio determina qué funcional de correlación se escoge.

## Capítulo 4

# Métodos Computacionales

### 4.1. Algoritmos Genéticos

La estructura más estable del cúmulo es aquella cuya energía es mínima. Existe evidencia de que el número de mínimos locales de una superficie de potencial crece con el número de átomos más rápido que un polinomio. Por ejemplo una superficie de potencial de Lennard-Jones de 13 átomos tiene cerca de  $10^3$  mínimos locales [25], mientras que para un cúmulo de 55 átomos existen al menos  $10^{12}$  mínimos locales [26]. Claramente, un sondeo de todos estos mínimos es imposible, de forma que ninguna técnica de optimización global puede garantizar que se ha alcanzado en realidad un mínimo global. Para garantizar esto, se necesitaría obtener todos los mínimos y compararlos. Los métodos ab-initio son los más confiables, sin embargo, implican mucho tiempo de cómputo para implementar en ellos un algoritmo de búsqueda global. Debido a esto, se ha optado por realizar búsqueda de mínimos usando potenciales semiempíricos, en el caso de los metales, el potencial de Gupta. Los cúmulos de menor energía obtenidos con el potencial de Gupta se utilizan como cúmulos de entrada para cálculos y optimizaciones locales con DFT.

Debido a diferentes formas de las superficies de potencial y las diferentes distribuciones de mínimos, es necesario que un algoritmo de búsqueda de mínimos eficiente cumpla con los siguientes requisitos [3]:

1. Ser capaz de encontrar el mínimo local partiendo desde cualquier punto de la superficie de potencial.
2. Ser capaz de saltar de un valle de la superficie de potencial a otro.

Uno de los algoritmos de búsqueda de mínimos más eficientes que cumple con estos requisitos se llama *algoritmo genético*. Los pioneros en el uso de algoritmos genéticos fueron Hartke (1993) y Xiao y Williams (1993).

Los algoritmos genéticos están basados en una analogía muy general con la evolución, ya que emplean selección natural basada en la adaptación. La adaptación es el parámetro que se quiere optimizar, en este caso la energía potencial. Las coordenadas iniciales del cúmulo (individuo) son generadas al azar y se codifican en una cadena de bits, que se llama *cromosoma*. Después de crear la primera generación de cúmulos, se realizan mutaciones o cruas entre ellos para producir la siguiente generación. Las mutaciones se definen como cambios al azar en el cromosoma y las cruas

se realizan combinando cromosomas de diferentes cúmulos. Los cúmulos más adaptados (es decir, los que tienen energía más baja) forman la siguiente generación. Comúnmente evolucionan varias poblaciones de cúmulos en paralelo, y algunos individuos se intercambian entre éstas de vez en cuando. Así, los dos requisitos se cumplen ya que 1) se compara la adaptación de los individuos con la generación anterior, minimizando la energía y 2) se realizan mutaciones y cruzas [3].

Cuando se tienen cúmulos grandes, la eficiencia de algoritmos genéticos se mejora sustancialmente si se toma en cuenta que el potencial interatómico es de corto alcance comparado con el tamaño del sistema. Debido a esto, la contribución de la interacción entre primeros vecinos a la energía total es mucho más grande que la contribución de los átomos separados por distancias más grandes. En otras palabras, la adaptación genética está mayormente determinada por los primeros vecinos. De esta forma, a primera aproximación el problema global multivariable puede reducirse a una combinación lineal de problemas locales de menos variables.

La idea general de esta aproximación se basa en optimizaciones localizadas en celdas que se traslapan dentro del cúmulo. Las posiciones de los átomos en la celda se optimizan mutuamente, mientras el resto de los átomos están fijos, contribuyendo con una energía constante a la energía total. Optimizando de celda en celda, se crea una simbiosis entre la celda evolucionada y el resto del cúmulo. Se define una primera celda esférica que contiene  $m$  átomos, centrada en el primer átomo del cromosoma. Las posiciones de los átomos dentro de la celda evolucionan de acuerdo al algoritmo genético estándar, empleando mutaciones y cruzas. La evolución dentro de la celda se basa en una función de adaptación reducida:

$$E_c = \sum_{l < k}^m V_{kl} \quad (4.1)$$

La suma se realiza sólo sobre los  $m$  átomos de la celda. El resto del cúmulo ( $n - m$  átomos) permanecen fijos. La evolución dentro de la celda procede hasta que la energía de la celda no ha cambiado en 7 generaciones consecutivas [27]. Después se forma una simbiosis con el resto del cúmulo, ya que éste se considera mejor adaptado si su energía total incluyendo la celda evolucionada ha disminuido.

Posteriormente se define una segunda celda del mismo radio en el segundo átomo y los procesos evolutivo y simbiótico se repiten. Al completar el procedimiento para  $n$  celdas, todo se repite empezando por el primer átomo hasta que la energía de enlace de todo el cúmulo disminuye muy poco. Cuando se logra esto, se realiza una optimización mediante la técnica de gradiente conjugado, para refinar los detalles de la estructura que dependen de las contribuciones de largo alcance del potencial [27].

## 4.2. Gradiente Conjugado

Este método es una mejora del método de máximo descenso (en inglés *steepest descent*), ya que un paso de minimización es independiente del previo. Para demostrar esto, se considera una función simétrica y positiva de la forma:

$$F(x) = \frac{1}{2} x \cdot G \cdot x \quad (4.2)$$

donde  $G$  es un operador de gradiente tal que:  $Gx^1 = \left. \frac{\partial F}{\partial x} \right|_{x=x^1}$ . Consideremos ahora una minimización de  $F(x)$  en la dirección  $d^1$  desde el punto  $x^1$ . Este mínimo ocurriría en  $x^2 = x^1 + b^1 d^1$  donde  $b^1$  satisface que:

$$(x^1 + b^1 d^1) \cdot G \cdot d^1 = 0 \quad (4.3)$$

La siguiente minimización en dirección  $d^2$  produce un mínimo en  $x^3 = x^2 + b^2 d^2$  donde  $b^2$  satisface que:

$$(x^1 + b^1 d^1 + b^2 d^2) \cdot G \cdot d^2 = 0 \quad (4.4)$$

Sin embargo, la mejor opción para minimizar  $F(x)$  en dirección  $d^1$  y  $d^2$  se obtiene por medio del método de descenso máximo. Diferenciando la ecuación 4.2 respecto a  $b^1$  y  $b^2$  en  $x^3$  se obtiene:

$$\begin{aligned} (x^1 + b^1 d^1 + b^2 d^2) \cdot G \cdot d^1 &= 0 \\ (x^1 + b^1 d^1 + b^2 d^2) \cdot G \cdot d^2 &= 0 \end{aligned} \quad (4.5)$$

Claramente, para que las ecuaciones 4.3 y 4.4 sean consistentes con la ecuación 4.5, es necesario que se cumpla que  $d^1 \cdot G \cdot d^2 = d^2 \cdot G \cdot d^1$ , es decir que  $d^1$  y  $d^2$  sean *conjugados* [28].

La inconveniencia del método de gradiente conjugado es que no es capaz de encontrar mínimos en otros valles de la superficie de potencial. Es decir, dado un punto inicial sobre la superficie, este método nos llevará directamente al mínimo del valle al que pertenece el punto inicial, en contraste con algoritmos genéticos.

### 4.3. Implementación de DFT

El ingrediente central de la formulación de Kohn-Sham de DFT es la ecuación 3.12 de Kohn-Sham para un solo electrón:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[ \int \frac{n(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (4.6)$$

que puede escribirse de forma más compacta como:

$$\hat{f}^{KS} \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (4.7)$$

Al resolver estas ecuaciones se obtienen orbitales moleculares de Kohn-Sham  $\varphi_i$ . A su vez, estas proporcionan la energía del estado base del sistema asociada a un potencial de intercambio  $V_{XC}$  particular. Es importante notar de nuevo que si tuviéramos un  $V_{XC}$  exacto, la energía obtenida para el sistema sería la correcta [23].

Para tratar los electrones del carozo de cada átomo, se utiliza un pseudopotencial, lo que ahorra considerablemente el tiempo de cómputo. Es físicamente razonable utilizar un pseudopotencial que simula la interacción con los electrones del carozo, ya que estos no participan en los enlaces químicos. Para encontrar un pseudopotencial, se realizan cálculos con todos los electrones de un átomo aislado en el estado base y algunos estados excitados utilizando un potencial de intercambio y correlación dado. Así, se obtiene un conjunto de eigenfunciones y eigenvalores para los electrones de valencia del átomo. Entonces, los parámetros del pseudopotencial se ajustan de tal forma que al usarlo en un cálculo junto con un potencial de intercambio y correlación, se conserva la norma. Es decir, las pseudo-eigenfunciones de onda de electrones de valencia y sus magnitudes coinciden con las eigenfunciones de onda reales fuera de un radio de corte; además los pseudo-eigenvalores coinciden con los eigenvalores reales. Un ejemplo de estos pseudopotenciales, es el de Troullier-Martins [29].

Como base, se utiliza una expansión lineal de orbitales moleculares de Kohn-Sham:

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \eta_{\mu} \quad (4.8)$$

Si el conjunto de funciones base  $\eta_i$  fuera completo (lo que significa que  $L \rightarrow \infty$ ) cada función  $\varphi_i$  sería exacta. Sin embargo, en aplicaciones reales  $L$  es finito, de forma que es crucial escoger una base  $\eta_\mu$  tal que la combinación lineal de orbitales atómicos se aproxime lo mejor posible a  $\varphi_i$ . Es importante aclarar, que pese a su nombre  $\eta_\mu$  no son en general orbitales atómicos, sino funciones más complicadas que dependen del sistema físico estudiado.

Al sustituir la ecuación 4.8 en la 4.7 y multiplicar por un elemento de la base arbitrario  $\eta_\mu$  se obtienen  $L$  ecuaciones:

$$\sum_{\nu=1}^L c_\nu i \int \eta_\mu(\mathbf{r}_1) \hat{f}^{KS} \eta_\nu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^L c_{\nu i} \int \eta_\mu(\mathbf{r}_1) \eta_\nu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (4.9)$$

para  $1 \leq i \leq L$ .

Las integrales de ambos lados de la última ecuación definen una matriz:

$$F_{\mu\nu}^{KS} = \int \eta_\mu(\mathbf{r}_1) \hat{f}^{KS} \eta_\nu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (4.10)$$

$$S_{\mu\nu} = \int \eta_\mu(\mathbf{r}_1) \eta_\nu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (4.11)$$

La matriz cuyos elementos son  $F_{\mu\nu}^{KS}$  se denomina *matriz de Kohn-Sham* y  $S_{\mu\nu}$  se denomina *matriz de traslape*. Estas son matrices de  $L \times L$  dimensiones y son hermitianas.

