



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

CÁLCULO DE MOMENTO MAGNÉTICO
DEL ÁTOMO DE MANGANESO
ENCERRADO EN CÚMULOS DE Au_6 Y
 Au_{12} DESNUDOS Y PASIVADOS CON
METANOTIOLATOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
FÍSICO

PRESENTA:
GERARDO RAGGI PUCHI

DIRECTOR DE TESIS:
DR. JORGE RAMÓN SOTO MERCADO



2011



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.

A mi familia y asesor, que tanto me apoyaron y tanta paciencia tuvieron

Índice

Introducción	1
Cúmulos de Au puros	1
Cúmulos de Au con dopantes en su interior	2
Propiedades Magnéticas	3
Pasivación	5
Modelo esférico “Jellium”	5
Algunas Aplicaciones	5
Aspectos teóricos	7
1.1 Donde convergen la química y la física	7
1.2 El modelo de Born-Oppenheimer	9
1.3 Principio de Pauli (antisimetría) y espín	11
1.4 El modelo orbital	14
1.5 Método Hartree-Fock	16
1.5.1 El método variacional en mecánica cuántica	16
1.6 Ecuaciones de Roothaan	18
1.7 DFT (Density Functional Theory)	21
Los teoremas de Hohenberg-Kohn	22
El modelo molecular de Kohn-Sham	23
Funcionales locales: LDA	25
Funcionales semilocales: GGA-PW91	26
1.8 El principio Aufbau “ Aufbau Prinzip”	26
1.9 Simetría Molecular (Teoría de grupos)	28
1.10 Análisis poblacional de Mulliken	29
Metodología	30
2.1 Optimización de cúmulos endohédricos	31
Cúmulos $Mn@Au_6[SCH_3]_n$ ($n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$)	33
3.1 Cúmulo $Mn@Au_6$ (Simetría D_{6h})	33

3.2 Cúmulo Mn@Au₆ (Simetría C_s y C_{2v})	36
3.3 Momentos Magnéticos.	38
Efecto de la base	44
Efecto de la funcional	44
Cúmulo Mn@Au₆SCH₃	46
Cúmulo Mn@Au₆[SCH₃]₂	49
Cúmulo Mn@Au₆[SCH₃]₃	50
Cúmulo Mn@Au₆[SCH₃]₄	50
Cúmulo Mn@Au₆[SCH₃]₅	51
Cúmulo Mn@Au₆[SCH₃]₆	52
<i>Cúmulos Mn@Au₁₂[SCH₃]_n (n = 0, 1, 2, 3, 4, 12)</i>	55
Cúmulo Mn@Au₁₂	55
Cúmulo Mn@Au₁₂SCH₃	59
Cúmulo Mn@Au₁₂[SCH₃]₂	60
Cúmulo Mn@Au₁₂[SCH₃]₃	60
Cúmulo Mn@Au₁₂[SCH₃]₄	61
Cúmulo Mn@[AuSCH₃]₁₂	62
<i>Conclusiones</i>	65
<i>Apéndice I</i>	67
Ocupación de orbitales cercanos al “gap” HL.....	67
<i>Apéndice II</i>	70
Archivos ASSCI para compilar en Linux	70
<i>Bibliografía</i>	73

Introducción

El objetivo principal de esta tesis es calcular los momentos magnéticos de algunos cúmulos* de oro en forma de jaula con un átomo de manganeso en su interior. Para esto se utiliza como herramienta principal la teoría de la funcional de la densidad (DFT) de la química cuántica[†]; debido a los tamaños de los cúmulos, éstos son objeto de estudio de la nanociencia. Adentrarnos en el mundo de la química cuántica y la nanociencia nos ayudará a desentrañar las propiedades de las nanoestructuras Mn@Au₆ y Mn@Au₁₂ puros y pasivados con metanotiolatos. A continuación se da una introducción sobre este tema, enunciando algunos conceptos y estudios que se han hecho para este tipo de sistemas.

Cúmulos de Au

El oro tiene propiedades únicas, ya que es un elemento pesado de la tabla periódica; como consecuencia, su estructura electrónica adquiere efectos relativistas importantes, los cuales explican su color el cual es debido a una contracción en la brecha entre los estados 5d-6s, ya que el orbital 5d se expande y el 6s se contrae.

Los cúmulos formados por átomos de oro se caracterizan por tener múltiples formas isoméricas para cada número de átomos que pueden ser muy similares en energía total. Como un ejemplo de los múltiples isómeros encontrados para los cúmulos de Au₇ que van desde los planos hasta los tridimensionales con baja y alta simetría podemos citar el trabajo de M. Samah et al.^[1], quienes demostraron la existencia de estabilidad en la estructura 3D de Au₇ mostrada en la Fig. 1.1, usando DFT. El código SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations of thousand of Atoms) de primeros principios, se usó por estos autores para optimizar geometrías en Au_n (n = 4-7). Encontraron, además, que el momento magnético para Au₇ es de 0.137 μ_B [‡], mientras que el de otras geometrías es nulo como las que predijeron para Au₂ y Au₆. En general, podemos decir que el momento magnético del oro en cúmulos puros pequeños, va a ser dependiente de su estructura y del número de átomos.



Figura 1.1 Ejemplo de configuración de equilibrio para el cúmulo Au₇.

* Los cúmulos son un grupo de átomos que están unidos por algún tipo de interacción, considerados entre 2 y 10⁴ partículas y representan algún tipo de puente entre los regímenes de tamaño de los átomos y el bulto^[23].

[†] La química cuántica aplica la mecánica cuántica para resolver problemas en química.

[‡] 1 μ_B = 1 magnetón de Bohr = 5.788x10⁻⁵ eV.T⁻¹

El isómero más estable para Au₇ encontrado por Die Dong et al^[2], Philipp Gruene et al^[3] y Ajanta Deka et al^[4], corresponde a la fig 1.2 y tiene simetría C₅: posee una energía de ligadura[§] (E_b) de 1.8 eV y un “gap” HL de 1.077 eV. El siguiente cúmulo con más estabilidad corresponde a una geometría hexagonal cuyo grupo de simetría es D_{6h} y tiene una ligeramente menor energía de enlace (0.056 eV menos). Philipp Gruene et al revelaron las geometrías experimentales de varios cúmulos pequeños en fase gas por medio de espectroscopia de absorción del lejano infrarrojo por disociación de fotones múltiples (FIR-MPD); el número de transiciones está restringida por reglas de transición que reflejan la simetría de la partícula. FIR-MPD es una técnica probada que obtiene el espectro vibracional de los cúmulos metálicos y por comparación



Figura 1.2 Cúmulo Au₇ mas estable encontrado por varios autores.

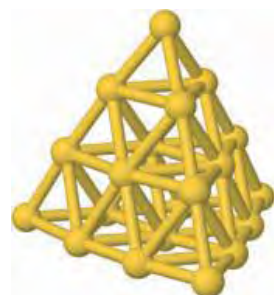


Figura 1.3 Cúmulo de Au₂₀ mas estable.

con los espectros teóricos se pueden predecir sus geometrías, y es la única técnica de cúmulos metálicos libres que no está limitada a especies cargadas. Se ha predicho con esta técnica que las estructuras aniónicas o catiónicas de cúmulos pequeños tienden a estabilizarse en estructuras planas, lo cual contradice algunos estudios teóricos. Por otro lado, mediante espectroscopia fotoelectrónica se ha sugerido que el cúmulo más estable en Au₂₀ neutro es un tetraedro con simetría T_d (fig 1.3), el cual tiene un “gap” muy grande, inclusive más grande que el del C₆₀^[5], haciéndolo muy estable. La geometría de esta última estructura ha sido demostrada fehacientemente también por los experimentos de FIR-MPD realizados por el grupo de Gruene.

Ajanta Deka et al^[4] encontraron estabilidad en diferentes estructuras con Au₁₃ siendo la más estable una 2D tipo hexagonal con simetría C₅, energía de ligadura (E_b) de 2.047 eV y “gap” HL 0.033 eV. Otras estructuras que encontraron con estabilidad de 13 átomos son una Hexagonal condensada – D_{2h} (E_b de 2.042 eV, “gap” HL de 0.612 eV) y una estructura con forma de barco con simetría C_{2v}, (E_b= 1.993 eV y “gap” HL 0.539 eV). También encontraron dos estructuras tipo sándwich: la que son dos hexagonales una debajo de la otra con un Au en medio con simetría D_{6d} (E_b=1.941 eV y “gap” HL de 0.070) y la de sándwich distorsionado con simetría C_{2h} (E_b=1.924 eV y “gap” HL de 0.058 eV). En este trabajo serán probadas diferentes estructuras tipo jaula para este cúmulo que servirán para hospedar un átomo de Manganeso en el interior.

Cúmulos de Au con dopantes en su interior

Cuando a los cúmulos de oro se le agregan metales de transición, se pueden obtener propiedades físicas y químicas para aplicaciones potenciales en: estado sólido, ciencia de materiales, microelectrónica, nanotecnología, biología, etc. Algunos experimentos han demostrado que introducir un átomo dopante en cúmulos metálicos puede cambiar drásticamente las propiedades del cúmulo al que se le añade. Die Dong et al^[2] encontraron que los átomos del Mn en el estado base del isómero Au_nMn (n = 1 - 8) tienden a ocupar la posición coordinada más alta, y que la estructura de energía más baja para estos

[§] Energía de ligadura o *binding energy* es la energía necesaria para disociar a un cúmulo en sus partes.

isómeros es similar a la de los cúmulos puros Au_{n+1} . Además al sustituir el Au en el cúmulo Au_{n+1} con el Mn se aumenta la estabilidad del cúmulo que lo recibe.

Algunos cúmulos de Au_6 estabilizados con un átomo de metal de transición como dopante, $M@Au_6$ ($M = Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) han sido estudiados con DFT por Meng Zhang et al^[3]. Se encontró que todos los estados base de los cúmulos $M@Au_6$ son estructuras planas en jaulas de Au_6 con el metal de transición en el centro, los cuales tienen mayor energía de enlace comparadas con aquellas que se encuentran en estado puro Au_7 , indicando que los átomos del metal de transición pueden estabilizar el anillo Au_6 y crear una nueva aleación. Los momentos magnéticos que ellos encontraron para los diferentes metales de transición son:

Cúmulo	$\mu(\mu_B)$
Sc@Au ₆	1
Ti@Au ₆	2
V@Au ₆	3
Cr@Au ₆	4
Mn@Au ₆	3
Fe@Au ₆	2
Co@Au ₆	1
Ni@Au ₆	0

Tabla 1.1 Momentos magnéticos $\mu(\mu_B)$ de algunos cúmulos endoédricos $M@Au_6$.

El cúmulo de Au con Mn tiene un momento magnético de $3\mu_B$ y vamos a compararlo con el obtenido en este trabajo de tesis. El momento magnético más grande corresponde al del cromo en el centro con $4\mu_B$ y el más bajo el correspondiente al níquel cuyo momento es nulo.

Propiedades Magnéticas

El magnetismo es una propiedad de los materiales que los hace responder a un nivel atómico o subatómico a un campo magnético aplicado. Los materiales ferromagnéticos manifiestan la forma más conocida de magnetismo; estos producen su propio campo magnético debido a que poseen electrones desapareados en sus orbitales atómicos o moleculares y éstos se pueden alinear en el material. Los materiales diamagnéticos sufren una repulsión por los campos magnéticos externos, debido clásicamente a que sus electrones girando alrededor del núcleo, experimentan en adición a la atracción coulombiana al núcleo una fuerza de Lorentz debida a su interacción con el campo magnético. Como en estos materiales no hay electrones desapareados o momento magnético neto se produce una interacción contraria al campo magnético externo. Sucede lo opuesto con los materiales paramagnéticos, que son atraídos por un campo magnético, debido a que estos si tienen electrones

desapareados. Sus momentos magnéticos tienden a alinearse al campo magnético externo, reforzándolo. Otros tienen una interacción más compleja con los campos magnéticos aplicados. Todos los materiales finalmente son influenciados en mayor o menor medida por la presencia de los campos magnéticos**.

El momento magnético de un cúmulo en su estado base, se puede ver como la superposición de los momentos magnéticos individuales de cada uno de los componentes de este: electrones desapareados (contribución paramagnética), electrones orbitando alrededor de los núcleos (contribución diamagnética) y núcleos (espín nuclear). Los electrones desapareados del sistema contribuyen con un momento magnético dado por:

$$\mu_S = -g_S \mu_B S$$

Donde μ_B es el magnetón de Bohr, S es el espín y $g_S = 2$ es el llamado factor g en mecánica cuántica de Dirac y más exactamente $g_S = 2.00231930436$ por los efectos anómalos electrodinámico - cuánticos. El signo podemos ver que es negativo ya que es antiparalelo al spin. Para un átomo cada espín electrónico contribuye a su espín total y aparte los momentos angulares electrónicos individuales se superponen para dar un momento angular total. La magnitud total del momento magnético atómico es dado por:

$$\mu_A = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}$$

Donde J es el número cuántico de momento angular total y g_J es el factor de Landé. El caso de moléculas es más complejo y por el momento no será abordado. La contribución al momento magnético por los núcleos generalmente es un factor que ha sido ya medido con gran precisión para los diferentes isótopos y para nuestro estudio es siempre constante. Por lo que en adelante cuando nos refiramos a momento magnético nos referiremos únicamente al producido por los electrones desapareados.