Si ahora se introducen matrices

$$C = \begin{Bmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1L} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2L} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ c_{L1} & c_{L2} & \cdots & c_{LL} \end{Bmatrix} \text{ y } \epsilon = \begin{Bmatrix} \epsilon_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \epsilon_L \end{Bmatrix} \text{ las } L \text{ ecuaciones 4.9 se pueden}$$

reescribir como:

$$F^{KS} C = S C \epsilon \quad (4.12)$$

Existe una variedad muy grande de programas que implementan el esquema descrito, diferenciándose entre sí por las bases que se emplean para expandir los orbitales atómicos de Kohn-Sham. Ejemplos de algunas bases que se utilizan son: bases gaussianas, bases numéricas, exponenciales, tipo Slater, etc. En este trabajo se utiliza el programa SIESTA que permite simulaciones extremadamente rápidas y de una gran precisión usando bases numéricas de orbitales atómicos.

### 4.3.1. SIESTA

SIESTA son las siglas en inglés para *Iniciativa Española para Simulaciones Electrónicas de Miles de Átomos*. Es una implementación de la teoría del funcional de la densidad, basada en la combinación lineal de orbitales atómicos [30].

Las aproximaciones básicas que hace esta iniciativa son: la aproximación de Born-Oppenheimer, uso de pseudopotenciales y funcionales de intercambio y correlación en las aproximaciones de LDA (aproximación de densidad local) y GGA. En el caso de GGA se utiliza la aproximación de Perdew, Burke y Ernzerhof (GGA-PBE) mientras que los pseudopotenciales usados conservan la norma en su forma no-local, como los de Troullier-Martins.

Aunque no es estrictamente necesario utilizar un pseudopotencial, si se tiene una base de orbitales atómicos, éste se ha implementado para simular más fácilmente los electrones de carozo y para

generar una pseudo-densidad de carga suave. Este pseudopotencial se implementa en una forma semilocal, es decir, se utiliza un potencial radial  $V_l(r)$  distinto para cada momento angular  $l$ . Este potencial es dado por el usuario y varía para cada elemento de la tabla periódica. Posteriormente, se transforma en un potencial no local utilizando el método de Kleinman y Bylander. La eficiencia del cálculo de orbitales moleculares depende en gran medida de las matrices de Kohn-Sham y de traslape 4.12. Es decir, se necesita despreciar los elementos de matriz que son muy pequeños o utilizar una base de orbitales confinados (que son cero después de cierto radio). SIESTA utiliza esta última opción, de forma que dentro de ese radio los orbitales atómicos de la base son producto de una función radial numérica y armónicos esféricos. Para un átomo  $I$  localizado en  $\mathbf{R}_I$

$$\varphi_{Ilmn}(\mathbf{r}) = \varphi_{Ilm}(\mathbf{r}_I)Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_I) \quad (4.13)$$

donde  $\mathbf{r}_I = \mathbf{r} - \mathbf{R}_I$ . El momento angular puede ser arbitrariamente grande, y en general habrá varios orbitales con la misma dependencia en el momento angular, pero diferente dependencia radial. Esto se llama una base  $\zeta$ -múltiple. Cada función radial puede tener diferentes radios de corte y hasta ese radio, su forma es arbitraria y puede definirse por el usuario.

Sin embargo, SIESTA tiene varias bases genéricas, como la base doble- $\zeta$  con polarización (DZP) utilizada en este trabajo. DZP consta de las funciones radiales doble- $\zeta$  y orbitales de polarización. Las funciones doble- $\zeta$   $\phi_l^{2\zeta}(r)$  se definen como un polinomio hasta cierto radio  $r_l$ . Después del radio  $r_l$ , estas funciones se definen como eigenfunciones de un pseudoátomo en una caja. Además, se incluyen orbitales polarizados para tomar en cuenta la deformación producida por los enlaces. DZP ha producido muy buenos resultados para la mayoría de los sistemas a un costo computacional razonable [30].

Una vez definida la base como en la ecuación 4.13, se calculan las matrices de traslape y de Kohn-Sham y se resuelve la ecuación 4.12. De esta forma, se encuentran nuevos orbitales de Kohn-Sham. Pero teniendo nuevos orbitales, se puede calcular la nueva densidad utilizando la ecuación 3.8 lo que a su vez, produce un nuevo potencial efectivo. Se procede iterativamente hasta que la densidad electrónica de salida sea igual a la de entrada dentro de cierta tolerancia. Finalmente, la energía total del sistema se calcula sumando las eigenenergías de las ecuaciones de Kohn-Sham. En este trabajo, la energía fue calculada utilizando la aproximación GGA-PBE como está implementada en el código de SIESTA.

Así, se calcula la energía de un cúmulo y después se hace una búsqueda local de la estructura con mínima energía utilizando la técnica de gradiente conjugado mencionada en la sección 4.2. Debido a que con el método de gradiente conjugado sólo se puede llegar al mínimo del valle al que pertenece el punto inicial, en realidad no se está explorando toda la superficie de potencial. La búsqueda termina cuando las fuerzas que actúan sobre cada átomo del cúmulo son menores que una cierta tolerancia. Estas fuerzas se obtienen derivando directamente la energía del sistema de acuerdo con el teorema de Hellman-Feynman [31, 32].

Además de encontrar la estructura óptima de un cúmulo, SIESTA contiene un programa auxiliar que se llama VIBRA. Este programa procesa las fuerzas atómicas para un conjunto de posiciones atómicas desplazadas. A partir de estas, se construye la matriz Hessiana y al diagonalizarla se obtiene el espectro de fonones.



# Capítulo 5

## Resultados

En este capítulo se presentan las propiedades estructurales, vibracionales y electrónicas de cúmulos de aluminio de 45, 46 y 47 átomos. Como primer paso, se encontraron alrededor de 400 000 mínimos usando el potencial de Gupta y algoritmos genéticos para cada tamaño de cúmulo estudiado. Estos mínimos representan diferentes configuraciones espaciales de átomos en cada cúmulo. Se escogieron diez configuraciones distintas de cada cúmulo, es decir diez isómeros. Para escogerlos, se consideraron los isómeros de energía más baja, así como los de distancia interatómica media mínima y los más compactos, ya que estos dos últimos criterios han demostrado ser útiles en estudios previos. Estos dos parámetros se explican en detalle más adelante.

Como segundo paso, se optimizaron con SIESTA los isómeros neutros, aniones y cationes para cada cúmulo. El pseudopotencial que se utilizó en SIESTA para simular los electrones de carozo del átomo de aluminio es el potencial de Troullier-Martins con radios de corte diferentes para cada banda, como se muestra en la tabla 5.

Tabla 5.1: Radios de corte del pseudopotencial para cada banda.

Banda	Radio de corte
3s	1.86
3p	2.06
3d	2.22
4f	2.22

La base de funciones de onda utilizada en SIESTA para todos los cúmulos fue doble- $\zeta$  con polarización (DZP), funcional de intercambio y correlación GGA-PBE y el criterio para detener la búsqueda de mínimos con CG fue que la fuerza entre átomos sea menor a  $0.001 \frac{eV}{\text{Å}}$ .

Para comprobar que tan efectivo es este enfoque se calculó la energía de un dimero de aluminio ( $Al_2$ ), resultando en una energía de amarre por átomo de 1.009732 eV y una distancia entre átomos de 2.6210 Å. La distancia interatómica experimental de  $Al_2$  es de 2.7 Å [33] estimado a partir del espectro vibracional del dimero. Este resultado discrepa en apenas 0.079 Å con el valor correspondiente obtenido con SIESTA, utilizando los parámetros mencionados. Al aumentar el número de átomos en el cúmulo esta discrepancia no es importante. Por otro lado, no se ha alcanzado un concenso en cuanto a la energía experimental del estado base del dimero, ya que no se sabe con exactitud cual

es la configuración electrónica en el estado base [34].

Para comparar este resultado con el de aluminio macroscópico, consideremos primero las propiedades generales de éste.

En fase macroscópica el aluminio tiene una estructura periódica fcc (cúbica centrada en las caras). Su energía de amarre por átomo en fase macroscópica es de 3.39 eV [13], de esta forma no es sorprendente que la energía de amarre por átomo del dimero de aluminio es menor que la energía correspondiente en fase macroscópica. Esto es común a todas las nanoestructuras, cuyas propiedades tienden asintóticamente hacia su valor en fase macroscópica.

Al obtener las diferentes estructuras, ya sea las de Gupta o las optimizadas con DFT es muy importante caracterizarlos. Las características más importantes se describen a continuación:

#### ■ Energía de amarre

La energía reportada por SIESTA en realidad no es una cantidad física significativa, porque se ha utilizado un pseudopotencial. Lo que sí se puede medir experimentalmente es la energía de amarre que para un cúmulo neutro se define como:

$$\Delta(E) = E(N) - NE(1) \quad (5.1)$$

donde  $E(N)$  es la energía de los  $N$  átomos ligados y  $E(1)$  es la energía de un solo átomo libre. De esta forma la energía de amarre se interpreta como la diferencia en energía entre un cúmulo ligado de  $N$  átomos y  $N$  átomos libres.

Al calcular la energía de un solo átomo neutro de aluminio con SIESTA se obtuvo  $E(1) = -52.339408$  eV, por lo que la ecuación 5.1 puede reescribirse como:

$$\Delta(E) = E(N) - N \times 52.339408 \quad (5.2)$$

En el caso de un cúmulo anión la energía de amarre se define como:

$$\Delta(E) = E(N) - (N - 1)E(1) - E^-(1) \quad (5.3)$$

donde  $E^-(1)$  es la energía de un átomo anión de aluminio. Una definición análoga se emplea para definir la energía de amarre de un cúmulo catión, con  $E^+(1)$  (energía de un átomo catión de aluminio) en lugar de  $E^-(1)$ .

Las energías del átomo anión y catión son  $E^-(1) = -51.331262$  eV y  $E^+(1) = -46.697338$  eV respectivamente.

#### ■ Compacticidad

Un criterio que ha sido útil para escoger qué cúmulos obtenidos con algoritmos genéticos en el potencial de Gupta se optimizan con DFT es la compacticidad. La compacticidad se define como:

$$C = 1 - \frac{1}{2n(n-1)} \sum_{i,j} \frac{|r_{ij} - r_{media}|}{r_{media}} \quad (5.4)$$

donde

$$r_{media} = \sum_{i,j} \frac{r_{ij}}{2n(n-1)} \quad (5.5)$$

La interpretación física de  $r_{media}$  es como su nombre lo indica, el promedio de distancias interatómicas  $r_{ij}$  en un cúmulo. Por otro lado, la compacticidad indica qué tanto se desvían las distancias interatómicas de la distancia interatómica media.

### ■ La medida de quiralidad de Hausdorff

Esta medida depende de la forma, pero no del tamaño y la posición relativa del cúmulo y su imagen espejo. Una forma sencilla de imaginarse la medida de quiralidad es qué tanto se parecen el cúmulo y su imagen espejo si se realizan rotaciones y traslaciones sobre éstos.

Para calcular la medida de quiralidad de Hausdorff, se definen dos conjuntos de puntos  $Q$  y  $Q'$  que corresponden a las posiciones de los átomos en el cúmulo  $Q$  y su imagen espejo  $Q'$  acotados en  $\mathcal{R}^3$ . La *distancia de Hausdorff* para los conjuntos  $Q$  y  $Q'$  se define como:

$$h(Q, Q') = h(Q', Q) = \max\{\rho(Q, Q'), \rho(Q', Q)\} \quad (5.6)$$

donde

$$\begin{aligned} \rho(Q, Q') &= \max_{q \in Q} \{\min_{q' \in Q'} \{d(q, q')\}\} \\ \rho(Q', Q) &= \max_{q' \in Q'} \{\min_{q \in Q} \{d(q, q')\}\} \end{aligned} \quad (5.7)$$

y  $d(q, q')$  es la distancia con una métrica dada entre un átomo del cúmulo  $Q$  y un átomo del cúmulo  $Q'$ . De estas ecuaciones, podemos interpretar  $\rho(Q, Q')$  como el supremo del conjunto de distancias mínimas entre los cúmulos  $Q$  y  $Q'$ . Por medio de rotaciones y traslaciones de un enantiomero respecto al otro, se puede encontrar el valor mínimo de  $h(Q, Q')$  que correspondería a una superposición óptima. De esta forma, se define la medida de quiralidad de Hausdorff o HCM (por sus siglas en inglés *Hausdorff Chirality Measure*) como:

$$H(Q) = \frac{h_{\min}(Q, Q')}{d(Q)} \quad (5.8)$$

donde  $d(Q)$  es la distancia máxima entre dos átomos del cúmulo  $Q$  [35]. Para calcular la quiralidad de los cúmulos obtenidos en este trabajo fue utilizado un programa que implementa el procedimiento anterior en Fortran 90.

### ■ Simetría

Otra propiedad de los cúmulos que se utiliza para caracterizarlos es la simetría. Las simetrías de punto utilizadas aquí, son un conjunto de operaciones que forman un grupo matemático en el que al menos un punto permanece fijo bajo todas las operaciones. En tres dimensiones hay 32 grupos de simetría puntuales, de los cuales sólo 30 son significativos. A continuación se presenta una lista de simetrías de punto utilizadas en este trabajo y sus descripciones.

- $C_1$  No hay simetría.
- $C_s$  Existe un plano de simetría. Por eso los cúmulos con esta simetría no son quirales.
- $C_2$  Existe un eje alrededor del cual un giro de  $180^\circ$  reproduce el cúmulo original.
- $C_{2v}$  Además de una simetría  $C_2$  se tienen dos planos de reflexión a través de los cuales se obtiene el cúmulo original. Un ejemplo de este tipo de simetría es la molécula del agua.

Cabe notar que todas estas simetrías son muy bajas, comparadas con otras simetrías existentes y están ordenadas de menor a mayor simetría. Para determinar qué simetría tiene cada cúmulo se utilizó el programa desarrollado por Tulio Pilati y Alessandra Forti en el 2000.

- **Densidad de estados electrónicos.**

La densidad de estados electrónicos se refiere al número de estados accesibles para un electrón del cúmulo para una energía dada. Al resolver la ecuación de Kohn-Sham se obtienen los eigenestados, cuyas combinaciones lineales producen diferentes energías accesibles al electrón. Sin embargo, a temperatura 0 K los electrones del cúmulo van ocupando los estados de energía más bajos y la energía del último estado ocupado de un sistema a 0 K se llama *energía de Fermi*.

Otras cantidades significativas, además de la energía de Fermi son *HOMO* (en inglés *highest occupied molecular orbital*) y *LUMO* (por sus siglas en inglés *lowest unoccupied molecular orbital*). La energía HOMO se refiere a la máxima energía de un orbital molecular ocupado. Por otra parte, LUMO es la energía del primer orbital no ocupado. La diferencia entre estas dos energías (brecha HOMO-LUMO) es un indicador de la estabilidad de cúmulo respecto a excitaciones. Entre más grande es esta brecha, más estable es el cúmulo.

Tanto la densidad de estados del cúmulo, como el nivel de Fermi y brecha HOMO y LUMO se obtienen por medio de SIESTA.

- **Energía Libre de Helmholtz.**

Un cúmulo a temperatura 0 K no permanece fijo, sino que sus átomos vibran armónicamente debido al principio de incertidumbre. Con el paquete VIBRA que incluye SIESTA, se pueden calcular las frecuencias de vibración de un cúmulo a temperatura cero absoluto. Considerando que los átomos del cúmulo no permanecen fijos, se tiene la siguiente expresión para la energía del cúmulo a temperatura cero:

$$E = E_0 + \sum_i \hbar\omega_i \quad (5.9)$$

donde  $\omega_i$  son las frecuencias armónicas de vibración del cúmulo. El número de estas frecuencias depende del número de átomos en el cúmulo. Por otra parte,  $E_0$  es la energía del cúmulo calculada con SIESTA.

Al aumentar la temperatura a la que se encuentra el cúmulo, es necesario considerar los efectos térmicos sobre la energía de este. Para esto se utiliza la energía libre de Helmholtz, la cual puede escribirse como [36]:

$$E = E_0 + \sum_i \hbar\omega_i + k_B T \sum_i \ln \left( e^{\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}} - 1 \right) \quad (5.10)$$

en la aproximación armónica.

## 5.1. Cúmulos $Al_{45}$

En la tabla 5.1 se presentan las energías de Gupta de cada isómero de  $Al_{45}$  y el criterio utilizado para escogerlo. Cabe notar que la numeración de los cúmulos está dada en el orden de la energía de los aniones (de menor a mayor) optimizados con DFT. Así, el isómero 1 es el isómero que produjo un anión cuya energía resulto ser la más baja después de optimizar con DFT. Bajo este criterio se han numerado todos los isómeros de este trabajo.

Tabla 5.2: Energía de Gupta antes de la optimización con DFT de los isómeros de  $Al_{45}$  y los criterios para escogerlo.

Isómero	Energía de Gupta	Criterio utilizado
7	-127.91104	Energía
8	-127.9061	Energía
10	-127.9058	Energía
4	-127.8929	Energía
9	-127.8922	Energía
2	-127.8783	Energía
6	-127.8692	Energía
5	-127.8039	Energía
3	-127.7199	Compacticidad (0.7172)
1	-127.6891	Compacticidad (0.7166)

Podemos ver que el anión más bajo no fue producto de una optimización del isómero más bajo en energía de Gupta, sino de uno de los más compactos. En general, el orden de los isómeros obtenidos con Gupta no se conserva, una vez optimizados con DFT. Lo mismo es válido para los isómeros neutros y cationes. Es más, al poner o quitar un electrón en el cúmulo el orden de las energías también cambia respecto a las energías del cúmulo neutro. Esto se puede ver en las tablas 5.3 y 5.5.

En la tabla 5.3 se reportan las propiedades más importantes de los isómeros neutros de  $Al_{45}$ . Cabe notar que en este tipo de cúmulos el isómero más estable (isómero 2, con una energía de

Tabla 5.3: Propiedades de los 10 isómeros neutros  $Al_{45}$ .

Isómero	$\Delta E$ (eV)	HCM	Simetría	Nivel de Fermi (eV)	Brecha HOMO-LUMO(eV)
2	0.0000	0.0199	$C_{2v}$	-3.7614	0.4712
7	0.2027	0.1022	$C_2$	-3.9774	0.2913
1	0.2063	0.1017	$C_1$	-3.8888	0.3546
6	0.2647	0.1363	$C_1$	-3.9361	0.3061
4	0.3620	0.1239	$C_1$	-3.8946	0.3608
3	0.5421	0.1182	$C_1$	-3.9832	0.1945
5	0.5545	0.1284	$C_1$	-4.0195	0.2381
9	0.8350	0.1305	$C_1$	-3.9380	0.2970
8	0.9051	0.0974	$C_1$	-3.9607	0.3324
10	1.5121	0.0025	$C_s$	-4.1177	0.3236

Tabla 5.4: Propiedades de los 10 aniones de  $Al_{45}$ .

Isómero	$\Delta E$ (eV)	HCM	Simetría	Nivel de Fermi (eV)	Brecha HOMO-LUMO (eV)
1	0.0000	0.0392	$C_2$	-3.2892	0.6403
2	0.0053	0.0387	$C_2$	-3.2795	0.6417
3	0.1414	0.1164	$C_2$	-3.3851	0.5165
4	0.4350	0.1183	$C_1$	-3.3200	0.2548
5	0.4581	0.1146	$C_2$	-3.4386	0.5152
6	0.7390	0.0062	$C_s$	-3.3787	0.4388
7	0.8280	0.0028	$C_s$	-3.3712	0.3123
8	0.8555	0.1148	$C_1$	-3.3682	0.4315
9	0.8913	0.1238	$C_1$	-3.3139	0.3451
10	1.3456	0.0035	$C_s$	-3.3446	0.4445

Tabla 5.5: Propiedades de los 10 cationes de  $Al_{45}$ .

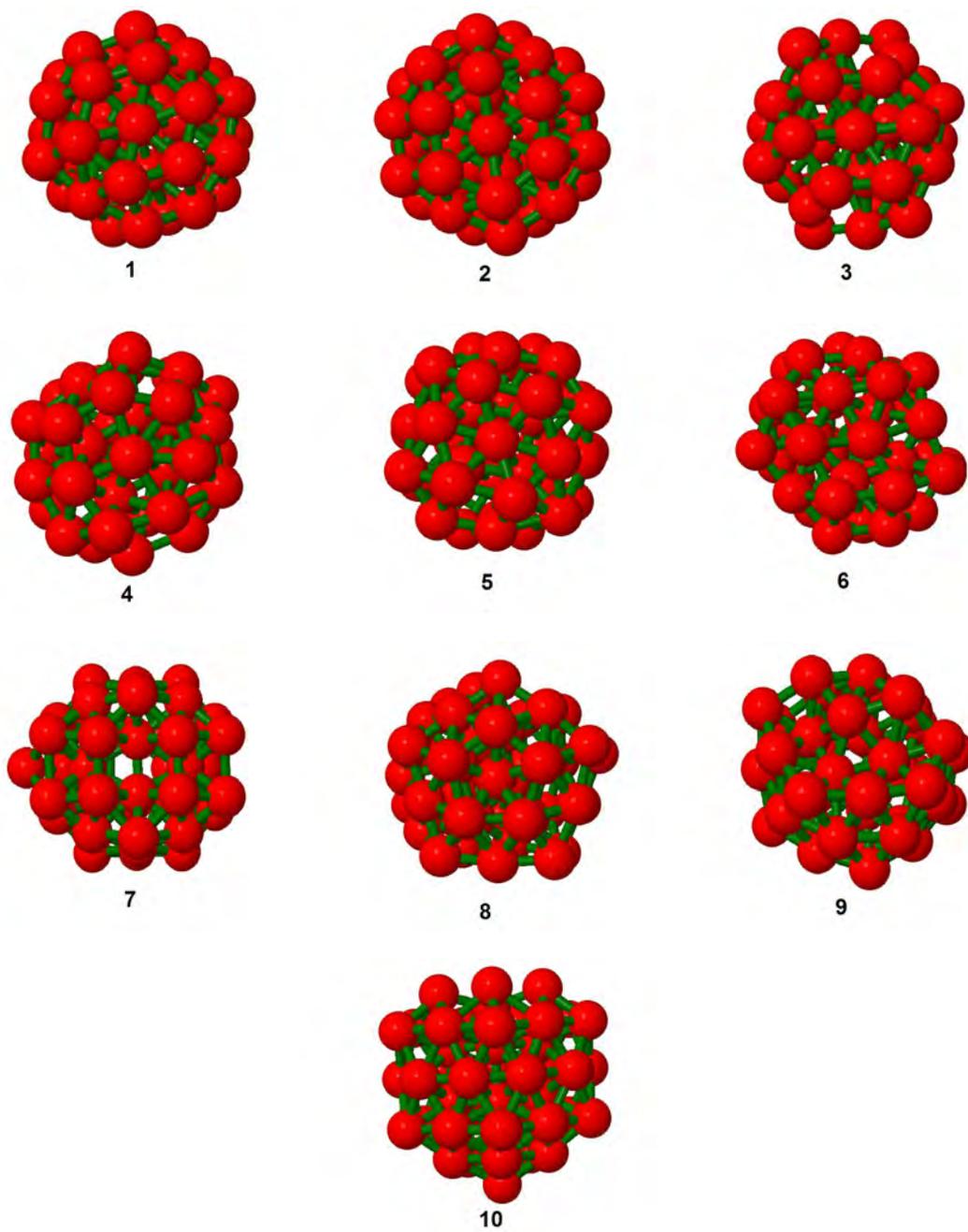
Isómero	$\Delta E$ (eV)	HCM	Simetría	Nivel de Fermi (eV)	Brecha HOMO-LUMO (eV)
2	0.0000	0.0024	$C_s$	-4.4923	0.5698
1	0.0217	0.1105	$C_1$	-4.5064	0.5934
7	0.1093	0.1284	$C_1$	-4.5192	0.5816
5	0.1395	0.1002	$C_1$	-4.4854	0.4631
6	0.1745	0.1326	$C_1$	-4.5738	0.4088
4	0.1979	0.1237	$C_1$	-4.5818	0.4785
3	0.4931	0.1146	$C_1$	-4.5357	0.2913
9	0.7542	0.1297	$C_1$	-4.5347	0.3065
8	0.7668	0.0915	$C_1$	-4.4766	0.3242
10	0.9064	0.1275	$C_1$	-4.5805	0.3432