Entre los átomos que tienen momento magnético grande se encuentra el manganeso (Mn) con número atómico 25, éste se encuentra como elemento libre en la naturaleza a menudo en combinación con otros metales como el hierro. El manganeso es un metal de transición blanco grisáceo, duro y quebradizo, difícil de fundir, pero se oxida fácilmente a diferencia del fosfato de manganeso que se usa como tratamiento para la prevención de la corrosión y oxidación del acero^{††}. El momento magnético de un átomo de manganeso es de $5\mu_B$ ya que su configuración electrónica es $[\text{Ar}]3d^54s^2$. Esta configuración

** Fowler, Michael (1997). "Historical Beginnings of Theories of Electricity and Magnetism". Retrieved 2008-04-02.

†† Holleman, Arnold F.; Wiberg, Egon; Wiberg, Nils; (1985). "Mangan" (in German). *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (91–100 ed.). Walter de Gruyter. pp. 1110–1117. ISBN 3-11-007511-3.

es la que maximiza el valor del espín total de acuerdo a la regla de Hund. Como un ejemplo de la variabilidad del momento magnético del Mn en configuraciones moleculares podemos mencionar que hay sistemas que dan como resultado momentos magnéticos que llegan a ser considerados como gigantes, entre los rangos de $4\mu_B$ para MnN hasta $22\mu_B$ en Mn_5N ^[6].

Pasivación

La pasivación es la formación de una película relativamente inerte, sobre la superficie de un material, en este caso un metal, que lo enmascara en contra de la acción de agentes externos de tal manera que la reacción química o electroquímica se ve reducida o impedida. El agente que usaremos en este trabajo es un tiolato cuya fórmula química es SCH_3 . En química orgánica un tiol es un compuesto organosulfuroso que contiene carbón unido a azufres; cuando se le unen 3 hidrógenos se le llama metanotiolato.

En estados cargados de cúmulos de oro con tiolatos $Au_{25}(SCH_3)_{18}$ Takeshi Iwasa et al^[7] encontraron momentos magnéticos hasta de $4\mu_B$ con carga de -2, con una energía total de 306,681.01 eV y un “gap” HL de 0.54 eV. En estado neutro el momento magnético es de $2\mu_B$ con una energía total de 306,680.96 eV y con un “gap” HL de 0.40.

Modelo esférico “Jellium”

El modelo esférico “Jellium” nos da una aproximación de la nube electrónica, que para el caso de los cúmulos es una distribución espacial de los iones, que se reemplaza por una distribución positiva de cargas cuando está confinada a un volumen esférico. La validez de esta idea para cúmulos metálicos está sustentada en información de experimentos en sus propiedades ópticas, demostrando que el espectro de absorción está dominado por los remanentes de plasma excitado, aún en pequeños cúmulos. Los grados de libertad del modelo están en los electrones de valencia, que pueden ser tratados por técnicas de N cuerpos con el Hamiltoniano. El modelo “Jellium” para cúmulos es similar a un átomo artificial cuya carga nuclear se ha expandido hasta lo largo de la escala de los electrones de valencia.

Para que este modelo funcione se deben satisfacer algunas condiciones. Primero los electrones de valencia deben estar fuertemente deslocalizados, por lo tanto en los metales deben ser buenos conductores y la nube iónica debe ser sensible a pequeñas perturbaciones de los electrones de valencia que determinan la estructura.

Algunas Aplicaciones

Los cúmulos de oro en nanosistemas atraen mucho interés por sus posibles aplicaciones a la electrónica, óptica y equipos de diagnóstico médico^{[1][4]}. En particular cúmulos pequeños de oro sirven como contactos para circuitos moleculares electrónicos.

Los cúmulos de oro con metales de transición en el centro a geometría variable, se pueden usar para sintetizar nuevos nanomateriales con momento magnético ajustable^[8]. Cúmulos de vanadio y oro, pueden retener a un gran número de moléculas de oxígeno sobre el oro mejorando la catálisis para oxidación de CO^[9]. En nanotecnología los oros con manganeso han mejorado dramáticamente los nanotubos sobre las propiedades de la energía anisotrópica magnetocristalina^[10].

Aspectos teóricos

1.1 Donde convergen la química y la física

La química cuántica aplica la mecánica cuántica a problemas de química, siendo evidente la influencia de esta en todas las ramas de la química. Los físico-químicos, usan la mecánica cuántica con ayuda de la mecánica estadística para calcular propiedades termodinámicas (como entropía y capacidad calorífica) de los gases o para interpretar el espectro molecular, permitiendo la determinación experimental de las propiedades estereoquímicas, como por ejemplo, longitudes y ángulos de enlace, etc.

Los cúmulos atómicos son pequeños grupos multiatómicos que permanecen unidos por algún tipo de interacción. Cualquier grupo que contenga entre 2 y 3×10^7 átomos es considerado un cúmulo^[11]. Los cúmulos tienen propiedades muy específicas, entre ellos los enlaces, diferentes a los materiales constituidos por moléculas. También existe el término nanocúmulo considerado entre 2 y 1×10^4 átomos^[4], en esta tesis usaremos el término cúmulo aplicado a este subconjunto. El sistema cuántico que vamos a modelar está formado por cúmulos de oro con manganeso en su interior, desnudos y pasivados con tiolatos en varias geometrías, esto significa que debemos aplicar la mecánica de Schrödinger, a los átomos que conforman estos cúmulos.

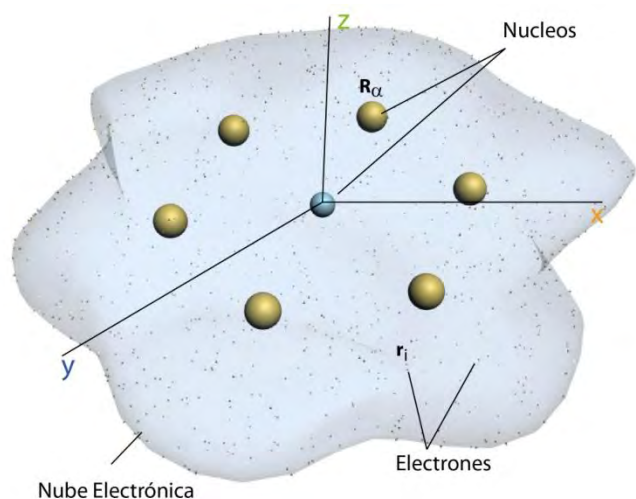


Figura 2.1 Cúmulo representativo de N átomos donde las posiciones de los núcleos están representados por R y la de los electrones por r .

Como sabemos el Hamiltoniano es el operador correspondiente a la energía total, es decir, energía cinética más potencial. Representamos a todos los electrones del cúmulo con r_i y la letra n y a todos los núcleos del cúmulo con R_α y la letra N , así el Hamiltoniano de un cúmulo con N número de átomos (en unidades atómicas) es:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{-Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=\alpha+1}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \quad (1.1)$$

Los términos $\sum_{i=1}^n -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2$ representan las energías cinéticas de los electrones y de los núcleos respectivamente, mientras que el resto de términos son: las energías potenciales de las interacciones entre el núcleo y los electrones; interacciones de electrones - electrones y finalmente interacciones núcleos – núcleos respectivamente. Por ahora no se están tomando en cuenta otras variables como: la dependencia del espín (fuerzas magnéticas) y los términos relativistas.

El primer acercamiento a la mecánica cuántica será postular los principios básicos y posteriormente utilizarlos para explicar los resultados experimentales, tales como los niveles de la energía de los átomos. Para describir el estado del sistema postulamos la existencia de una función de las coordenadas y tiempo para las partículas, llamada función de onda o función de estado $\Psi^{[12]}$.

La función de onda que describe nuestro sistema deberá satisfacer en general la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N, t) \quad (1.2)$$

La función de onda contiene toda la información del sistema que estamos describiendo. Definamos también a

$$|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi \quad (1.3)$$

como la densidad de probabilidad de la distribución en una configuración 3N - dimensional, donde obtenemos la probabilidad de encontrar el sistema de las N partículas en cierta región R del espacio al tiempo t. Si integramos esta densidad de probabilidad en todo el espacio, es decir, integramos de $-\infty$ a $+\infty$ deberemos obtener que:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \Psi dr = 1 \quad (1.4)$$

Lo que significa que la probabilidad de encontrar las partículas en toda la región del espacio es del 100% y decimos que la función de onda está normalizada. Muchas de las aplicaciones de la mecánica cuántica a la química solo requieren resolver la Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo; debemos considerar que basta hacerlo para una partícula y en una dimensión (x) y este resultado se podrá aplicar a cualquier número de partículas de cualquier dimensión bajo ciertas restricciones. Consideremos que

la ecuación de onda la podemos separar como un producto de funciones de una sola variable, de la siguiente manera:

$$\Psi(x, t) = \psi(x)\varphi(t). \quad (1.6)$$

También vamos a suponer que el potencial es conservativo, es decir, que no depende del tiempo; de esta manera la ecuación de Schrödinger con el Hamiltoniano correspondiente $\hat{H} = -\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$ en unidades atómicas, la podemos escribir como:

$$-\frac{1}{2}\frac{\partial^2\psi(x)\varphi(t)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x)\varphi(t) = i\frac{\partial\psi(x)\varphi(t)}{\partial t} \quad (1.7)$$

Desarrollando las diferenciales, cancelando términos y dividiendo por $\Psi(x)\varphi(t)$ en ambos lados de la ecuación tenemos

$$-\frac{1}{2\psi(x)}\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2} + V(x) = \frac{i}{\varphi(t)}\frac{\partial\varphi(t)}{\partial t}$$

Llegamos a una igualdad donde del lado izquierdo solo depende de x y el lado derecho solo depende de t , lo que significa que ambas ecuaciones deben de ser igual a una constante que llamaremos E y postulamos que es la energía. La ecuación de la izquierda, que es la que nos interesa, la multiplicamos por $\psi(x)$, quedando entonces:

$$-\frac{1}{2}\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

Si generalizamos este resultado a N núcleos y n electrones, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo queda:

$$\hat{H} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) \quad (1.8)$$

1.2 El modelo de Born-Oppenheimer

Born y Oppenheimer demostraron en 1927, que una buena aproximación para describir un sistema molecular es suponer que el núcleo en una molécula permanece estacionario con respecto a los electrones. Esto significa que aunque los núcleos podrían moverse o vibrar, estos se mueven con toda la nube electrónica como si fueran resortes acoplados. Entre otras cosas Born y Oppenheimer consideraron que esto lo podían justificar ya que el electrón es aproximadamente 1500 veces menos masivo que el protón y que el neutrón, haciéndolo unas 3000 veces menos masivo, lo cual implica que las fuerzas entre núcleos pueden ser calculadas como gradientes de las energías electrónicas y las

repulsiones electrostáticas entre los mismos núcleos. Ahora la función de onda Ψ en (1.8) depende de las coordenadas de los electrones ($\mathbf{r} = \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n$) y los núcleos ($\mathbf{R} = \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N$) de acuerdo a la aproximación Born-Oppenheimer (BO), la función de onda la podemos escribir como:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})\phi(\mathbf{R}) \quad (1.9)$$

Donde $\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ es llamada la función de onda electrónica y depende solamente de los estados cuánticos de los electrones. Esta función depende paraméricamente de las coordenadas de los núcleos y es independiente de los estados cuánticos nucleares.

Con lo anterior, podemos reescribir el operador Hamiltoniano \hat{H} en (1.1) como un operador \hat{H}_e de los electrones que representa el observable de la suma de la energía cinética de los electrones más la energía de atracción de cada electrón (n) con los núcleos (N) más la energía de repulsión entre los electrones, más la energía potencial entre núcleos^{††}, y el operador de energía cinética de los núcleos $\hat{T}_R = -\sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2$, de la ecuación 1.1 tenemos:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{T}_R,$$

donde

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{-Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=\alpha+1}^N \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} \quad (1.10)$$

El operador \hat{H}_e satisface la siguiente ecuación de Schrödinger para la función de onda electrónica

$$\hat{H}_e \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = E(\mathbf{R})\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \quad (1.11)$$

Donde las coordenadas del núcleo R están fijas y $E(\mathbf{R})$ es la energía de los N electrones, moviéndose en el campo de los núcleos fijos, más la repulsión mutua de los núcleos fijos. $E(\mathbf{R})$ se refiere a la energía molecular en la aproximación de los núcleos fijos. El operador \hat{H}_e es llamado normalmente operador electrónico y es precisamente el operador Hamiltoniano que plantea la aproximación BO, en esta aproximación nos quedamos con los términos que envuelven solamente los electrones y paraméricamente a los núcleos. En adelante solo nos referiremos como \hat{H} al operador \hat{H}_e de la aproximación BO.

^{††} En algunos libros este término es excluido del Hamiltoniano \hat{H}_e , pero por razones de completos lo incluiremos ya que solo representa una constante adicional debido a que los núcleos se consideran fijos.

La función $\phi(\mathbf{R})$ en (1.9) es llamada función de onda nuclear, la separación en (1.9) nos permite escribir la ecuación de Schrödinger de la siguiente manera

$$[\hat{T}_R \psi_R(\mathbf{r}) + \hat{H}_e \psi_R(\mathbf{r})] \phi(\mathbf{R}) = \varepsilon \psi_R(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{R}) \quad (1.12)$$

Donde ε es una aproximación a el eigenvalor de la energía E . Usando la ecuación anterior y dividiendo por $\psi_R(\mathbf{r})$ obtenemos

$$[\hat{T}_R + E(R)] \phi(\mathbf{R}) = \varepsilon \phi(\mathbf{R}) \quad (1.13)$$

Esta ecuación implica que podemos describir los movimientos de los núcleos usando un Hamiltoniano efectivo, en el que la energía potencial está dada por los electrones en una aproximación de núcleos fija.