amarre por átomo de -3.4706 eV) es también el de simetría más alta, y no es quiral debido a su simetría  $C_{2v}$  y el índice de quiralidad bajo. Además, el nivel de Fermi de este cúmulo es el más alto y su brecha HOMO-LUMO es la más grande también.

El anión más estable de  $Al_{45}$  tiene una energía de amarre por átomo de -3.5534 eV. En la tabla 5.4 se puede ver que la diferencia en energía entre el isómero anión 1 y 2 es muy pequeña (5.3 meV) aunque no provienen de isómeros neutros parecidos en energía. Esto significa que los dos isómeros neutros cayeron en el mismo mínimo de energía cuando se les agregó un electrón. Así, los dos isómeros aniones (1 y 2) son básicamente el mismo isómero. Es posible afirmar que el cúmulo más estable es quiral a pesar de que el índice de quiralidad no es muy alto, ya que tiene una simetría  $C_2$ . Por otro lado, el nivel de Fermi de isómero 1 es casi el más alto, cediendo sólo al isómero 2 por menos de 0.01 eV. Lo mismo aplica para la brecha HOMO-LUMO.

En cuanto a las propiedades de los cationes que se reportan en la tabla 5.5, podemos notar que el isómero 2 además de ser el más estable (con una energía de amarre por átomo de -3.4786 eV), es el único que tiene simetría y no es quiral. Sin embargo, su nivel de Fermi no es el más alto, ni la brecha HOMO-LUMO es la más grande.

A continuación se presentan las imágenes de los isómeros aniones de estos cúmulos, debido a

Figura 5.1: Isómeros más estables de  $Al_{45}^-$

que los neutros y cationes no presentan diferencias estructurales notables respecto a los aniones. Cabe notar que en estas imágenes, el tamaño de los átomos y el grosor de los enlaces no son significativos, sólo se presentan para visualizar mejor los cúmulos. Todos los cálculos anteriores fueron realizados para los cúmulos a temperatura 0 K. Por otro lado, los experimentos (por ejemplo los de espectroscopía foto-electrónica) se realizan a temperatura ambiente. Desafortunadamente, es difícil determinar la estructura y la energía exactas de un cúmulo a temperatura ambiente. Los resultados de la energía de Helmholtz en función de la temperatura para los tres isómeros más estables se presentan en las figuras 5.2 a 5.5.

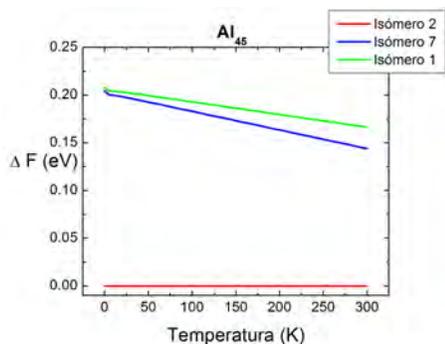


Figura 5.2: Energías de Helmholtz como función de la temperatura de los tres isómeros neutros de  $Al_{45}$

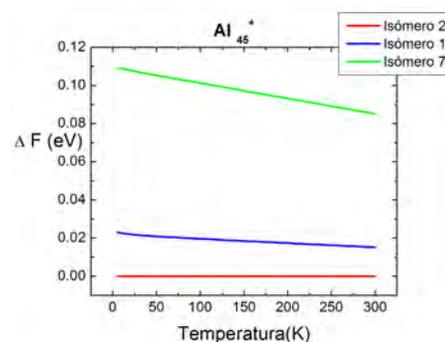


Figura 5.3: Energías de Helmholtz como función de la temperatura de los tres cationes de  $Al_{45}$

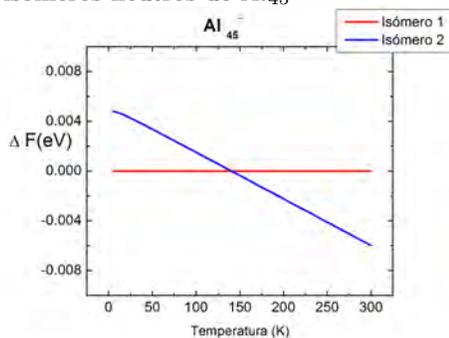


Figura 5.4: Energías de Helmholtz como función de la temperatura de los aniones 1 y 2 de  $Al_{45}$

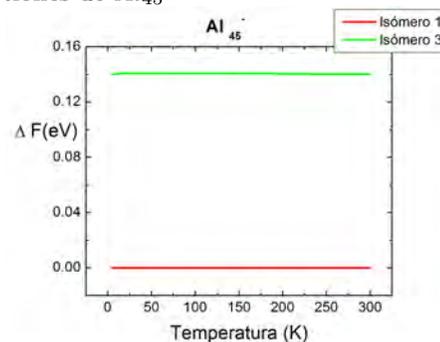


Figura 5.5: Energías de Helmholtz como función de la temperatura de los aniones 1 y 3 de  $Al_{45}$

Como podemos ver en las figuras 5.2 y 5.3 los isómeros neutros y cationes de  $Al_{45}$  conservan el orden en energías que tenían a 0 K. Aunque en las dos graficas las energías de los isómeros 7 y 1 disminuyen, la temperatura se vuelve tan alta que lo más probable es que sufran una transición de fusión o pre-fusión antes de convertirse en un isómero de energía menor que el isómero 2. Por otro lado, en la figura 5.4 podemos ver que la energía del isómero anión 2 es más baja que del isómero 1 después de aproximadamente 150 K. De esta forma, el isómero anión 2 es el más estable a temperatura ambiente.

En cuanto a las densidades de estado, aunque se realizaron simulaciones para todos los isómeros, tanto neutros como aniones y cationes, experimentalmente sólo se pueden obtener densidades de estados de cúmulos cargados. Por eso, sólo se presentan las densidades de estado obtenidas para los aniones. Además, sólo se reportaran las densidades de estado de los tres aniones más estables.

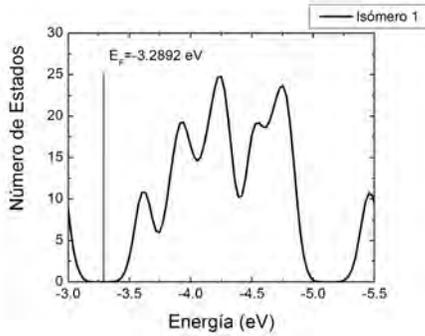


Figura 5.6: Densidad de estados electrónicos de anión 1 de  $Al_{45}$

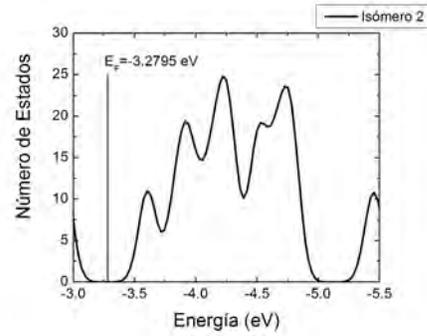


Figura 5.7: Densidad de estados electrónicos de anión 2 de  $Al_{45}$

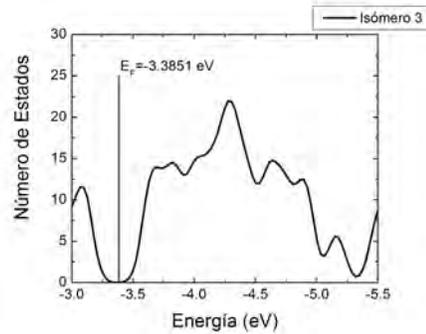


Figura 5.8: Densidad de estados electrónicos de anión 3 de  $Al_{45}$

Como podemos ver en las figuras 5.6 y 5.7, las densidades de estados de los isómeros 1 y 2 son muy parecidas, excepto por el nivel de Fermi. Además, como a temperatura ambiente el isómero 2 es el más estable se espera que experimentalmente se observe una densidad parecida a la reportada en estas gráficas.

Las densidades de estados para los cúmulos de aluminio (1-126 átomos) fueron obtenidas por Xi Li et al, en 1998 y algunas de ellas fueron publicadas en [5]. Desafortunadamente, las densidades de estados de los cúmulos de  $Al_{45}$ ,  $Al_{46}$  y  $Al_{47}$  no fueron reportados en ese artículo, pero fueron proporcionados en comunicación personal por el Dr. Lai-Sheng Wang. Estas densidades de estados experimentales fueron comparados con las obtenidas teóricamente, como se reporta en la gráfica 5.9.

Como podemos ver hay una buena coincidencia de los primeros tres picos con la densidad de estados teórica del cúmulo 2. Debemos recordar que aunque los cúmulos comparados están a diferentes temperaturas, esperamos que las densidades de estado no varíen mucho con la temperatura.

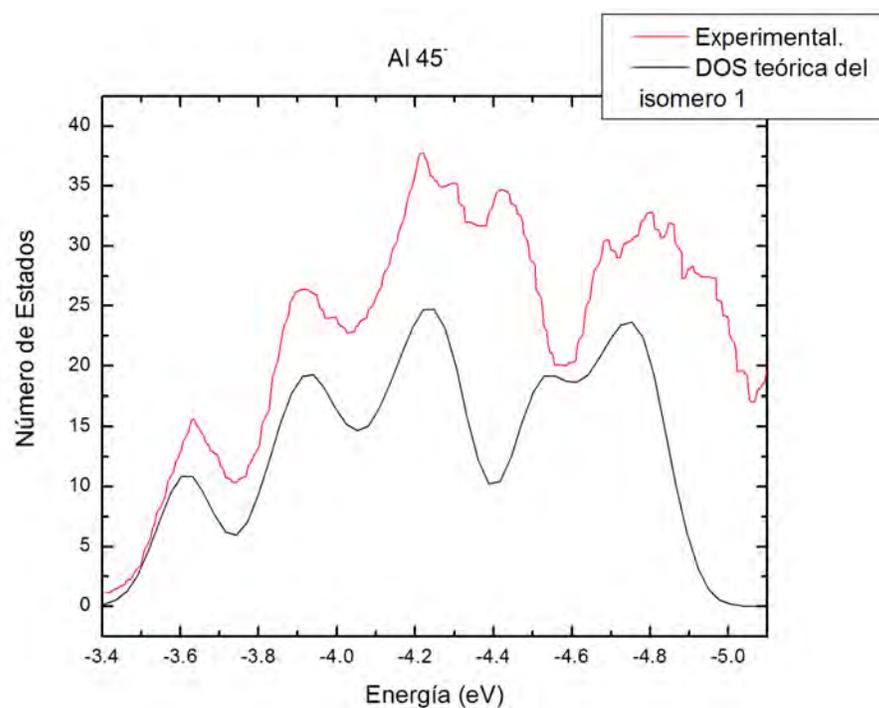


Figura 5.9: Comparación de DOS experimental con la DOS de isómero 1

Una de las diferencias más importantes sería que conforme aumenta la temperatura, la densidad de estados se irá ensanchando y los picos se irán suavizando. Esto explicaría por qué no es posible obtener una coincidencia exacta entre las densidades de estado experimentales y las teóricas. Además, la diferencia de alturas entre los picos de las densidades de estado no es significativa ya que no están dadas en las mismas unidades. En el caso de la DOS experimental las unidades son intensidad de electrones relativa y en el caso de la DOS teórica es el número de estados.

Aunque el isómero 1 no es el más estable a temperatura ambiente, sino que es el isómero 2, las densidades de estados de estos dos isómeros son muy parecidos. Por eso, tanto el isómero 1 como el isómero 2 ajustan bien a la densidad de estados experimental.

## 5.2. Cúmulos $Al_{46}$

Al igual que en el caso de  $Al_{45}$ , el orden de las energías de Gupta no se conserva después de la optimización con DFT. Sin embargo, en este caso no son los isómeros más compactos o los de mínima energía de Gupta, los que resultaron en aniones más estables. Es más, el isómero más estable de Gupta resultó ser uno de los aniones más inestables después de reoptimizar con Gupta (isómero 9), y al revés, uno de los isómeros de Gupta más inestables resultó ser el anión más estable al optimizar con DFT. Esto se puede ver en la tabla 5.6. Cabe notar que para los isómeros neutros, una vez

Tabla 5.6: Energía de Gupta antes de la optimización con DFT de los isómeros de  $Al_{46}$  y los criterios para escogerlo

Isómero	Energía de Gupta	Criterio utilizado
9	-131.1067	Energía
7	-130.9520	Energía
6	-130.9339	Energía
10	-130.9005	Energía
2	-130.8719	Energía
4	-130.8481	Energía
1	-130.8091	Energía
8	-130.6979	Distancia mínima (5.7030)
5	-130.6005	Compacticidad (0.7157)
3	-130.4299	Compacticidad (0.7155)

optimizados con DFT, el isómero más bajo (con una energía de amarre por átomo de -3.4814 eV) no tiene simetría como se ve en la tabla 5.7. Además, su HCM no es el más bajo, ni el nivel de Fermi más alto, ni la brecha HOMO-LUMO la más grande. Al contrario de lo que se había visto en el caso de  $Al_{45}$ , la brecha HOMO-LUMO del isómero  $Al_{46}^-$  más estable (con -3.5560 eV/átomo) es la menor de todas. Además, HCM de este isómero es el más bajo de todos y tiene simetría  $C_s$ , la

Tabla 5.7: Propiedades de los 10 isómeros neutros  $Al_{46}$ .

Isómero	$\Delta E$ (eV)	HCM	Simetría	Nivel de Fermi (eV)	Brecha HOMO-LUMO (eV)
4	0.0000	0.0815	$C_1$	-3.8917	0.5022
7	0.0354	0.1109	$C_1$	-3.8234	0.5762
6	0.0358	0.1109	$C_1$	-3.8246	0.5773
8	0.0647	0.1165	$C_1$	-3.8700	0.6890
3	0.0869	0.1055	$C_1$	-3.7958	0.5481
1	0.1924	0.0956	$C_1$	-3.9040	0.6493
5	0.2186	0.0935	$C_1$	-3.8457	0.5964
2	0.3480	0.0051	$C_s$	-3.9061	0.3172
9	0.4017	0.0012	$C_{2v}$	-3.9200	0.6855
10	0.7812	0.1159	$C_1$	-3.9834	0.3982

Tabla 5.8: Propiedades de los 10 aniones de  $Al_{46}$ .

Isómero	$\Delta E$ (eV)	HCM	Simetría	Nivel de Fermi (eV)	Brecha HOMO-LUMO (eV)
1	0.0000	0.0010	$C_s$	-3.2810	0.2449
2	0.1584	0.0752	$C_1$	-3.3394	0.2805
3	0.2570	0.1118	$C_1$	-3.4060	0.3422
4	0.2639	0.0354	$C_1$	-3.2895	0.3182
5	0.3427	0.0891	$C_1$	-3.1844	0.4331
6	0.4066	0.0009	$C_s$	-3.2947	0.3336
7	0.5104	0.1215	$C_1$	-3.2889	0.3111
8	0.5287	0.1187	$C_1$	-3.2068	0.4161
9	0.5738	0.0023	$C_s$	-3.1462	0.5663
10	0.6635	0.1211	$C_1$	-3.3600	0.2738

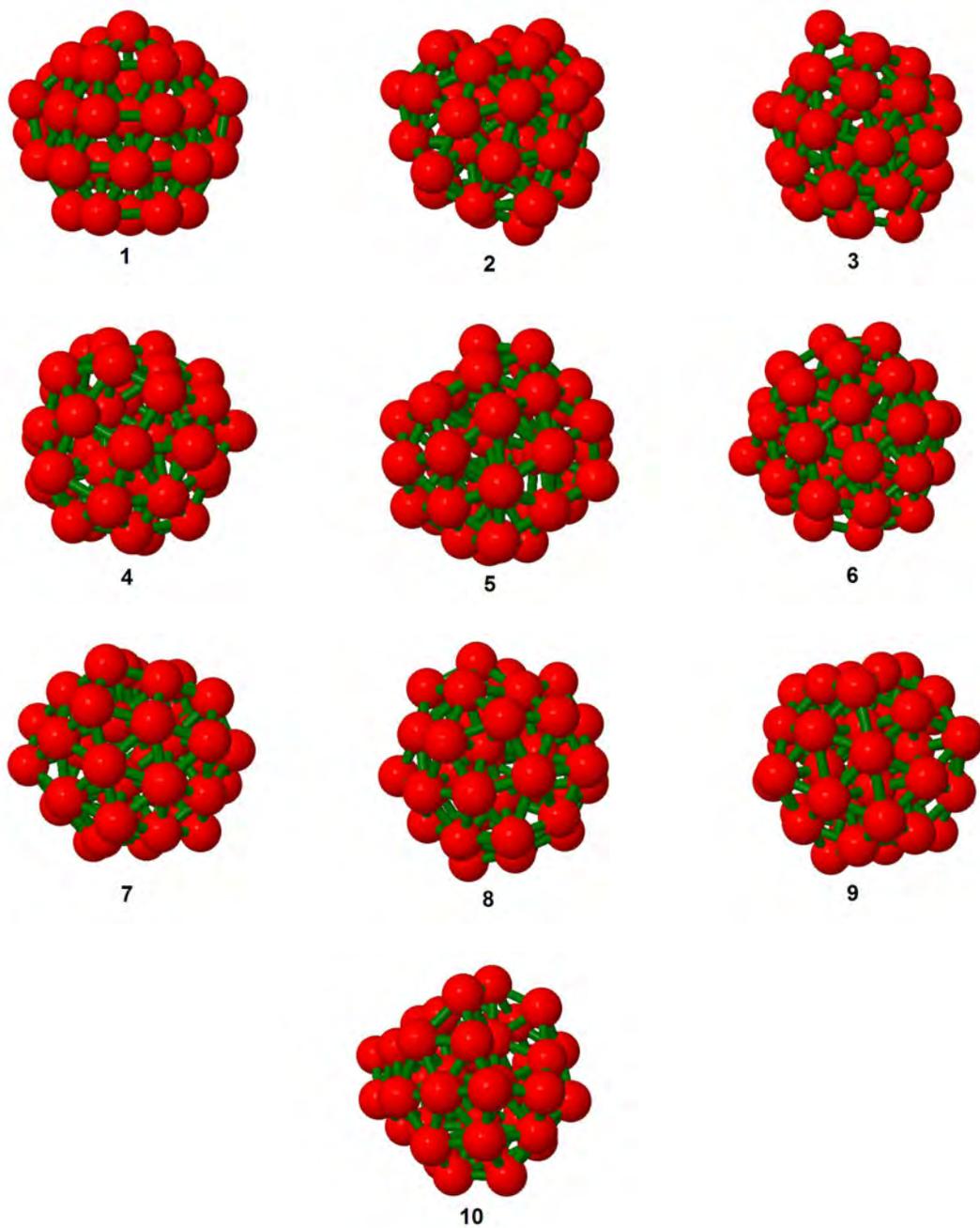
Tabla 5.9: Propiedades de los 10 cationes de  $Al_{46}$ .

Isómero	$\Delta E$ (eV)	HCM	Simetría	Nivel de Fermi (eV)	Brecha HOMO-LUMO (eV)
7	0.0000	0.0033	$C_s$	-4.3645	0.4464
3	0.0341	0.0037	$C_s$	-4.3592	0.3006
1	0.1631	0.1171	$C_1$	-4.4890	0.4335
4	0.1751	0.1191	$C_1$	-4.3934	0.4233
5	0.3954	0.0904	$C_1$	-4.5101	0.4319
2	0.4505	0.0037	$C_s$	-4.4539	0.3194
8	0.4959	0.1135	$C_1$	-4.3437	0.3019
6	0.5520	0.0014	$C_s$	-4.4658	0.3488
9	0.7178	0.0057	$C_s$	-4.6713	0.5795
10	0.9559	0.1231	$C_1$	-4.5392	0.3678

más alta de los cúmulos estudiados y no es quirál. Esto quiere decir que el cúmulo más estable es el más simétrico. En contraste, el isómero 9 que tiene la misma simetría y una HCM muy parecida a la del isómero 1, tiene el nivel de Fermi más alto y la brecha HOMO-LUMO más grande de todos los isómeros estudiados. Sin embargo, este es uno de los aniones menos estables del conjunto. La situación con los cationes de  $Al_{46}$ , es muy parecida a la de los aniones. El catión más bajo (-3.4911 eV/átomo) es uno de los menos quirales, y tiene una simetría  $C_s$ . En cambio, el isómero 9 es menos estable, pero tiene una brecha HOMO-LUMO muy grande y el nivel de Fermi más bajo de todos. Al igual que en el caso de  $Al_{45}$  se presentan las geometrías de los isómeros aniones en la figura 5.2.