1.3 Principio de Pauli (antisimetría) y espín.

Ahora que tenemos una ecuación que relaciona las energías con las funciones de onda, siendo las energías los eigenvalores de los n electrones en la molécula, vamos a ver algunas de las propiedades de las soluciones de esta ecuación tomando en cuenta que los electrones son partículas indistinguibles. Partamos de que la densidad de probabilidad debe permanecer invariante ante el intercambio de cualquier pareja de electrones:

$$|\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2 \dots \vec{x}_N)|^2 = |\Psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1 \dots \vec{x}_N)|^2 \quad (1.14)$$

En otras palabras si \hat{P} es el operador de permutación:

$$\hat{P}|\Psi|^2 = |\Psi|^2 \quad (1.15)$$

Entonces para la función de onda tenemos:

$$\hat{P}\Psi = \pm\Psi \quad (1.16)$$

Para los electrones sabemos que el signo a escoger es el negativo de tal manera que para una permutación arbitraria p :

$$\hat{P}\Psi = (-1)^p\Psi \quad (1.17)$$

En resumen, una función de onda de muchos electrones debe ser **antisimétrica** con respecto al intercambio de coordenadas de cualesquiera dos electrones; este es el enunciado del principio de Pauli y es esencial para el cálculo de las estructuras moleculares.

Para explicar la estructura fina del espectro atómico Uhlenbeck y Goudsmit propusieron en 1925 que el electrón tenía un momento angular intrínseco adicional del momento angular orbital en el movimiento del núcleo. A este momento angular intrínseco adicional se le llama espín y clásicamente no existe, así como tampoco tiene realidad física que provenga del hecho que el electrón este girando sobre su propio eje. En 1928 Dirac, desarrolló la mecánica cuántica relativista del electrón y el espín se introduce con mucha naturalidad.

Análogamente a los operadores de momento angular orbital $\hat{L}^2, \hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ consideremos a los operadores de espín de momento angular $\hat{S}^2, \hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$ que son postulados a que sean lineales y hermitianos. \hat{S}^2 es el operador del cuadrado de la magnitud del spin total del momento angular de la partícula y junto con sus componentes x,y, y z tenemos

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 \quad (1.18)$$

Postulamos que estos operadores obedecen las reglas de conmutación de los operadores de momento angular orbital, por lo tanto para los operadores de espín tenemos

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hat{S}_z, \quad [\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hat{S}_x, \quad [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hat{S}_y \quad (1.19)$$

De (1.18), (1.19) y del desarrollo del momento angular orbital^{§§} se deduce que para los eigenvalores del operador \hat{S}^2 son:

$$s(s+1)\hbar^2, \quad s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \quad (1.20)$$

Y los eigenvalores de \hat{S}_z son

$$m_s\hbar^2, \quad m_s = -s, -s+1, \dots, s-1, s \quad (1.21)$$

Al número cuántico s se le llama espín de la partícula y experimentalmente se ha demostrado que todos electrones, protones y neutrones tienen un valor $s = \frac{1}{2}$, los piones $s = 0$, fotones $s = 1$, etc.

^{§§} Ira N. Levine, Quantum Chemistry, pp 116-119, ec. 5.111, 5.112, 5.145 y 5.146.

Ahora consideremos dos funciones $\alpha(s)$ y $\beta(s)$ que representan las dos posibles direcciones del electrón las propiedades serían:

$$\hat{S}^2 \alpha(s) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \alpha(s) \quad (1.22)$$

$$\hat{S}_z \alpha(s) = \frac{1}{2} \alpha(s) \quad (1.23)$$

$$\hat{S}^2 \beta(s) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \beta(s) \quad (1.24)$$

$$\hat{S}_z \beta(s) = -\frac{1}{2} \beta(s) \quad (1.25)$$

Si hacemos $s = \pm \frac{1}{2}$ obtenemos lo siguiente:

$$\alpha(s) = \begin{cases} 1 \text{ para } s = \frac{1}{2} \\ 0 \text{ para } s = -\frac{1}{2} \end{cases}; \beta(s) = \begin{cases} 0 \text{ para } s = \frac{1}{2} \\ 1 \text{ para } s = -\frac{1}{2} \end{cases} \quad (1.26)$$

Otra forma de representar al operador de espín es usar las matrices de Pauli en forma matricial de la siguiente manera:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.27)$$

Y su relación con el operador de spin sería la siguiente:

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2} \sigma_x \quad \hat{S}_y = \frac{1}{2} \sigma_y \quad \hat{S}_z = \frac{1}{2} \sigma_z \quad (1.28)$$

Así por ejemplo de 1.23

$$\hat{S}_z \alpha(s) = \hat{S}_z \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \alpha(s) \quad (1.29)$$

de la misma manera se pueden verificar 1.22, 1.24 y 1.25. Con estos orbitales podemos definir los denominados espín-orbitales como un producto de la función espacial por la spinorial.

$$\varphi_k(\vec{x}) = \varphi_i(\vec{r}) \times \begin{cases} \alpha(s) \\ \beta(s) \end{cases} \quad (1.30)$$

1.4 El modelo orbital

Vamos a suponer que la ecuación de Schrödinger es separable en ecuaciones de Schrödinger de un solo electrón de la forma^[13]

$$\hat{h}\phi_i = \epsilon \phi_i$$

La cual forma una base ya que \hat{h} tiene las propiedades de hermiticidad; entonces cualquier función $f(\vec{r})$ puede ser descrita como:

$$f(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \phi_i(\vec{r}) \quad (1.31)$$

Consideramos que ϕ_i son eigenfunciones de un operador hermitiano y forman un conjunto completo con condiciones a la frontera como una ecuación algebraica ordinaria, que es una combinación lineal de funciones con coeficientes numéricos. Estos espín-orbitales nos sirven para escribir una expresión similar a la 1.31 para $\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$ y fijando una de las coordenadas $\vec{x}_2 = \vec{a}$

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{a}) = \sum_{i=1}^{\infty} c(\vec{a}) \phi_i(\vec{x}_1) \quad (1.32)$$

Los coeficientes pueden ser expandidos a su vez en términos de los espín-orbitales

$$c_i(\vec{x}_2) = \sum_{i=1}^{\infty} b_i^k(\vec{a}) \phi_i(\vec{x}_2) \quad (1.33)$$

Esas dos expresiones pueden combinarse y expandirse para \vec{x}_n

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2 \dots \vec{x}_n) = \sum_{i_1, i_2, \dots, i_n=1}^{\infty} c_{i_1, i_2, \dots, i_n} \phi_{i_1}(\vec{x}_1) \phi_{i_2}(\vec{x}_2) \dots \phi_{i_n}(\vec{x}_n) \quad (1.34)$$

Esta técnica de expansión ya que concentra la dependencia espacial de Ψ en los espín-orbitales ϕ_i nos lleva a poder reemplazar una ecuación diferencial parcial por un sistema de ecuaciones algebraicas para un conjunto de números c_i . Sin embargo en esta expansión no se está tomando en cuenta el principio de Pauli de antisimetría.

Ya que la función de onda de los electrones debe ser antisimétrica ante el intercambio de cualesquiera dos electrones:

$$\begin{aligned}
\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2 \dots \vec{x}_n) &= \sum_{i_1, i_2, \dots, i_n=1}^{\infty} c_{i_1, i_2, \dots, i_n} \varphi_{i_1}(\vec{x}_1) \varphi_{i_2}(\vec{x}_2) \dots \varphi_{i_n}(\vec{x}_n) \\
&= - \sum_{i_1, i_2, \dots, i_n=1}^{\infty} c_{i_2, i_1, \dots, i_n} \varphi_{i_1}(\vec{x}_1) \varphi_{i_2}(\vec{x}_2) \dots \varphi_{i_n}(\vec{x}_n) \\
&= -\Psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1 \dots \vec{x}_n)
\end{aligned} \tag{1.35}$$

Ya que los espín-orbitales no cambian el signo, deben de ser los coeficientes los que cumplan la permutación antisimétrica $\hat{P}c_{i_1, i_2, \dots, i_n} = (-1)^p c_{j_1, j_2, \dots, j_n}$. De esta manera podemos reescribir la función de onda (1.30) en una forma menos redundante que cumpla con (1.27) con los coeficientes C_k .

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2 \dots \vec{x}_n) = \sum_{k=1}^{\infty} C_k \Phi_k(\vec{x}_1, \vec{x}_2 \dots \vec{x}_n) \tag{1.36}$$

con Φ_k siendo el determinante compuesto por los orbitales φ_{i_k} :

$$\Phi_k(\vec{x}_1, \vec{x}_2 \dots \vec{x}_n) = \begin{vmatrix} \varphi_{i_1}(\vec{x}_1) & \varphi_{i_1}(\vec{x}_2) & \dots & \varphi_{i_1}(\vec{x}_n) \\ \varphi_{i_2}(\vec{x}_1) & \varphi_{i_2}(\vec{x}_2) & \dots & \varphi_{i_2}(\vec{x}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_{i_{n-1}}(\vec{x}_1) & \varphi_{i_{n-1}}(\vec{x}_2) & \dots & \varphi_{i_{n-1}}(\vec{x}_n) \\ \varphi_{i_n}(\vec{x}_1) & \varphi_{i_n}(\vec{x}_2) & \dots & \varphi_{i_n}(\vec{x}_n) \end{vmatrix} \tag{1.37}$$

aquí k representa el número de determinantes de orden n , i_n los orbitales del determinante y φ_i los espín-orbitales. Si expandemos el determinante podremos ver la antisimetría de los productos orbitales. Estas funciones de onda de muchos electrones $\Phi_k(\vec{x}_1, \vec{x}_2 \dots \vec{x}_n)$ se les llama **determinantes de Slater**, y si queremos el determinante para una cierta orbita-spin n podemos generalizar como:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2 \dots \vec{x}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_1(\vec{x}_2) & \dots & \chi_1(\vec{x}_n) \\ \chi_2(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_2) & \dots & \chi_2(\vec{x}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_{n-1}(\vec{x}_1) & \chi_{n-1}(\vec{x}_2) & \dots & \chi_{n-1}(\vec{x}_n) \\ \chi_n(\vec{x}_1) & \chi_n(\vec{x}_2) & \dots & \chi_n(\vec{x}_n) \end{vmatrix} \tag{1.38}$$

donde el factor $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ normaliza la función del conjunto ortonormal de las orbitas-spin χ_i . El número y construcción de estos determinantes define el modelo de la estructura molecular electrónica.

Por ejemplo para el caso de dos partículas 2×2 el determinante es simplemente:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_1(\vec{x}_2) \\ \chi_2(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(\vec{x}_1)\chi_2(\vec{x}_2) - \chi_1(\vec{x}_2)\chi_2(\vec{x}_1)] \tag{1.39}$$

La cual la integral de normalización (1.4) considerando $(2!)^2$ términos es:

$$\int_{\mathbf{R}} \Psi^* \Psi d\mathbf{r} = \frac{1}{2} \int_{\mathbf{R}} d\mathbf{r}_1 \int_{\mathbf{R}} d\mathbf{r}_2 [\chi_1^*(\vec{x}_1) \chi_2^*(\vec{x}_2) - \chi_1^*(\vec{x}_2) \chi_2^*(\vec{x}_1)] \times [\chi_1(\vec{x}_1) \chi_2(\vec{x}_2) - \chi_1(\vec{x}_2) \chi_2(\vec{x}_1)] \quad (1.40)$$

Así sucesivamente podemos encontrar el determinante y la integral de normalización para n partículas.

1.5 Método Hartree-Fock

Este método se aplica a estructuras poliatómicas con un solo determinante, llamado determinante de Slater, donde este determinante está caracterizado principalmente por los espín-orbitales, estos orbitales son determinados a su vez de una forma autoconsistente por la ecuación de Hartree-Fock.

En este método la expansión en (1.36) es remplazada por un solo término, es decir, un solo determinante y todo se basa en obtener los mejores orbitales para este determinante, los cuales encontramos con el método variacional. Tanto las ventajas computacionales como las ventajas en las interpretaciones físicas son enormes.

1.5.1 El método variacional en mecánica cuántica.

El método variacional se basa en el teorema variacional que aplicado a la mecánica cuántica dice: dado un sistema cuyo operador Hamiltoniano es \hat{H} independiente del tiempo y su eigenvalor de energía más baja es E_0 y si ψ es una función de onda bien comportada, normalizada y que satisface las condiciones a la frontera, entonces

$$\int \psi^* \hat{H} \psi d\mathbf{r} \geq E_0 \quad (1.41)$$

El teorema variacional nos permite calcular la cota superior de la energía del estado base del sistema. Para demostrar este teorema se debe expandir la función de onda ψ en un conjunto ortonormal de eigenfunciones del Hamiltoniano, con las eigenfunciones ϕ_k normalizadas del estado estacionario

$$\psi = \sum_k a_k \phi_k \quad (1.42)$$

donde

$$\hat{H}\phi_k = E_k\phi_k \quad (1.43)$$

La expansión (1.42) requiere que ψ tenga las mismas condiciones a la frontera que las ϕ_k . Sustituyendo (1.42) en (1.41)

$$\int \psi^* \hat{H} \psi dr = \int \sum_k a_k^* \phi_k^* \hat{H} \sum_j a_j \phi_j dr = \int \sum_k a_k^* \phi_k^* \sum_j a_j \hat{H} \phi_j dr \quad (1.44)$$

Sustituyendo (1.43) en la anterior y suponiendo la validez de intercambio entre la integral y las sumas infinitas tenemos:

$$\begin{aligned} \int \sum_k a_k^* \phi_k^* \sum_j a_j E_j \phi_j dr &= \sum_k \sum_j a_k^* a_j E_j \int \phi_k^* \phi_j dr \\ &= \sum_k \sum_j a_k^* a_j E_j \delta_{kj} = \sum_k a_k^* a_k E_k = \sum_k |a_k|^2 E_k \end{aligned} \quad (1.45)$$

Como E_0 es el eigenvalor de la energía más baja del Hamiltoniano, tenemos que $E_k \geq E_0$ y como $|a_k|^2$ es positiva por lo tanto

$$\int \psi^* \hat{H} \psi dr = \sum_k |a_k|^2 E_k \geq \sum_k |a_k|^2 E_0 = E_0 \sum_k |a_k|^2 \quad (1.46)$$

Usamos que $\sum_k |a_k|^2 = 1$ y llegamos finalmente a que

$$\int \psi^* \hat{H} \psi dr \geq E_0$$

que es el teorema variacional. Si ψ no estuviera normalizada la multiplicamos por una constante de normalización N que esta determinada por $\int (N\psi)^* N\psi dr = |N|^2 \int \psi^* \psi dr = 1 \Rightarrow |N|^2 = 1 / \int \psi^* \psi dr$, aplicamos el teorema variacional y nos queda:

$$|N|^2 \int \psi^* \hat{H} \psi dr \geq E_0 \quad (1.47)$$

entonces

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi dr}{\int \psi^* \psi dr} \geq E_0 \quad (1.48)$$

Esto significa que cualquier función de n coordenadas electrónicas el valor medio del operador Hamiltoniano es siempre mayor que la menor energía o la energía del estado base de la ecuación de Schrödinger asociada a la molécula. Este resultado puede ser la base general de un método muy poderoso para encontrar aproximaciones a la solución de la ecuación de Schrödinger dado un Hamiltoniano. Cada observable tiene un operador cuya propiedad puede ser calculada integrando la función de onda sobre el operador. Si E en **(1.48)** está siempre sobre la energía buscada y minimizamos E con respecto a la función de onda, podemos encontrar la solución o al menos un valor de la energía en el estado base. La minimización se lleva a cabo con la restricción de que las orbitas permanezcan ortonormales, esta minimización se puede efectuar por medio de los multiplicadores indeterminados de Lagrange.