Para  $Al_{46}$  también se calcularon las frecuencias de vibración, con las cuales se obtuvieron las energías libres de Helmholtz en función de la temperatura hasta 300 K.

De acuerdo con las figuras 5.11 y 5.12 para los isómeros aniones cationes y neutros, los isómeros de energía más baja a 0 K, siguen siendo los de mínima energía a temperatura ambiente. Para  $Al_{46}^-$  se presentan los tres isómeros más estables y el isómero 5 debido a que la densidad de estados electrónicos de éste último es la que mejor concuerda con la experimental. Se puede observar un comportamiento peculiar de los isómeros neutros, ya que en lugar de decrecer, su energía crece con respecto al isómero más bajo. Es decir, es probable que a temperaturas ambiente estos ya no esten

Figura 5.10: Isómeros más estables de  $Al_{46}^-$

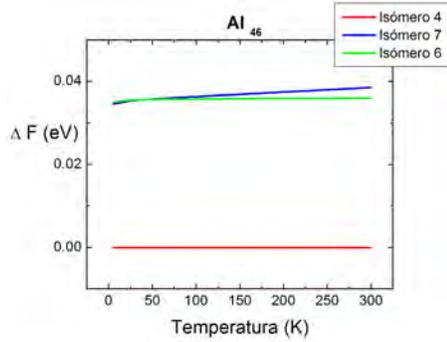


Figura 5.11: Energías libres de Helmholtz de los tres neutros de  $Al_{46}$

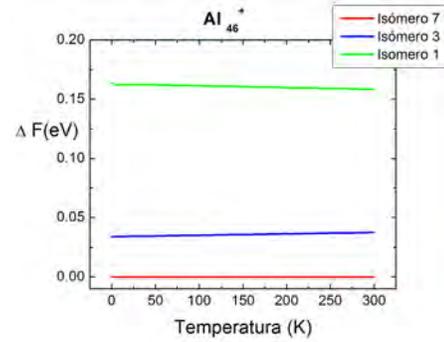


Figura 5.12: Energías libres de Helmholtz de los tres cationes de  $Al_{46}$

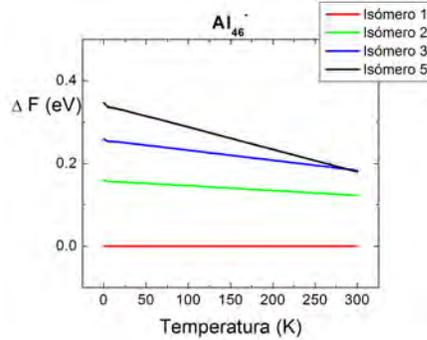


Figura 5.13: Energías libres de Helmholtz de los tres aniones de  $Al_{46}$

entre los tres isómeros de menor energía. Es más, el orden de las energías se intercambia entre 25 y 50 K. Es decir después de 50 K, es isómero 7 que ocupaba segundo lugar a 0 K ocupa ahora el tercer lugar. Este comportamiento no se observa en ningún otro cúmulo.

Las densidades de estados de los tres aniones más bajos de  $Al_{46}$ , deben presentar un ‘hombro’ de baja energía, ya que el cúmulo neutro es de capa cerrada [5]. Como podemos ver en las figuras 5.14, 5.15 y 5.16 cerca del nivel de Fermi no hay tal ‘hombro’ para los tres isómeros más bajos. Aunque parece que en la figura 5.16 si hay un hombro, es de muy alta energía comparado con el resto de los picos. Por otro lado, aunque el isómero 5 tiene una energía 0.3427 eV más alta que el isómero más estable, en este sí se observa un ‘hombro’ de menor energía que en el isómero 3 en relación a los demás picos, cerca del nivel de Fermi.

El siguiente paso es comparar estas densidades de estados teóricas con los espectros de fotoemisión experimentales, proporcionadas por el Dr. L.S Wang. Debido a que ninguna de las densidades de estados de los isómeros más bajos presenta el ‘hombro’ mencionado, estas no se parecen a la densidad obtenida experimentalmente. Es más, ni siquiera tienen el mismo número de picos que la densidad de estados experimental. La comparación con la DOS de isómero 5, que sí tiene un ‘hombro’ se presenta en la figura 5.18. Podemos ver que aunque hay una coincidencia parcial, el ‘hombro’ de la densidad de estados teórica está por encima del experimental. Esto significa que

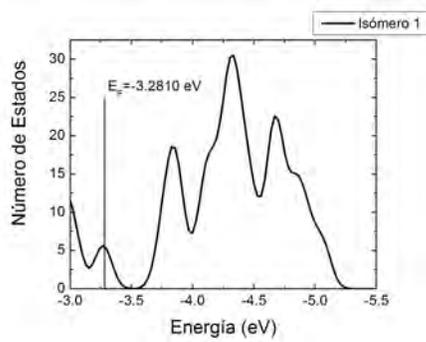


Figura 5.14: Densidad de estados de anión 1 de  $Al_{46}$

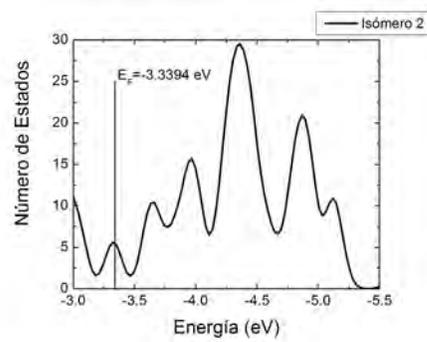


Figura 5.15: Densidad de estados de anión 2 de  $Al_{46}$

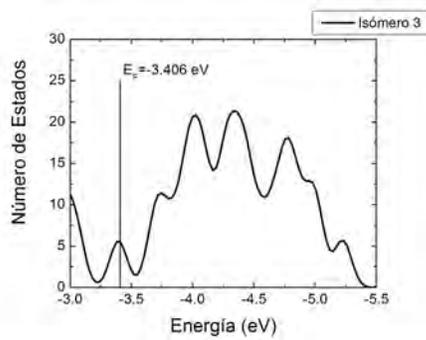


Figura 5.16: Densidad de estados de anión 3 de  $Al_{46}$

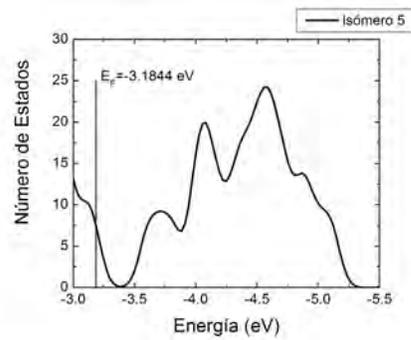


Figura 5.17: Densidad de estados de anión 5 de  $Al_{46}$

el ‘hombro’ no es suficientemente bajo en energía, ya que aunque la altura de la DOS experimental no es significativa, la relación de altura entre sus picos sí lo es. Sin embargo, sí existe una buena coincidencia con el pico más grande de las densidades, y además las dos decaen casi con la misma pendiente después de  $-4.7$  eV. En este caso también las diferencias de temperatura entre el cálculo teórico y el experimento causan que la DOS teórica sea más angosta que la DOS experimental.

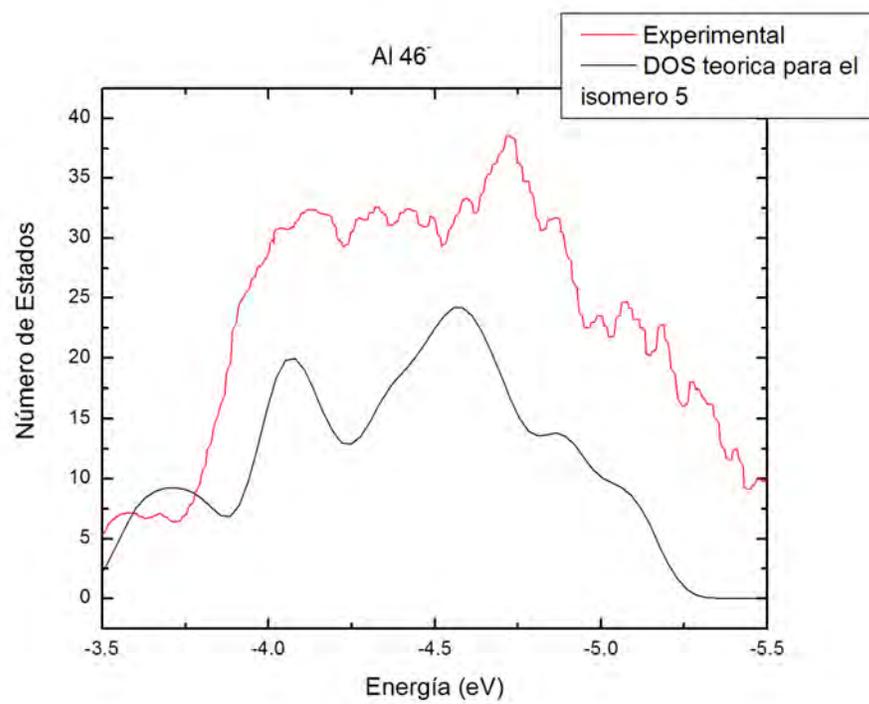


Figura 5.18: Comparación de DOS experimental con la DOS del isómero 5 de  $Al_{46}^-$

### 5.3. Cúmulos $Al_{47}$

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para los isómeros de  $Al_{47}$  más estables. Al igual que en el caso de  $Al_{45}$ , el anión más estable resultó de optimizar uno de los isómeros más compactos y los siguientes isómeros en energía son los de Gupta que resultaron más estables.

Tabla 5.10: Energía de Gupta antes de la optimización con DFT de los isómeros de  $Al_{47}$  y los criterios para escogerlo.

Isómero	Energía de Gupta	Criterio utilizado
3	-133.9659	Energía
2	-133.9951	Energía
7	-133.9409	Energía
5	-133.9212	Energía
10	-133.9016	Energía
8	-133.8822	Energía
1	-133.6370	Compacticidad (0.7149)
4	-133.8034	Distancia mínima (5.7488)
6	-133.4721	Compacticidad (0.7154)
9	-133.9327	Energía

En cuanto a los isómeros neutros de este cúmulo, podemos notar que la gran mayoría de los isómeros no tienen simetría, porque son quirales. Al igual que en el caso de  $Al_{45}$  el nivel de Fermi del cúmulo más estable (con una energía de amarre por átomo de -3.4790 eV) es uno de los más altos, superado sólo por el isómero 4 en menos de 0.01 eV. Además, la brecha HOMO-LUMO del isómero más estable es muy grande, superado sólo por el único isómero simétrico y no quiral.

En cuanto a los aniones de este cúmulo, la mayoría tampoco tiene simetría al igual que los isómeros neutros. Una de las características importantes del isómero más estable (-3.5562 eV/átomo) es que su brecha HOMO-LUMO es la más grande de todas, pero su nivel de Fermi no es el más alto.

Tabla 5.11: Propiedades de los 10 isómeros neutros  $Al_{47}$ .

Isómero	$\Delta E$ (eV)	HCM	Simetría	Nivel de Fermi (eV)	Brecha HOMO-LUMO (eV)
3	0.0000	0.1045	$C_1$	-3.7601	0.4191
2	0.0080	0.1200	$C_1$	-3.8572	0.2701
4	0.0215	0.0979	$C_1$	-3.7504	0.1643
1	0.0395	0.1166	$C_1$	-3.8531	0.2543
7	0.0434	0.1077	$C_1$	-3.8567	0.2224
6	0.2494	0.1135	$C_1$	-3.8636	0.2831
5	0.2968	0.0185	$C_1$	-3.8325	0.2628
10	0.4494	0.1145	$C_1$	-3.8237	0.3385
8	0.6252	0.1336	$C_1$	-3.8973	0.2428
9	0.8031	0.0028	$C_s$	-3.8442	0.4202

Tabla 5.12: Propiedades de los 10 aniones de  $Al_{47}$ .

Isómero	$\Delta E$ (eV)	HCM	Simetría	Nivel de Fermi (eV)	Brecha HOMO-LUMO (eV)
1	0.0000	0.1006	$C_1$	-3.3318	0.5653
2	0.0056	0.1235	$C_1$	-3.2217	0.3355
3	0.0078	0.1232	$C_1$	-3.2639	0.3372
4	0.1376	0.1305	$C_1$	-3.2433	0.2654
5	0.1643	0.1128	$C_1$	-3.3418	0.3898
6	0.2212	0.1166	$C_1$	-3.3292	0.4051
7	0.2785	0.0018	$C_s$	-3.3257	0.5450
8	0.4296	0.1278	$C_1$	-3.3363	0.4007
9	0.6957	0.1060	$C_1$	-3.2577	0.3873
10	0.7628	0.1301	$C_1$	-3.3645	0.4447

Tabla 5.13: Propiedades de los 10 cationes de  $Al_{47}$ .

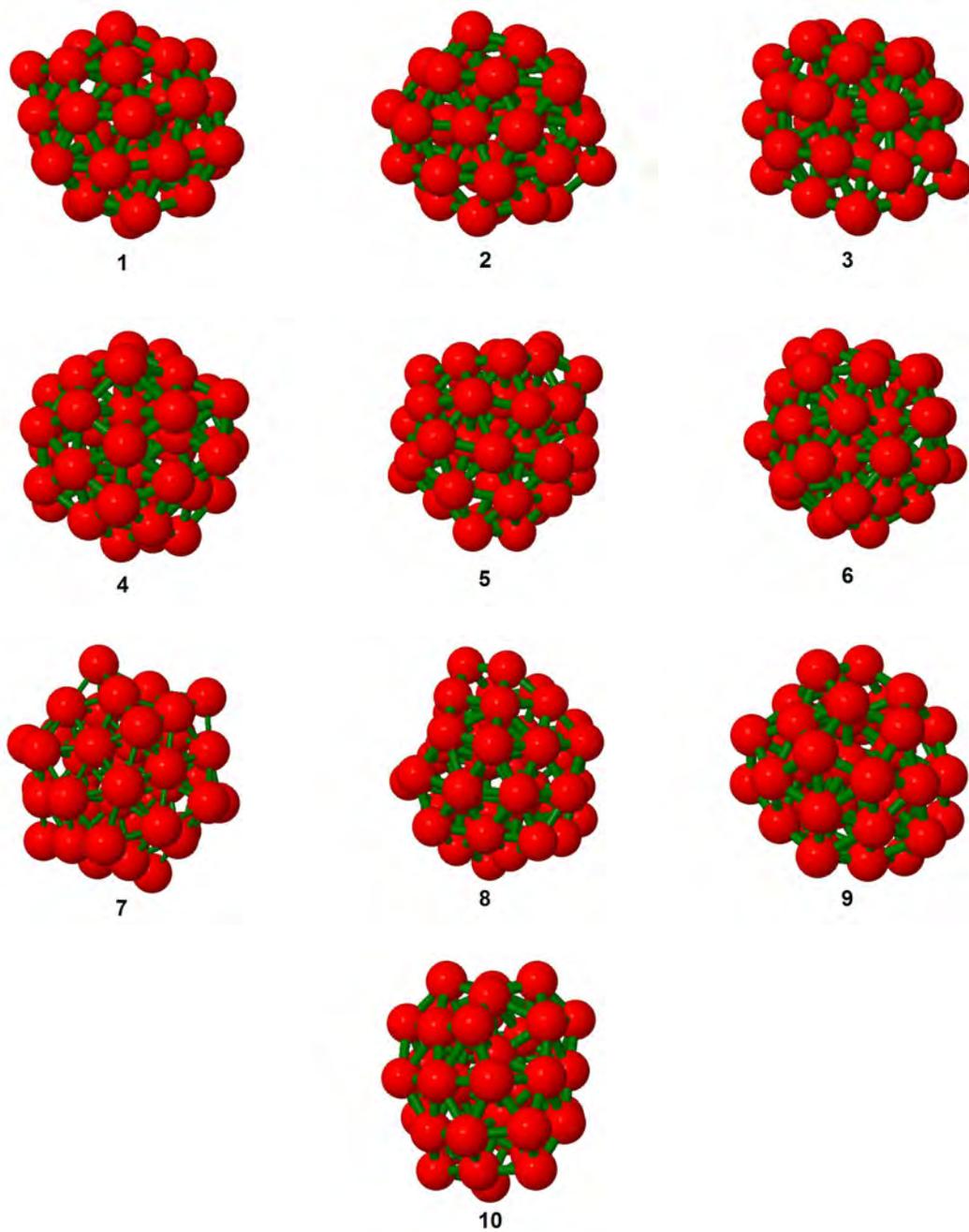
Isómero	$\Delta E$ (eV)	HCM	Simetría	Nivel de Fermi (eV)	Brecha HOMO-LUMO (eV)
2	0.0000	0.1016	$C_1$	-4.4838	0.4935
6	0.0122	0.0919	$C_1$	-4.3770	0.5025
3	0.0259	0.1013	$C_1$	-4.4256	0.4916
7	0.0463	0.0832	$C_1$	-4.4526	0.4434
1	0.1203	0.1177	$C_1$	-4.3889	0.3652
4	0.1942	0.0957	$C_1$	-4.3734	0.4159
5	0.2655	0.0597	$C_1$	-4.3729	0.4090
10	0.5330	0.1076	$C_1$	-4.4257	0.4169
8	0.6564	0.1327	$C_1$	-4.4072	0.3169
9	0.7537	0.1144	$C_1$	-4.5132	0.5257

Por otra parte, ninguno de los cationes de este cúmulo tiene simetría. El catión más estable (isómero 2 con una energía de -3.4933 eV/átomo) no tiene ninguna característica especial. Este isómero no es el más quirral, su nivel de Fermi no es el más alto, ni su brecha HOMO-LUMO la más grande. Es más, el isómero más alto en energía (isómero 9) es el que tiene el nivel de Fermi más bajo y la brecha HOMO-LUMO más grande.

Para visualizar mejor los isómeros, se presentan sus geometrías en la figura 5.19. Al igual que en los cúmulos anteriores, ni el tamaño de los átomos ni el grosor de los enlaces son significativos físicamente.

Para los tres isómeros aniones, cationes y neutros más estables, también se realizaron los cálculos de energía libre de Helmholtz, cuyas graficas respecto a la temperatura se presentan a continuación.

En la figura 5.20 se puede observar que después de los 125 K, el isómero más bajo es el isómero 4, el cual era el tercero en energía a 0 K. Además, la pendiente de la gráfica de energía libre de Helmholtz para el isómero 4 es muy grande. Por otra parte, el isómero 2 que era el segundo en energía a 0 K sigue siendo el segundo a temperatura ambiente, mientras que el isómero más estable ahora es el tercero en energía. Por otra parte, en la figura 5.21 la energía del isómero 6 se vuelve menor que la del isómero más estable a 0 K alrededor de 50 K, mientras que el isómero 3 sigue

Figura 5.19: Isómeros más estables de  $Al_{47}^-$

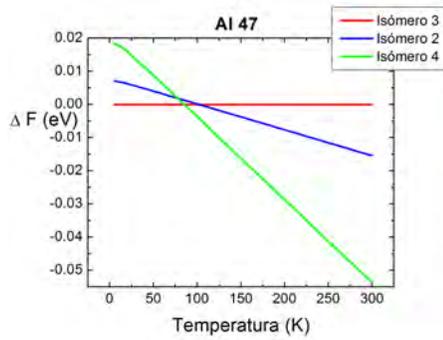


Figura 5.20: Energías libres de Helmholtz de los tres neutros de  $Al_{47}$

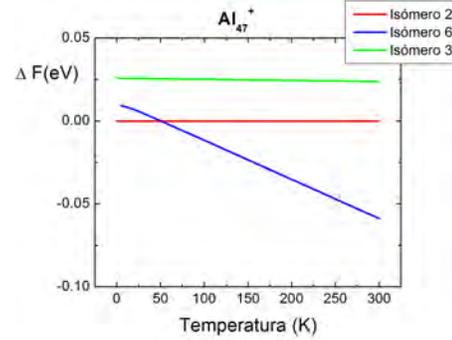


Figura 5.21: Energías libres de Helmholtz de los tres cationes de  $Al_{47}$

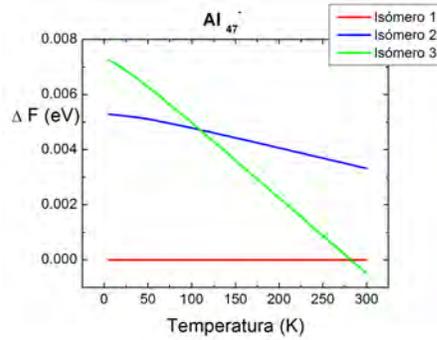


Figura 5.22: Energías libres de Helmholtz de los tres aniones de  $Al_{47}$

estando por arriba en todo el rango de temperaturas. Esto significa que el isómero más estable a temperatura ambiente sería el isómero 6. En la figura 5.22 el isómero 3 se vuelve más estable que isómero 2 alrededor de 125 K, y sigue acercándose al isómero 1 hasta que se vuelve el isómero más estable alrededor de 275 K. Sin embargo, a 300 K el isómero 3 es menor en energía que el isómero 1 por menos de 1.0 meV por lo cual sería difícil decidir qué cúmulo es el más estable. Estrictamente, el más estable sería el isómero 3, pero la diferencia de energía con el isómero 1 es tan pequeña que probablemente tendrían la misma estructura.