Con este método podemos obtener, en su configuración canónica, la ecuación de Hartree – Fock (HF) en forma diferencial simplemente desarrollando **(1.48)** en sus partes, esto nos será muy útil posteriormente para desarrollar la matriz SCF (Self Consistent Field). Esta ecuación toma la forma:

$$\hat{h}^F \chi_i = \epsilon_i \chi_i \quad (1.49)$$

Donde \hat{h}^F es el operador Hartree - Fock que es fuertemente acoplado, altamente no lineal, con pseudo - Eigenvalores y es una ecuación diferencial parcial en tres dimensiones, que determina los orbitales de los puntos estacionarios de la funcional de la energía Hartree - Fock, por lo que hace que sea **imposible resolverla de manera analítica o por métodos numéricos** para el más simple de los cúmulos. Lo cual nos lleva a plantear métodos de aproximaciones para resolverla.

1.6 Ecuaciones de Roothaan.

La ecuación HF (1.49) nos da las técnicas y conceptos para la química cuántica cuyas soluciones nos da los orbitales óptimos para la función de onda de un determinante, de estas soluciones buscaremos aproximaciones. Esta ecuación tiene la auto consistencia de los n orbitales moleculares.

El campo autoconsistente (SCF – Self Consistent Field) consiste en arrancar con una solución inicial “guess” de la solución para iniciar la ecuación HF lo cual genera un nuevo sistema de eigenvalores los cuales son sustituidos de nuevo en la ecuación; como estas ecuaciones vienen de un principio variacional garantiza que después de un cierto número de ciclos la igualdad se cumple lo que significa que habremos encontrado la función de onda del estado base, que es la solución buscada.

Las ventajas de usar los orbitales atómicos para expandir los orbitales moleculares, es decir, expresar la función desconocida como una combinación lineal de un conjunto de funciones conocidas **(1.31)**, es que matemáticamente, la aproximación se puede hacer arbitrariamente precisa; físicamente, la distribución de los electrones en la molécula no es muy diferente a la distribución de los orbitales en el átomo y certeramente se puede posicionar el comienzo de la expansión de los orbitales en la molécula; además, es más útil hacer las expansiones en funciones que se adaptan mejor a esas estructuras, la funciones conocidas pueden ser ondas planas por ejemplo.

Usando la aproximación de Hartree - Fock en la forma (1.49) podemos ver más claramente el efecto del operador diferencial en una expansión finita lineal de los orbitales moleculares en términos de las funciones conocidas,

$$\chi_i = \sum_{r=1}^m \varphi_r C_{ri} \quad (1.50)$$

Sustituyendo en (1.49)

$$\hat{h}^F \chi_i = \epsilon_i \sum_{r=1}^m \varphi_r C_{ri} \quad (1.51)$$

Los escalares C_{ri} son los coeficientes, los cuales debemos determinar por el método variacional. Podemos ver a la ecuación en forma matricial para χ y para φ de la siguiente manera:

$$\chi = (\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n) \quad (1.52)$$

Y para los orbitales moleculares,

$$\varphi = (\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n) \quad (1.53)$$

Para los coeficientes,

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1n} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{m-11} & C_{m-12} & \dots & C_{m-1n} \\ C_{m1} & C_{m2} & \dots & C_{mn} \end{bmatrix} \quad (1.54)$$

Podemos reescribir 1.46 como:

$$\chi = \varphi C, \quad (1.55)$$

Una vez que hemos obtenido estas matrices, la matriz de los coeficientes orbitales moleculares óptimos es la solución de:

$$h^F C = S C \epsilon \quad (1.56)$$

Con la definición

$$h^F = (h + J - K) \quad (1.57)$$

Donde las matrices J y K están definidas como

$$J_{rs} = \sum_{t,u=1}^m (C C^\dagger)_{tu} (\varphi_r, \varphi_s, \varphi_t, \varphi_u) \quad (1.58)$$

Y

$$K_{rs} = \sum_{t,u=1}^m (C C^\dagger)_{tu} (\varphi_r, \varphi_u, \varphi_t, \varphi_s) \quad (1.59)$$

Así como la integral de energía para un electrón,

$$h = \int \varphi^\dagger \hat{h} \varphi d\tau \quad (1.60)$$

La integral de repulsión del electrón

$$(\varphi_r, \varphi_s, \varphi_t, \varphi_u) = \int d\tau_1 \int d\tau_2 \varphi_r^*(\vec{x}_1) \varphi_s(\vec{x}_1) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \varphi_t^*(\vec{x}_2) \varphi_u(\vec{x}_2) \quad (1.61)$$

Y finalmente

$$S = \int \varphi^\dagger \varphi d\tau \quad (1.62)$$

Cuando la matriz ϵ es diagonal en (1.56), las órbitas moleculares resultantes son el conjunto canónico, en el que los elementos diagonales son las energías orbitales. La energía electrónica total es por lo tanto:

$$E = \frac{1}{2} [\text{tr} \mathbf{C}^\dagger \mathbf{h} \mathbf{C} + \text{tr} \mathbf{C}^\dagger \mathbf{h}^f \mathbf{C}] \quad (1.63)$$

que se desarrolla con el uso de (1.60) simplemente sumando las energías individuales de los electrones y haciendo una corrección en la energía de repulsión entre electrones. Las ecuaciones de Roothaan (1.56) nos permiten aplicar el método de autoconsistencia (SCF) de una forma muy eficiente.

1.7 DFT (Density Functional Theory)

DFT es una de las teorías más populares y exitosas que nos permiten aplicar la mecánica cuántica a la comprensión de la materia^[14]. Rutinariamente se aplica para cálculos de las energías de enlace de las moléculas en química y la estructura de bandas de sólidos en física. Actualmente se aplica a campos que se consideraban muy lejanos a la mecánica cuántica tales como la biología y la mineralogía. El fundamento de DFT está basado en dos teoremas demostrados por Hohenberg y Khon en 1964 que relacionan la densidad electrónica con el estado base del sistema.

La solución de la ecuación de Schrödinger $\hat{H}\Psi = E\Psi$ para estados base no degenerados y la aproximación Born – Oppenheimer, nos permiten obtener la función de onda electrónica con las posiciones fijas de los núcleos. Para describir este estado para N electrones podemos usar la distribución de densidad de electrones definida como:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \sum_{\sigma_1 = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \int |\psi(r, \sigma_1, r_2, \sigma_2, \dots, r_N, \sigma_N)|^2 d\tau_2 d\tau_3 \dots d\tau_N \quad (1.64)$$

Donde podemos ver que la integración de la función de onda se está llevando a cabo a través de r y su espín σ_1 y como habíamos visto en la sección (1.3) ψ es antisimétrica con respecto al cambio de las coordenadas de dos electrones y por lo tanto $|\psi|^2$ es simétrica. Debemos recordar que la distribución de densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ nos da el número de electrones por unidad de volumen y por lo tanto es positiva, y si integramos $\rho(\mathbf{r})$ sobre todo el espacio

$$N = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (1.65)$$

La densidad para la doble ocupación queda:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i n_i |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.66)$$

donde $n_i = 0, 1, 2$ representa las ocupaciones orbitales del determinante de Slater.

Los teoremas de Hohenberg-Kohn.

Una funcional es una función que toma su dominio en un conjunto de funciones; en este sentido este teorema está relacionado con una funcional y dice: dada una densidad de estados base $\rho_0(\mathbf{r})$ es posible, en principio, calcular los correspondientes estados base de la función de onda $\psi_0(r, \sigma_1, r_2, \sigma_2, \dots, r_N, \sigma_N)$. Esto significa que ψ_0 es una funcional de ρ_0 . Consecuentemente todos los observables del estado base son funcionales de ρ_0 también. Si ψ_0 puede ser calculada de ρ_0 y viceversa ambas funciones son equivalentes y contienen exactamente la misma información. En principio suena imposible que una función vectorial de una sola variable $\rho_0(\mathbf{r})$ sea equivalente a una función vectorial de $2N$ variables $\psi_0(r, \sigma_1, r_2, \sigma_2, \dots, r_N, \sigma_N)$. La información de $\rho_0(\mathbf{r})$ es información implícita, es decir que está adentro, lo que significa que es mucho más que una simple función arbitraria cualquiera. La función de onda ψ_0 del estado base no solo reproduce la densidad del estado base si no también minimiza la energía. Para cierta densidad de estados base $\rho_0(\mathbf{r})$ podemos reescribir la energía en notación de Dirac^{***} como:

$$E_{v,0} = \min_{\psi \rightarrow \rho_0} \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (1.67)$$

Donde $E_{v,0}$ representa la energía del estado base en un potencial $v(\mathbf{r})$, $\hat{T} = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2$ representa el operador de energía cinética (ver ec. 1.7) de los electrones, $\hat{U} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$ la energía potencial de electrón-electrón y $\hat{V} = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{-Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_i|}$ el potencial de interacción núcleo-electrones. Para una densidad arbitraria $\rho(\mathbf{r})$ definimos la funcional

$$E_v[\rho] = \min_{\psi \rightarrow \rho} \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (1.68)$$

Si ρ es una densidad diferente a la densidad del estado base ρ_0 en un potencial $v(\mathbf{r})$ entonces la ψ que produce esta ρ es diferente a la función de onda ψ_0 del estado base, de acuerdo al principio variacional el mínimo obtenido de $E_v[\rho]$ es igual a la energía del estado base $E_v[\rho_0] = E_{v,0}$. Por lo tanto la funcional es minimizada por la densidad del estado base ρ_0 y este valor es el mínimo de $E_{v,0}$.

La funcional de la energía total la podemos escribir como una suma de una funcional de la energía interna $F[\rho]$ independiente del potencial y un potencial de la densidad $V[\rho]$:

$$E_v[\rho] = \min_{\psi \rightarrow \rho} \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \int d^3r \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) = F[\rho] + V[\rho] \quad (1.69)$$

Donde $F[\rho] = \min_{\psi \rightarrow \rho} \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle$ y $V[\rho] = \int d^3r \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r})$. Estas ecuaciones (1.63 y 1.65) constituyen la demostración por búsqueda forzada del teorema de Hohenberg-Kohn. La demostración

*** Para consultar la notación de Dirac "David S. Saxon, Elementos de mecánica cuántica, EASO"

original de Hohenberg y Kohn fue asumir que ψ_0 no estaba determinada únicamente por ρ_0 y demostró que se llegaba a una contradicción del principio variacional.

El modelo molecular de Kohn-Sham.

La teoría de la funcional de la densidad se puede implementar de muchas maneras. La minimización de la funcional explícita de la energía discutida en el punto anterior no es normalmente la más eficiente. Una manera más eficiente en vez de trabajar solo con la densidad de las partículas usamos una especie de función de onda (para los orbitales de una sola partícula). Como consecuencia DFT aparece formalmente como una teoría de una sola partícula donde los efectos de muchos cuerpos se incluyen en un término que se le añade llamado funcional de intercambio de correlación. Para llegar a este término debemos descomponer a la funcional de la energía cinética de interacción de los electrones $T[\rho]$ en dos partes, una que represente la energía cinética de la densidad ρ de las partículas no interactuantes que le llamaremos $\hat{T}_s[\rho]$ y la otra la que representa el resto denotada como $\hat{T}_c[\rho]$ ⁺⁺⁺.

$$T[\rho] = T_s[\rho] + T_c[\rho] \quad (1.70)$$

$T_s[\rho]$ no es exactamente conocida como una funcional de ρ pero fácilmente se puede expresar en términos de orbitales de sistemas sin interacción de densidad ρ , como

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int d^3r \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.71)$$

Esto porque la energía cinética de las partículas que no tienen interacciones es la suma individual de cada una de ellas. Ya que $\psi_i(r)$ son funcionales de la densidad ρ , esta expresión para T_s es explícitamente una funcional de los orbitales pero implícitamente una funcional de la densidad $T_s[\rho] = T_s[\{\psi_i[\rho]\}]$ donde depende del conjunto completo de los orbitales ocupados ψ_i el cual cada uno es un funcional de ρ . El funcional exacto de la energía queda como:

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + V[\rho] = T_s[\{\psi_i[\rho]\}] + U_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + V[\rho] \quad (1.72)$$

Donde por definición E_{xc} contiene las diferencias $T - T_s$ y $U - U_H$. Esta definición muestra una parte significativa de la energía de correlación E_c ligada a la diferencia T_c entre las partículas sin

⁺⁺⁺ \hat{T}_s está definida como el valor de expectación del operador de la energía cinética que sale de los determinantes de Slater de la densidad ρ . La s significa en Inglés "single particle" partícula única y la C "Correlation" correlación.

interacción y las que interaccionan. Esta funcional $E_{xc}[\rho]$ es llamada energía de intercambio de correlación (xc) y es frecuentemente separada como

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (1.73)$$

donde E_x viene del principio de Pauli (energía de intercambio) y E_c de la correlación. La energía de intercambio se puede escribir explícitamente en términos de los orbitales de una sola partícula como:

$$E_x[\{\psi_i[\rho]\}] = -\frac{1}{2} \sum_{jk} \int d^3r \int d^3r' \frac{\psi_j^*(\mathbf{r})\psi_k^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r})\psi_k(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$$

Que es conocida como el término de Fock. De la ecuación (1.74) podemos obtener las ecuaciones de Kohn-Sham minimizando esta como

$$\begin{aligned} 0 = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} &= \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta U_H[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta V[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \\ &= \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.74)$$

Consideremos ahora un sistema de partículas no interactuantes moviéndose en un potencial $v_s(\mathbf{r})$. Con las condiciones de minimización tenemos

$$0 = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta V_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_s(\mathbf{r}) \quad (1.75)$$

Comparando esta con la (1.76) encontramos que ambas minimizaciones tienen la misma solución por lo tanto $v_s(\mathbf{r})$ es:

$$v_s(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (1.76)$$

En particular la ecuación de Schrödinger para este sistema auxiliar queda:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (1.77)$$

Nos lleva a orbitas que reproducen la densidad $\rho(\mathbf{r})$ del sistema original,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.78)$$

Donde f_i es la ocupación i-esima orbital, las ecuaciones (1.78) son las ecuaciones de Khon-Sham (KS).

Funcionales locales: LDA

Históricamente el más importante tipo de aproximación es la aproximación de densidad local (LDA). La energía de intercambio de correlación $E_{xc}[\rho]$ la podemos encontrar de los dos términos de la energía $E_{xc} = E_x + E_c$, el termino E_x lo encontramos de la energía de intercambio por unidad de volumen de un gas electrónico homogéneo^{[15][16]} que es:

$$e_x^{hom}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{4/3} \quad (1.79)$$

Así

$$E_x^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int d^3r \rho(\mathbf{r})^{4/3} \quad (1.80)$$

Sin embargo la energía de correlación E_c es más difícil de calcular ya que $e_c^{hom}(\rho)$ no se conoce con exactitud ya que es un problema de muchos cuerpos difícil de resolver. Las aproximaciones más precisas se resuelven con los cálculos Cuánticos de Monte Carlo (QMC) para gases electrónicos; los cuales ya vienen incluidos en casi todos los paquetes DFT actuales.

Formalmente LDA consiste en hacer

$$E_{xc}(\rho) \approx E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int d^3r e_{xc}^{hom}(\rho) \rho(\mathbf{r}) \quad (1.81)$$

donde $e_{xc}^{hom} = e_x^{hom} + e_c^{hom}$. El potencial correspondiente es:

$$v_{xc}^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) = \left. \frac{\partial e_{xc}^{hom}(\rho)}{\partial \rho} \right|_{\rho \rightarrow \rho(\mathbf{r})} \quad (1.82)$$

Funcionales semilocales: GGA-PW91

En los 80 en vez de usar expansiones sistemáticas de gradientes se comenzó a experimentar con funciones más generales de $\rho(\mathbf{r})$ y de $\nabla\rho(\mathbf{r})$ que no necesitaban proceder orden por orden de la función. Estas funcionales de la forma más general

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int d^3r f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) \quad (1.83)$$

Se le conocen como aproximaciones de los gradientes generalizados (GGA). Otra aproximación cualitativa basada en GGA fue presentada por Perdew-Wan^[17] posteriormente que consiste en introducir una densidad ρ_α y ρ_β

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int d^3r f(\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r}), \nabla\rho_\alpha(\mathbf{r}), \nabla\rho_\beta(\mathbf{r})) \quad (1.84)$$

Que en algunos casos ha demostrado mejor exactitud en ciertos materiales como los metales.

1.8 El principio Aufbau

El nombre viene del alemán y significa construcción, se usa básicamente para determinar la configuración electrónica de los orbitales moleculares (MO). Consideremos un caso especial, cuando un MO está ocupado y es remplazado por uno de los orbitales virtuales (VO)^{***}, pero primero veamos la expresión para la energía en sumatorias (de 1.65)

$$E = \frac{1}{2}tr\mathbf{GR} + tr\mathbf{h}^f\mathbf{R} = \sum_{i=1}^n \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \left(\langle \chi_i \chi_j | \frac{1}{r_{12}} | \chi_i \chi_j \rangle - \langle \chi_i \chi_j | \frac{1}{r_{12}} | \chi_j \chi_i \rangle \right) \quad (1.85)$$

Desarrollamos la energía en serie de potencias y obtenemos:

$$E \rightarrow E + \delta E + \delta^{(2)}E + \dots \quad (1.86)$$

^{***} Los orbitales virtuales aparecen por que el número elementos de la base es mayor que el número de electrones, los electrones ocupan los espacios de acuerdo al principio de Pauli (los estados más bajos) por lo tanto tendremos estados ocupados y estados desocupados en la matriz, estos estados desocupados se les llama orbitales virtuales.

La que nos interesa es la segunda variación $\delta^{(2)}$ ya que es el análogo de la segunda derivada, siendo la que nos induce la energía total por la variación de los coeficientes MO, la segunda variación de la energía queda:

$$\begin{aligned} \delta^{(2)}E &= \text{tr}(\delta^{(2)}\mathbf{R}\mathbf{h}^f) + \frac{1}{2}\text{tr}[\delta\mathbf{R}\mathbf{G}(\delta\mathbf{R})] - \sum_{i=1}^n (\text{tr}\mathbf{R}^i\mathbf{h}^f)(\text{tr}\delta^{(2)}\mathbf{R}^i) \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_{k=(m+1)}^m ((\epsilon_k - \epsilon_i)|\lambda_{ik}|^2) \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \sum_{l=1}^m \lambda_{ik}\lambda_{jl} \left(2 \langle \chi_i\chi_j | \frac{1}{r_{12}} | \chi_k\chi_l \rangle - \langle \chi_i\chi_j | \frac{1}{r_{12}} | \chi_l\chi_k \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle \chi_i\chi_l | \frac{1}{r_{12}} | \chi_j\chi_k \rangle \right) \end{aligned} \quad (1.87)$$

Al remplazar por un orbital virtual pasa de un estado excitado χ_i a uno χ_j , significa que...

$$\lambda_{ik} = 1 \text{ y } \lambda_{jl} = 0$$

con esto la ecuación (1.71) queda:

$$\delta^{(2)} = (\epsilon_k - \epsilon_i) - \left(\langle \chi_i\chi_j | \frac{1}{r_{12}} | \chi_i\chi_j \rangle - \langle \chi_i\chi_j | \frac{1}{r_{12}} | \chi_j\chi_i \rangle \right) \quad (1.88)$$

Si la segunda variación en la energía es positiva se garantiza un mínimo en la energía electrónica, y la diferencia $(\epsilon_k - \epsilon_i)$ debe ser positiva y

$$(\epsilon_k - \epsilon_i) \gg \left(\langle \chi_i\chi_j | \frac{1}{r_{12}} | \chi_i\chi_j \rangle - \langle \chi_i\chi_j | \frac{1}{r_{12}} | \chi_j\chi_i \rangle \right)$$

suficientemente grande para anular el término de repulsión. Como podemos ver, este mínimo solo puede ser garantizado si

$$\epsilon_k > \epsilon_i$$

para todas las ocupaciones de los MO (χ_i) y las VO (χ_j) **este es precisamente el principio Aufbau**; la energía más baja del determinante de un sistema de n electrones que se obtiene con las ocupaciones más bajas de las n soluciones de la ecuación de HF.

Desafortunadamente, este principio no puede ser

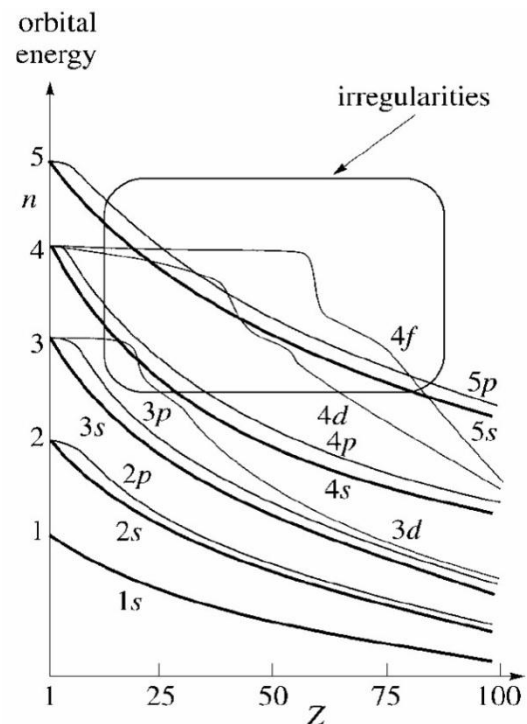


Figura 1.2 Este diagrama de las energías de los orbitales como una función de Z, junto con el principio Aufbau, permite escribir la configuración electrónica de los átomos que explican la física de las propiedades químicas.

aplicado a todas las configuraciones atómicas ya que tiene limitaciones teóricas en el modelo HF. Sin embargo muchos cálculos se pueden llevar a cabo tan solo con escoger cuidadosamente la simetría o la base en el proceso SCF.

1.9 Simetría Molecular (Teoría de grupos)

Cuando una molécula tiene uno o más elementos de simetría en su estructura geométrica se pueden usar para encontrar los estados de la configuración electrónica molecular. Se le llama una operación de simetría, cuando al rotar un cuerpo físicamente la posición inicial y final son indistinguibles. Un elemento de simetría es una entidad geométrica como un punto, una línea o un plano el cual se puede llevar a cabo una operación de simetría. Cuando tiene n-dobles de **ejes de simetría o rotación** se le denota por C_n donde n es el orden del eje y significa que es indistinguible en $360/n$ rotaciones. El segundo tipo de elemento de simetría es el **plano de simetría**, donde la reflexión de todo el núcleo de la molécula nos da una configuración indistinguible de la original y el símbolo es σ . La tercera es el elemento del **centro de simetría** que se denota por i el llamado icosaédrico. La molécula se mantiene indistinguible cuando se invierten todos los núcleos a través de este centro. El cuarto es el de n –dobles del **eje de simetría de rotación y reflexión** se denota por el símbolo S_n es por rotaciones de $360/n$ seguido de una reflexión. El quinto y último es el de la **identidad**, que se denota por E y esta es la simetría más sencilla por que no le hace cambios.

Con estos elementos de simetría, podemos definir conjuntos de operaciones de simetría llamados grupos puntuales. Los elementos de simetría forman un grupo, en el cual, al menos un punto permanece fijo bajo todas las operaciones del mismo. Algunas de las simetrías que usaremos aquí son los siguientes:

Grupo Puntual	Elementos de simetría	Descripción
C_s	$E \sigma_h$	Planares
D_{6h}	$E 2C_6 2C_3 C_2 3C_2' 3C_2'' i 3S_6 2S_6^3 \sigma_h 3\sigma_d 3\sigma_v$	Hexagonal
T_d	$E 8C_3 3C_2 6C_4 3C_2'$	Tetraedro
I_h	$E 12C_5 12C_5^2 20C_3 15C_2 i 12S_{10} 12S_{10}^3 20S_6 15\sigma$	Icosaédrico

Por otro lado el equilibrio molecular es alcanzado cuando el arreglo nuclear minimiza la energía, la energía electrónica molecular incluyendo la repulsión internuclear.

1.10 Análisis poblacional de Mulliken

Mulliken propuso un método para distribuir los electrones de una molécula de n electrones de población de la red n_r en unas funciones base χ_r que superpone poblaciones n_{r-s} para todos los posibles conjuntos de funciones base ^[12].

Para cada conjunto de funciones base χ_r cada orbital molecular queda representado por $\phi_i = \sum_s C_{si} \chi_s = C_{1i} \chi_1 + C_{2i} \chi_2 + \dots + C_{ri} \chi_r$. Si integramos sobre todo el espacio la densidad de probabilidad $|\phi_i|^2$ y por simplicidad asumimos que los escalares C son reales, las funciones base χ_s son reales también y normalizadas y las funciones de onda son normalizadas ϕ_i obtenemos,

$$1 = C_{1i}^2 + C_{2i}^2 + \dots + 2C_{1i} C_{2i} S_{12} + 2C_{1i} C_{3i} S_{13} + \dots \quad (1.89)$$

Donde las S son las integrales de superposición de las funciones base $S_{12} = \int \chi_1 \chi_2 d^3 r_1 d^3 r_2$ y las distribuciones las obtenemos de la siguiente manera: Un electrón en los MO ϕ_i contribuye C_{1i}^2 a la red poblacional en χ_1 , contribuye C_{2i}^2 a la red poblacional en χ_2 , etc y contribuye $2C_{1i} C_{2i} S_{12}$ a la superposición de la población entre χ_1 y χ_2 , etc. Se puede deducir que el número total de electrones n viene de sumar la aportación de la población de la red n_r y la superposición de las poblaciones entre dos estados base n_{r-s}

$$\begin{aligned} n &= \sum_r n_r + \sum_r \sum_{s>r} n_{r-s} = \sum_r \sum_i n_{r,i} + \sum_i \sum_r \sum_{s>r} n_{r-s,i} \\ &= \sum_r \sum_i n_i C_{ri}^2 + \sum_i \sum_r \sum_{s>r} n_i (2C_{ri} C_{si} S_{rs}) \end{aligned} \quad (1.90)$$

El análisis poblacional de Mulliken no solo se aplica a la carga, también se puede aplicar al espín del electrón.