Como podemos ver en las figuras 5.24 y 5.25 las densidades de estados de los isómeros 2 y 3 son muy parecidos, difiriendo sólo en los niveles de Fermi. Como a temperatura ambiente, parece ser que el isómero 3 es el más estable, se espera observar experimentalmente una densidad de estados parecida a esta.

Efectivamente, si comparamos con los resultados experimentales proporcionados por el Dr. L.S Wang en la figura 5.26, podemos ver que la densidad de estados experimental es una envolvente de la DOS teórica. Hay una buena coincidencia de los primeros 4 picos, y además, las dos graficas disminuyen casi con la misma pendiente después de -4.5 eV. Por supuesto, en este caso también están presentes los efectos de temperatura, ya que si ensanchamos los picos de la densidad teórica, esta se parecerá más a la densidad experimental.

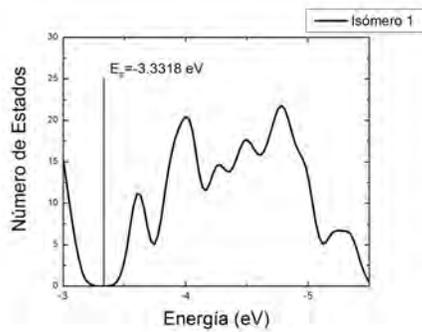


Figura 5.23: Densidad de estados electrónicos de anión 1 de  $Al_{47}$

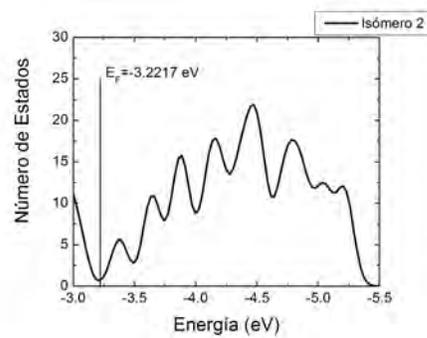


Figura 5.24: Densidad de estados electrónicos de anión 2 de  $Al_{47}$

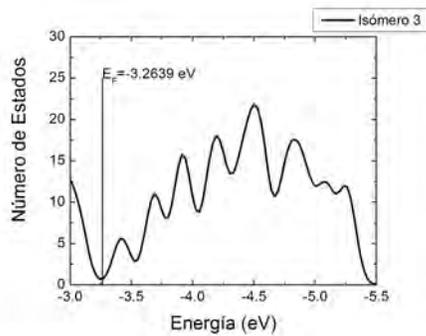


Figura 5.25: Densidad de estados electrónicos de anión 3 de  $Al_{47}$

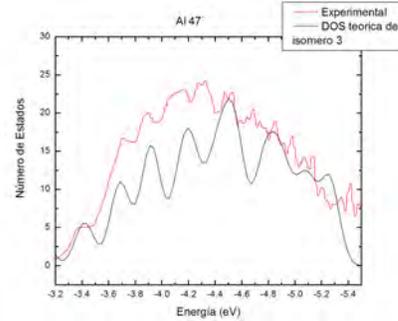


Figura 5.26: Comparación de DOS experimental con la DOS teórica de isómero 3



## Capítulo 6

# Conclusiones

En esta tesis se llevó a cabo un estudio de las propiedades estructurales, vibracionales y electrónicas de cúmulos  $Al_n$  ( $n=45,46,47$ ) neutros, aniones y cationes. Los isómeros más estables obtenidos con el potencial de Gupta y algoritmos genéticos fueron posteriormente optimizados con DFT, obteniendo así los isómeros de menor energía.

En cuanto, al orden de energías después de optimizar los isómeros de Gupta con DFT podemos concluir que este no se conserva, lo cual era esperado ya que el potencial de Gupta no toma en cuenta los grados de libertad electrónicos. Asimismo, en el caso de  $Al_{45}^-$  y  $Al_{47}^-$  el parámetro de compacticidad resultó ser muy útil, ya que en los dos casos el isómero de más baja energía (de DFT) proviene de un isómero de Gupta escogido por su compacticidad. Lo mismo ocurre para el isómero más bajo en energía de  $Al_{45}$ . En el caso de  $Al_{46}^-$  el isómero más estable se obtuvo de uno de los isómeros de Gupta más altos en energía, al igual que el neutro.

Por otra parte, se calcularon los espectros vibracionales de los isómeros de  $Al_n$  ( $n=45,46,47$ ) y a partir de éstos se obtuvieron las energías libres de Helmholtz como función de la temperatura. Los resultados indican que en general, los isómeros más estables a temperatura ambiente no coinciden con aquellos más estables a temperatura 0 K. En particular, el isómero más estable de  $Al_{46}^-$  a temperatura ambiente sigue siendo el isómero 1, pero en el caso de  $Al_{45}^-$  el más estable a temperatura ambiente es isómero 2. Por último, el isómero más estable de  $Al_{47}^-$  a temperatura ambiente es el isómero 3.

En el caso de  $Al_{45}^-$  la densidad de estados electrónicos que se parece más a la densidad obtenida por el Dr. L.S Wang a temperatura ambiente es la densidad de estados del isómero 2, lo cual es consistente con el hecho de ser el más estable a temperatura ambiente. La densidad de estados teórica del isómero 3 de  $Al_{47}^-$  también concuerda con el espectro de emisión fotoelectrónica. Al igual que en el caso anterior, esto es razonable ya que el isómero 3 es también el más estable a temperatura ambiente. El caso de  $Al_{46}^-$  es más complicado, ya que en realidad la mejor aproximación a la densidad experimental es la densidad de estados del isómero 5. Pero este isómero no es el más bajo en energía a temperatura 0 K, y al aumentar la temperatura no se vuelve más estable que el isómero 1.

En cuanto a las propiedades de los isómeros cuyas densidades de estado electrónicas se parecen a las experimentales, el isómero 2 de  $Al_{45}^-$  es un isómero quiral de simetría  $C_2$  y la brecha HOMO-LUMO de este isómero es la más grande de todos. En cuanto al isómero 5 de  $Al_{46}^-$ , debemos mencionar que es un isómero quiral, sin simetría y cuya brecha HOMO-LUMO ocupa el segundo lugar en magnitud. En el caso de  $Al_{47}^-$  tenemos que el isómero 3 es un isómero quiral que no tiene

simetría. Debemos notar también, que aunque el isómero 1 tiene la brecha HOMO-LUMO muy grande, no es el isómero más estable a temperatura ambiente.

Estos resultados indican que los cúmulos de  $Al_{45}^-$ ,  $Al_{46}^-$  y  $Al_{47}^-$  más estables a temperatura ambiente tienen simetría muy baja y una brecha HOMO-LUMO variable.

Este estudio puede extenderse para realizar dinámica molecular sobre los isómeros más estables de cada tamaño a temperatura ambiente, con el fin de determinar si se pueden reproducir los saltos observados en las curvas de capacidad calorífica como función de temperatura para  $Al_{45}^-$  y  $Al_{46}^-$  obtenidas por B.Cao et al; [8]. Si es así, esto indicaría que probablemente las discontinuidades en estas curvas en efecto corresponden a transiciones de fase de fusión o pre-fusión, ya que no se habría realizado ninguna hipótesis sobre formación de pares de electrones a lo largo de este estudio. Por el contrario, si no se observa ningún salto cabría la posibilidad de que dicha transición pudiera tener un origen no estructural, aunque su interpretación como transición superconductor todavía estaría a discusión.

# Bibliografía

- [1] Nalwa H.S; Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. American Scientific, Nueva York (2004).
- [2] Castleman A.W., Bowen K.H ; J. Phys. Chem 100, 12911 (1996).
- [3] Baletto F., R.Ferrando; Rev. Mod. Phys 77, (2005).
- [4] Lerme J., M. Pellarin , J.L. Vialle, B. Baguenard, M. Broyer; Phys. Rev. Lett. 68, 2818 (1992)
- [5] Xi Li, H.Wu, L.S Wang; Phys. Rev. Lett. 81, 9 1909-1915 (1998).
- [6] Aguado A., López J.M; J. Chem. Phys. 130, (2009).
- [7] Aguado A., López J.M; Phys. Chem. Lett B 110, 14020-14023 (2006).
- [8] Cao B., C.M. Neal, A.K. Starace, Y.N. Ovchinnikov, V. Z. Kresin, M. F. Jarrold. J Supercond Nov Magn 21, 163-166 (2008).
- [9] Ovchinnikov, Y., Kresin V.; Eur. Phys. J B 45, 5 (2005).
- [10] Cleri F., V. Rosato; Phys. Rev B 48, 22-33 (1993).
- [11] H. Ibach, H. Luth; Solid state physics. 3 ed. Springer (2003).
- [12] Bloch F.; Z. Physik 52, 555-600 (1928).
- [13] Kittel C., Introduction to Solid State Physics. 5 ed. John Wiley & Sons.
- [14] M.Born, R.Oppenheimer; Annalen der Physik 84, 457-484 (1927).
- [15] J.Fridel; Transition metals, electronic structure of the d band. The Physics of Metals, 1.Electrons. Cambridge University Press, 1969.
- [16] F.Cyrot-Lackman; J.Phys. Chem. Solids 29, 1235 (1968).
- [17] Reyes Nava J.A.; Fusion de Cumulos de Sodio. Tesis Doctoral, Posgrado en Ciencias Fisicas, IF-UNAM Mexico, DF (2005).
- [18] Zhang W., F.S. Zhang y Z.Y. Zhu; Eur. Phys. J. D 43, 97-100 (2007).
- [19] Hohenberg P., W.Kohn; Phys. Rev. B864 (1964).

- [20] Kohn W, L.J. Sham; Phys. Rev. A1133 (1965).
- [21] Kohn W. Rev. Mod. Phys 71, 1253-1263 (1999).
- [22] Harris J., R.O Jones; J.Phys. F 4, 1170, (1974).
- [23] Koch W., M.C. Holthausen. A Chemist's guide to density functional theory. Wiley VCH.
- [24] Perdew J.P., K.Burke, M. Ernzerhof; Phys.Rev.Lett., 77, 3865 (1996).
- [25] Hoare M.R., J. McInnes; Faraday Discuss. Chem. Soc. 61, 12 (1976).
- [26] Doye J.P.K, D.J Wales; J. Chem. Phys. 112, 9659, (1995).
- [27] Michaelian K.; Chem. Phys. Lett. 293, 202-208 (1998).
- [28] Payne M.C Rev. Mod. Phys. 64, 1045-1097 (1992).
- [29] Troullier N., J.L Martins; Phys.Rev. B, 43,1993 (1991).
- [30] Soler J.M et al, J.Phys.:Condens. Matter 14 ,2745-2779 (2002).
- [31] Hellmann, H; Leipzig: Franz Deuticke, 285 (1937).
- [32] Feynman, R. P; . Phys. Rev. 56, 340 (1939).
- [33] Cai M.F, T.P Djugan, V.E Bondybey; Chem. Phys. Lett 155, 430 (1998).
- [34] Milani P., I. Moullet, W.A. de Heer; Phys. Rev. Lett. 42, 9 (1990).
- [35] Buda A.B, K.Mislow; J. Am. Chem. Soc. 114, 15 (1992).
- [36] K.Huang; Statistical Mechanics. Wiley (1963).