Metodología

El programa ADF (Amsterdam Density Functional) se ha ido desarrollando a través de los años por un grupo de investigadores en química teórica de Ámsterdam y Calgary y es el que se utilizó para calcular la estabilidad de las estructuras y las energías de los cúmulos.

ADF suporta una gran cantidad de funcionales entre ellas

- LDA (Local Density Aproximation).
- GGA (Generalization Gradient Approximation).
 - o PW91 (Perdew - Wang 1991).
 - o BP86 (Beck - Perdew 1986).
 - o PBE (Perdew – Burke – Herzendorf).

Como habíamos visto, ninguna de estas funcionales es exacta con respecto a los datos experimentales, así que solo debemos tomar una y probar y como veremos más adelante, las diferencias entre una funcional u otra pueden no ser muy significativas.

Por otro lado, tenemos que escoger la base con la cual se pueden hacer los cálculos. En este caso ADF usa bases que son combinaciones de funciones de Slater (STOs) de los MO

$$f(\mathbf{r}) = \gamma_{lm}(\Omega)r^n e^{-\alpha r} \quad (2.22)$$

El centro de la función está en el núcleo y los γ_{lm} son los armónicos esféricos. Las diferentes bases están denominadas por una indicación de calidad que es:

- SZ: Simple Z.
- DZ: Doble Z.
- DZP Doble Z y una función de polarización.
- TZP: Triple Z y una función de polarización.
- TZ2P: Triple Z y dos funciones de polarización.
- QZ4P Cuádruple Z y 4 funciones de polarización con todos los electrones.

Aquí usamos principalmente TZ2P y un pseudopotencial de 19 electrones para los oros. Se dejaron los cálculos QZ4P (que son los que requieren mayor tiempo de cómputo debido a que usan las cuatro funciones y todos los electrones) para los resultados finales ya con las geometrías más estables.

Como el átomo de oro (Au) tiene un número atómico grande, los electrones de este están sujetos a efectos relativistas importantes. Estos efectos relativistas tienen dos maneras de ser tratados, una es con el formalismo de Pauli que tienen efectos de primer orden en $1/c^2$ y el otro, que usaremos aquí, es el ZORA (Zeroth Order Regular Approximation) que se obtiene de reescribir la expresión de energía y expandirla. Si nos quedamos con el término de orden cero en esta expansión

$$E_t = \frac{p^2 c^2}{2mc^2 + V} + V \quad (2.23)$$

Obtenemos que el Hamiltoniano ZORA es:

$$\begin{aligned} H_{ZORA} &= \sigma \cdot \mathbf{p} \frac{c^2}{2mc^2 + V} \sigma \cdot \mathbf{p} + V \\ &= \sum_i p_i \frac{c^2}{2mc^2 + V} p_i + \frac{mc^2}{(2mc^2 + V)^2} \sigma \cdot (\nabla V \times \mathbf{p}) + V \end{aligned} \quad (2.24)$$

Los scripts para compilar Mn@Au6 se encuentra en el apéndice II. Los comandos para compilar tales scripts en Linux son “qsub -q [NODO] [NOMBRE ARCHIVO]” o para ver los *jobs* “qstat -f”.

2.1 Optimización de cúmulos endohédricos

En esta tesis trataremos un tipo de nanoestructuras (es decir de moléculas con una estructura y geometría muy bien definidas) llamadas usualmente cúmulos endohédricos que se representan como Mn@Au_x. En estas estructuras el Mn (1 átomo de manganeso) se encuentra en el “centro” de la estructura molecular y estará rodeado por lo que va después del símbolo @, Au_x que representa a un número x de oros (estos, no necesariamente están en forma simétrica o son coplanares, pueden estar en cualquier espacio 3D, veremos más adelante que una de las estructuras a la cual convergió es coplanar y tiene una geometría hexagonal y otra cuboctaédrica para x=6 y 12 respectivamente.

Primeramente vamos a estudiar las posibles estructuras que puede adoptar el cúmulo endohédrico Mn@Au₆. Para esto comenzamos con una estructura que tenga algún tipo de simetría y de ciertas dimensiones de arranque, que pueden estimarse por ejemplo a partir del tamaño de enlace de oro en bulto o de los dímeros Au-Mn. La estructura elegida de arranque se optimiza asegurando que la energía de enlace sea negativa en cada paso. Si esto no ocurriera la nube electrónica (electrones) se dispersaría

fuera del cúmulo y no se podría mantener la estabilidad de este. El resultado de la optimización es una estructura cuyas fuerzas internucleares son todas cercanas a cero.

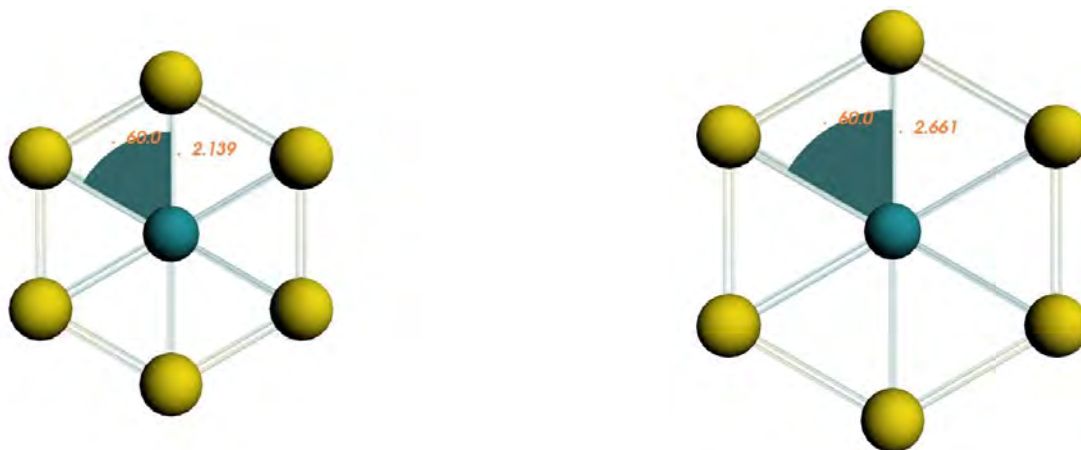


Figura 2.1 La imagen de la izquierda muestra el cúmulo Mn@Au₆ con una geometría de radio inicial de 2.14 Å y la de la derecha con un radio final de 2.66 Å es en este último, donde la geometría converge, en el que encontramos la mínima energía.

Cúmulos Mn@Au₆[SCH₃]_n (n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6)

3.1 Cúmulo Mn@Au₆ (Simetría D_{6h})

La primera simetría escogida para el cúmulo fue la hexagonal D_{6h}. Se realizó la optimización de geometría en 3 multiplicidades 2, 4 y 6 basada en cálculos DFT con el funcional GGA-PW91, base TZ2P, no restringidos para cada punto partiendo de un radio de 2.1 Å, el cual se expandió hasta 2.66 Å después de la relajación. Las coordenadas de la estructura final de multiplicidad 4 se muestran en la Tabla 3.1 junto con su número de electrones total y de valencia (el resto de electrones pertenecen al core) y su masa atómica

		X Y Z (Angstrom)			Número de electrones		At.Mass
					total	valencia	
1	Au	0	-2.6614	0	79	19	196.9666
2	Au	2.3049	-1.3307	0	79	19	196.9666
3	Au	2.3049	1.3307	0	79	19	196.9666
4	Au	0	2.6614	0	79	19	196.9666
5	Au	-2.3049	-1.3307	0	79	19	196.9666
6	Au	-2.3049	1.3307	0	79	19	196.9666
7	Mn	0	0	0	25	25	54.938

Tabla 3.1 Coordenadas finales del cúmulo Mn@Au₆ con simetría hexagonal, funcional GGA-PW91 con multiplicidad 4.

En la Tabla 3.2 se muestran los resultados desglosados para la energía en eV obtenidas después de optimizar esta misma estructura en tres diferentes multiplicidades de espín: 2, 4 y 6.

Spin 1/2 - Multiplicidad 2		
Bond Energy LDA	a.u.	-0.84437162
Bond Energy LDA	eV	-22.9765208
+ GGA-X	a.u.	-0.59466512
+ GGA-X	eV	-16.1816612
+ GGA-XC	a.u.	-0.72631094
+ GGA-XC	eV	-19.7639263

Spin 3/2 - Multiplicidad 4		
Bond Energy LDA	a.u.	-0.90740386
Bond Energy LDA	eV	-24.6917154
+ GGA-X	a.u.	-0.64309616
+ GGA-X	eV	-17.4995369
+ GGA-XC	a.u.	-0.77972241
+ GGA-XC	eV	-21.2173262

Spin 5/2 - Multiplicidad 6

Bond Energy LDA	a.u.	-0.88696651
Bond Energy LDA	eV	-24.1355867
+ GGA-X	a.u.	-0.6237066
+ GGA-X	eV	-16.9719201
+ GGA-XC	a.u.	-0.75913256
+ GGA-XC	eV	-20.657048

Tabla 3.2 Energías del cúmulo Mn@Au6 hexagonal con spines 1/2, 3/2 y 5/2.

Podemos observar que los últimos valores (los que están en negritas) corresponden a los valores finales ya con las correcciones XC (intracambio-correlación) necesarias. Como se puede apreciar de la Tabla 3.2, el estado base es el del **spin 3/2** y ese será nuestra estructura de referencia. Para obtener estos resultados siempre exigimos que los orbitales moleculares obtenidos fueran Aufbau (Cap. 1.11), y por lo tanto en las ocupaciones, no existan vacíos entre orbitales^{§§§} garantizando una buena representación para el posible estado base del cúmulo.

Ahora cómo podríamos saber realmente que es el estado base encontrado corresponde al de una estructura estable, en realidad no hay forma de saberlo por el momento; solo sabemos que hemos encontrado un punto crítico para la energía, que puede ser mínimo local o punto silla (estructura de transición). Para determinar la estabilidad tenemos que calcular la segunda derivada de la energía con respecto a los desplazamientos nucleares (Hessiano), que se encuentran por diferenciación numérica a partir de las primeras derivadas (gradientes) de la energía. Haciendo pequeñas variaciones en la geometría sobre todos los posibles desplazamientos independientes, obtenemos la matriz de constantes de fuerza que se expresa en coordenadas generalizadas como:

$$F_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \quad (2.25)$$

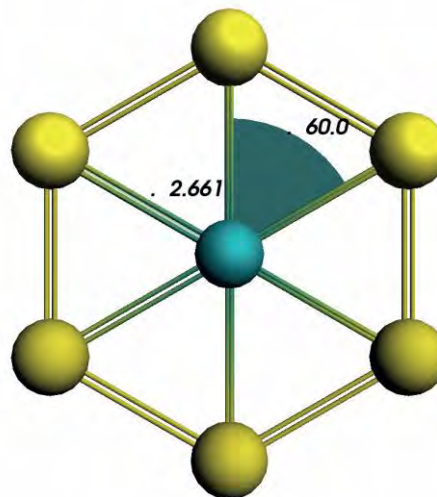


Figura 3.1 Estructura final de Mn@Au6 con simetría hexagonal, GGA-PW91, para el spin 3/2.

^{§§§} Ver Apéndice I para llenado de los orbitales moleculares.

Siendo q las coordenadas normales que pueden relacionarse con las cartesianas como:

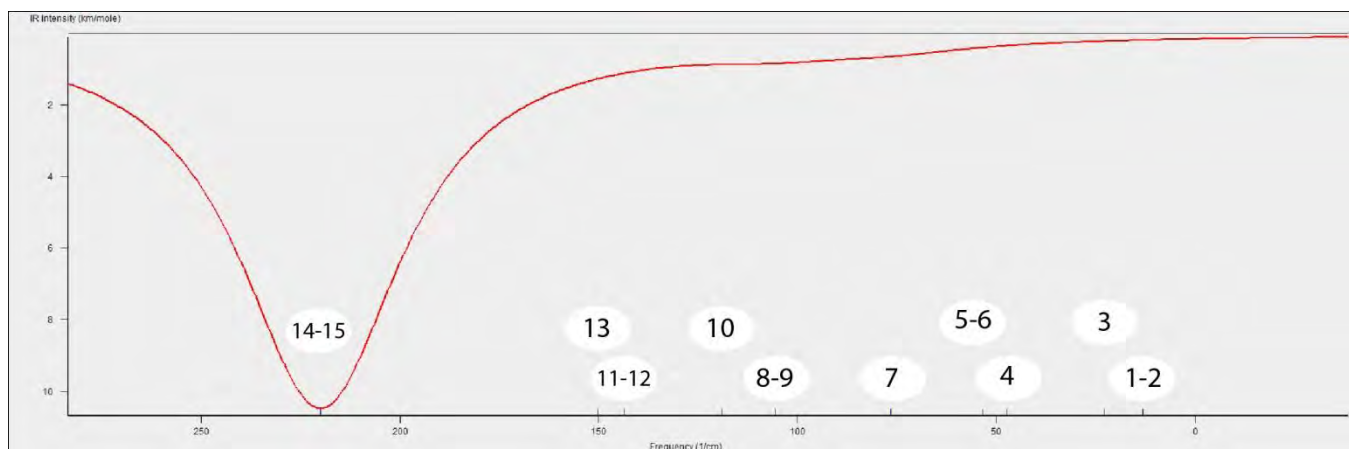
$$\begin{aligned} q_1 &= x^{(1)}\sqrt{m^{(1)}}, & q_2 &= y^{(1)}\sqrt{m^{(1)}}, & q_3 &= z^{(1)}\sqrt{m^{(1)}}, \\ q_4 &= x^{(2)}\sqrt{m^{(2)}}, & & & & \\ & & & & & \vdots \end{aligned} \tag{2.26}$$

Al diagonalizar F y proyectar las traslaciones y rotaciones rígidas, nos da los modos normales como eigenvectores y sus frecuencias armónicas. Si estas frecuencias son todas reales y positivas significa que hemos encontrado un mínimo y la estructura es estable. Las frecuencias para el cúmulo Mn@Au6 con espín total 3/2, que en este caso son en número $3N-6 = 3*7 - 6 = 15$ fueron calculadas y se presentan en la Tabla 3.3.

	Frecuencia [cm ⁻¹]	Intensidad dipolar [1e ⁻⁴⁰ esu ² cm ²]
1	13.045191	0
2	13.045191	0
3	22.904584	0
4	47.216458	0
5	53.343454	0
6	53.343454	0
7	76.504592	12.228993
8	105.648868	5.306282
9	105.648868	5.306282
10	118.901532	0
11	143.576896	0
12	143.576896	0
13	150.361233	0
14	219.988792	94.807659
15	219.988792	94.807659

Tabla 3.3 Frecuencias obtenidas del cúmulo Mn@Au6 con espín 3/2

En la Fig. 3.1 se presenta el espectro IR correspondiente a este mismo cúmulo mostrando que los modos 14 y 15 corresponden a un pico muy intenso.



Gráfica 3.1 Espectro IR Frecuencias del cúmulo Mn@Au₆ con spin 3/2, Intensidad vs Frecuencia.

Con esto claramente podemos decir que la estructura del cúmulo hexagonal Mn@Au₆ en su estado base con espín $S=3/2$ es estable. El hecho de que se encuentren frecuencias repetidas implica el alto grado de simetría y por lo tanto la existencia de estados degenerados

3.2 Cúmulo Mn@Au₆ (Simetría C_s y C_{2v})

A continuación optimizamos el cúmulo Mn@Au₆ partiendo de dos simetrías distintas para así comprobar si pueden competir en energía con la hexagonal; la primer simetría usada para este fin fue la C_s , obteniendo como estructura final la de la figura 3.3.

Esté isómero obtenido es muy similar al obtenido por Die Dong^[2] aunque las coordenadas no son exactamente las mismas, Nosotros hicimos el cálculo con sus coordenadas y no obtuvimos la convergencia de energía. Esto podría deberse a muchas causas entre ellas la base y el core usados por los autores; la geometría encontrada de la figura 3.3 es estable para la base seleccionada **QZ4P** con todos los electrones. La tabla 3.4 muestra las diferentes energías de enlace así como las energías HOMO-LUMO para los dos cúmulos ya obtenidos, así como los de otra de las geometrías que convergió que tiene una simetría C_{2v} (Fig. 3.4). Esta última es no coplanar aunque cuasi-hexagonal y puede describirse mediante sus ángulos diedros que son pequeños en magnitud.

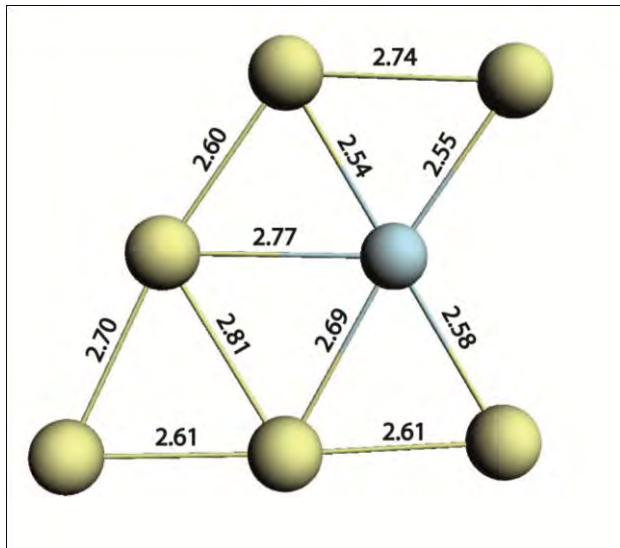


Figura 3.3 Estructura Mn@Au6 con simetría C_s , resultando la estructura más estable de las estudiadas.

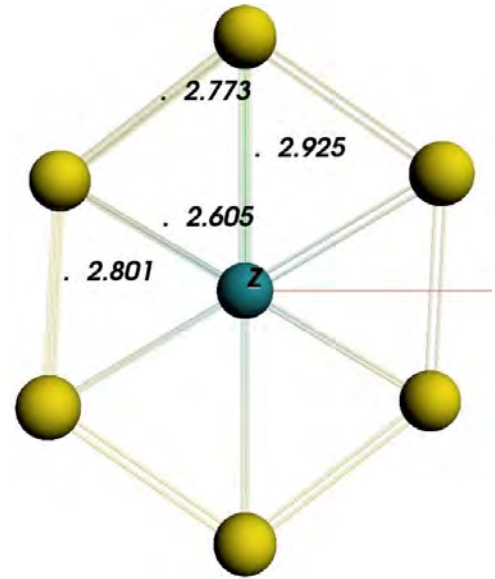


Figura 3.4 Estructura Mn@Au6 con simetría C_{2v} , la estructura menos estable de las estudiadas.

Simetría	D_{6h}	C_s	C_{2v}
Multiplicidad	4	6	4
BE (eV)	-21.37	-21.44	-20.95
BE Ground	0.07	0.00	0.49
	0.35%		2.30%
HOMO:	-5.30	-5.25	-5.20
LUMO:	-4.60	-4.22	-4.66
Gap	0.70	1.03	0.54

Tabla 3.4 Energías de enlace BE donde los cálculos fueron hechos con la base de todos los electrones QZ4P.

Las tres estructuras tienen frecuencias positivas, por lo que son estables y la de simetría C_s (ver figura 3.3) resultó ser la de menor energía y no la hexagonal como se podría pensar por ser la más simétrica. Podemos ver que el “gap” mayor en la tabla 3.4 corresponde a la estructura de menor energía, este “gap”, nos permite ver que también esta estructura es muy estable químicamente. Una vez determinadas las energías de enlace, el espín y las frecuencias para los tres isómeros más estables de $Mn@Au_6$ podemos pasar al análisis del momento magnético.

3.3 Momentos Magnéticos.

Los momentos magnéticos están directamente relacionados con la densidad de espín, cada elemento dentro del cúmulo tiene una contribución en su densidad, la suma total de las densidades de espín nos da el espín total del cúmulo y este corresponde exactamente al momento magnético total en magnetones de Bohr.

El análisis de poblaciones de Mulliken nos ayuda a determinar cuál es la contribución de la densidad de espín por cada átomo en el cúmulo; la siguiente tabla muestra la contribución a la carga y a la densidad de espín para cada átomo en los diferentes isómeros obtenidos:

Átomo	C_s - Planar		D_{6h} - Hexagonal		$C_{2v} - D_2$ - Angular	
	Carga	Densidad de Spin	Carga	Densidad de Spin	Carga	Densidad de Spin
Au	0.419	0.111	0.072	-0.113	-0.023	-0.102
Au	-0.173	0.239	0.072	-0.113	0.127	-0.269
Au	-0.289	0.097	0.072	-0.113	-0.023	-0.102
Au	-0.154	0.167	0.072	-0.113	-0.023	-0.102
Au	0.243	0.150	0.072	-0.113	0.127	-0.269
Au	0.000	0.108	0.072	-0.113	-0.023	-0.102
Mn	-0.046	4.129	-0.431	3.675	-0.163	3.944
Suma	0.000	5.000	0.000	3.000	0.000	3.000

Tabla 3.5 Análisis de poblaciones de Mulliken de carga y de densidad de spin para del cúmulo $Mn@Au_6$ con tres de las simetrías.

Podemos ver que los átomos de Au en el cúmulo hexagonal D_{6h} tienen una contribución negativa en la densidad con un total de $-0.678\mu_B$, mientras que el manganeso tiene una contribución positiva muy grande $3.675\mu_B$. Podemos observar también que mientras la densidad de espín del oro contribuye con la misma magnitud y de forma negativa en la simetría hexagonal, en otras simetrías como la C_s - planar contribuye de forma positiva o negativa dependiendo del sitio en el que se encuentre el átomo, es decir, que las contribuciones a la densidad de espín son dependientes de la posición del átomo en el cúmulo. La pregunta que debemos hacernos ahora es ¿Cómo dependen el espín del átomo del manganeso y el momento magnético total de la morfología del cúmulo? Podríamos verlo de dos maneras: una es la forma en que se ocupan las capas en la molécula (dados los números mágicos) de las diferentes estructuras dependiendo de su simetría esquelética y otra es ver como las líneas de campo magnético fluyen a través de la simetría de los electrones, es decir, en este caso el manganeso es el que tiene una contribución a estas líneas dada la configuración electrónica y por el contrario el oro que no produce líneas de campo magnético por su misma configuración electrónica, en ciertas simetrías le resta líneas y en otras contribuye a que fluyan. Sin embargo, este último no es posible, por un lado porque estamos tratando de justificar una cuestión cuántica con una clásica de campo, y por otro, las fuerzas eléctricas son mucho más grandes que las fuerzas magnéticas, es decir, las geometrías de los cúmulos están regidas por las fuerzas eléctricas, y dependiendo de cómo quedaron los orbitales moleculares es como resulta el momento magnético.

En el caso de la simetría hexagonal podemos describir al cúmulo usando una extensión del modelo fenomenológico de capas para átomos metálicos (PSM-Phenomenological Shell Model) el cual fue desarrollado para racionalizar la estabilidad observada de los cúmulos metálicos cuando el número de electrones itinerantes corresponden a los llamados números mágicos que se mueven confinados en un potencial central promedio de acuerdo a la forma del cúmulo; si estos orbitales moleculares tienen forma esférica similares a los del átomo, por ejemplo, entonces podemos denotarlo por las letras S, P, D, etc. y el llenado de los orbitales es $1S^21P^6, 1D^{10}2S^2, \dots$ que les corresponden 2, 8, 18, 20, ... respectivamente. Sin embargo, la simetría de anillo (D_{6h}) es casi cilíndrica es decir tiene simetría axial. Como cada átomo de Au aporta un electrón de valencia, por lo tanto tenemos 6 electrones itinerantes, con lo que la configuración de este cúmulo es $1S^21P_x^21P_y^2$ mientras que los orbitales 1D y 1F están desocupados.

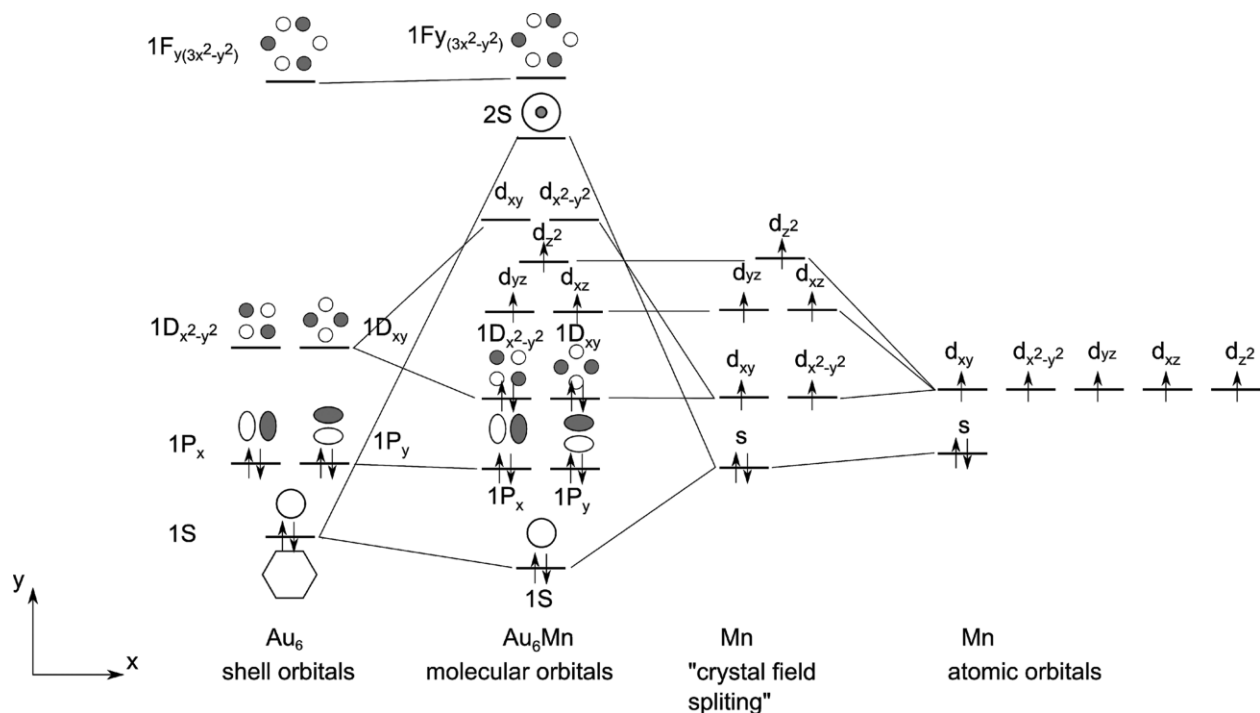


Figura 3.5 [8] Diagrama esquemático orbital de Mn@Au₆ y sus constituyentes Au₆ y Mn. Los MO con letras mayúsculas mientras los AO están con letras minúsculas.

La configuración electrónica del átomo de Mn es $[Ar]4s^23d^5$, si esta configuración la ponemos en el centro de un anillo de oros, el efecto de orden cero rompe la degeneración del nivel d , produciendo un desdoblamiento de los orbitales d_{xz} , d_{yz} y d_{z^2} . Los orbitales 1S de Au₆ y los 3s de los Mn se suman para dar los orbitales 1S y 2S del cúmulo Mn@Au₆; similarmente los orbitales 1D del Au₆ y los d del Mn se hibridizan. La distribución de los 13 electrones, 6 de Au₆ y 7 de Mn, nos da la estructura electrónica del cuartete final. Los 3 electrones desapareados vienen de los AO d del Mn y los 10 que sobran son itinerantes y ocupan los orbitales de capa con la configuración $1S^2 1P_x^2 1P_y^2 1D_{xy}^2 1D_{x^2-y^2}^2$ de los MO del endohédrico. En este caso por tratarse de una estructura de simetría C_{4v} , los electrones deberán cerrar capa preferentemente en los números mágicos 2,6, 10,... (Fig 3.7) de tal manera que se alcanza a cerrar capa con 10 electrones, quedando solo tres electrones desapareados de acuerdo con la regla de Hund para maximizar el espín total, dando el espín obtenido de 3/2.

Para verificar que cumple con el modelo de "Jellium" (capas) podemos ver como aparecen hibridizados los orbitales del Manganese en los orbitales moleculares que calculamos a partir de DFT y compararlos con los propuestos por el modelo de capas de la fig. 3.5. Fueron escogidos los orbitales relacionados con los que da el modelo de capas y son representados en la Fig. 3.6 en orden decreciente en energía. En la Figura están descritas las representaciones para el orbital atómico del Mn, su energía en eV y su ocupación. Los dos primeros orbitales (A) y (B) corresponden al LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) el cual es doblemente degenerado correspondiendo a los estados d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$. Los estados en los orbitales (C) y (D) son los correspondientes a d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$ que se pueden observar fuertemente

hibridizados con los átomos de oro y que si están apareados (no se muestran los orbitales beta pero son idénticos). Los tres últimos orbitales corresponden a los orbitales desapareados mayoritariamente de Manganeso y son los que le dan el espín total al cúmulo. Como vemos el orden de los orbitales ocupados es el inverso al de la representación pictórica 3.5, sin embargo están presentes todos los orbitales de valencia ahí predichos con sus ocupaciones respectivas. Es sabido que los modelos de capas no pueden determinar el ordenamiento de los orbitales a priori. Por otro lado el LUMO predicho si coincide con el que se obtuvo del cálculo.

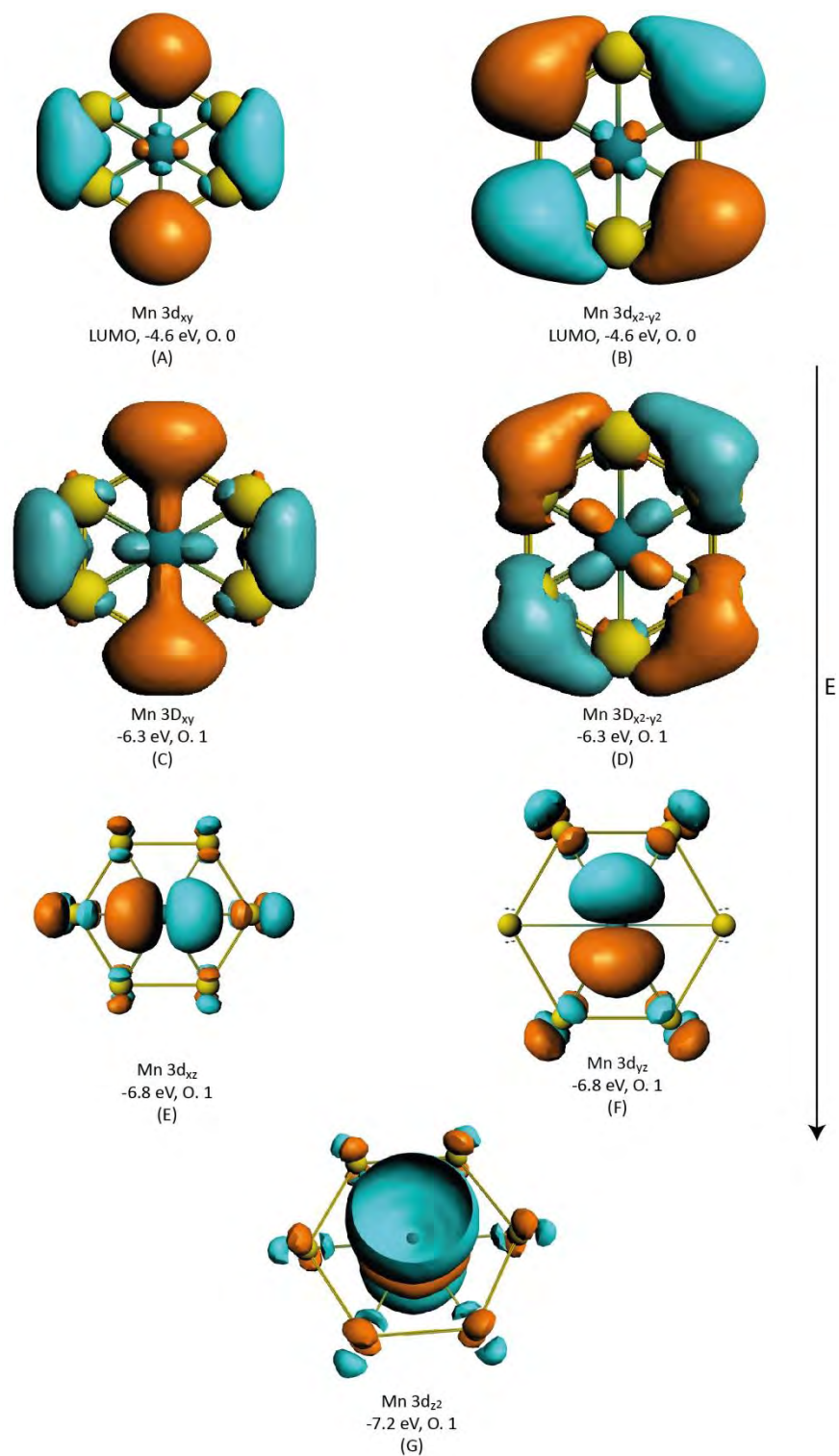


Figura 3.6 Orbitales naturales del Manganeso en el cúmulo Mn@Au₆ con simetría D_{6h}. La primera línea corresponde a los orbitales moleculares de acuerdo a la figura 3.5. La segunda línea corresponde a la energía y ocupación del cúmulo.

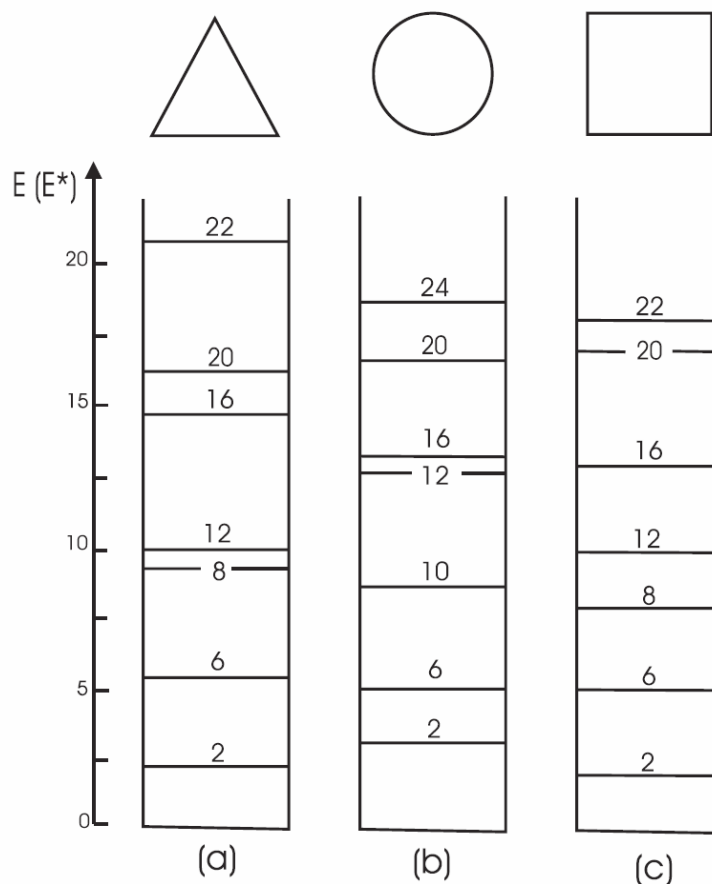


Figura 3.7 ^[18] Niveles de energía 2D con una fuente de potencial cuadrado en simetrías triangular (a), circular (b) y cuadrangular (c). La energía está dada por $E=h^2/8mA$, donde m es la masa del electrón y A es el área de la superficie 2D.

Para el resto de las geometrías, como por ejemplo la que resultó más estable C_s y que a su vez tiene el momento magnético más grande, corresponde otra forma de llenado de los orbitales de tal manera que cambia tanto la distribución de espín como el momento magnético total. En el caso de la estructura C_s disminuye la simetría drásticamente y los números mágicos solo son en pares de acuerdo al principio de exclusión de Pauli.

Para el cúmulo con la simetría C_s tenemos que el número mágico es 8 en vez del 10 que teníamos para la simetría D_{6h} dejando los orbitales $3d^5$ desapareados en vez de los 3 que teníamos, por lo tanto tenemos un MM de $\mu_m = 5\mu_B$.

Otro tipo de análisis, es el llamado Natural Bond Analysis (NBO) que está basado en orbitales localizados, contruidos a partir de los pesos de las ocupaciones en las simetrías ortonormales de los orbitales naturales atómicos.

Efecto de la base

Un aspecto importante que debemos analizar es el efecto por el tamaño de la base, para esto calculamos cual es la diferencia entre usar TZ2P y la QZ4P que usa todos los electrones. Si usamos TZ2P, en vez de usar los 499 electrones totales del cúmulo se estaría usando una base de 139 electrones y el resto se modela por una coraza. La siguiente tabla muestra los cálculos hechos de la energía para la base QZ4P es decir con todos los electrones solo en eV.

Bond Energy LDA + GGA-XC eV	-21.3662149
--------------------------------	-------------

Dif. de energía base QZ4P-TZ2P	0.701731%
--------------------------------	-----------

Tabla 3.7 Energía para la base de todos los electrones (QZ4P), con las mismas características de las tabla 2.2.2, es decir, XC de GGA-PW91, mismas coordenadas, etc.

La diferencia entre la base TZ2P y la QZ4P es realmente despreciable menos del 1%, es por esto que se prefirió en este trabajo la base TZ2P que ahorra considerablemente el tiempo de cálculo sin pérdida de exactitud y solamente dejar el último cálculo de energía (una vez que hayamos encontrado la estabilidad) en QZ4P.

Efecto de la funcional

Otra de las XC usadas como lo habíamos mencionado es la *Local Density Approximation* (LDA), la siguiente tabla muestra los datos de la energía que corresponden a esta XC.

Bond Energy LDA eV	-24.7046335
--------------------	-------------

Tabla 3.8 Energía correspondiente a Mn@Au6 con la XC LDA.

Los siguientes datos corresponden a los datos de la XC GGA PBE, la última de los potenciales de intercambio de correlación (*Exchange Correlation Potencial XC*).

Spin 3/2 - Multiplicidad 4

Bond Energy LDA + GGA-XC eV	-21.0111426
--------------------------------	-------------

Tabla 3.10 Energía correspondiente a Mn@Au6 con la XC GGA PBE.

La diferencia entre las dos funcionales LDA y GGA-PBE es de 3.7 eV. La siguiente tabla (3.9) muestra las diferentes contribuciones de carga y de densidad de spin para cada uno de los átomos en el cúmulo, donde la suma de estas contribuciones es la carga total y el spin total del cúmulo.

	Átomo	Carga	Densidad de Spin		S	P	D	F
1	Au	-0.042	-0.2161	α :	1.4481	3.0916	4.8642	0.009
				β :	1.6398	3.1382	4.8428	0.0083
2	Au	-0.042	-0.2161	α :	1.4481	3.0916	4.8642	0.009
				β :	1.6398	3.1382	4.8428	0.0083
3	Au	-0.042	-0.2161	α :	1.4481	3.0916	4.8642	0.009
				β :	1.6398	3.1382	4.8428	0.0083
4	Au	-0.042	-0.2161	α :	1.4481	3.0916	4.8642	0.009
				β :	1.6398	3.1382	4.8428	0.0083
5	Au	-0.042	-0.2161	α :	1.4481	3.0916	4.8642	0.009
				β :	1.6398	3.1382	4.8428	0.0083
6	Au	-0.042	-0.2161	α :	1.4481	3.0916	4.8642	0.009
				β :	1.6398	3.1382	4.8428	0.0083
7	Mn	0.2517	4.2965	α :	3.3229	6.3518	4.8435	0.0042
				β :	3.2342	6.2566	0.7313	0.0038
	Suma	-0.0003	2.9999	α :	12.0115	24.9014	34.0287	0.0582
				β :	13.073	25.0858	29.7881	0.0536

Tabla 3.9 Análisis de poblaciones de Mulliken del cúmulo Mn@Au6 con la XC LDA.

Si comparamos las energías de las distintas XC encontramos que la diferencia entre la XC GGA-PW91 y LDA es de 14.1% que es bastante considerable, mientras que GGA-PW91 y PBE es de menos del 1%. La única manera de establecer cuál es la mejor funcional es compararla con algún experimento.

	Átomo	Carga	Densidad de Spin		S	P	D	F
1	Au	-0.0569	-0.2382	α :	1.4455	3.0889	4.866	0.0089
				β :	1.6557	3.1362	4.8474	0.0082
2	Au	-0.0569	-0.2382	α :	1.4455	3.0889	4.866	0.0089
				β :	1.6557	3.1362	4.8474	0.0082
3	Au	-0.0569	-0.2382	α :	1.4455	3.0889	4.866	0.0089
				β :	1.6557	3.1362	4.8474	0.0082
4	Au	-0.0569	-0.2382	α :	1.4455	3.0889	4.866	0.0089
				β :	1.6557	3.1362	4.8474	0.0082
5	Au	-0.0569	-0.2382	α :	1.4455	3.0889	4.866	0.0089
				β :	1.6557	3.1362	4.8474	0.0082
6	Au	-0.0569	-0.2382	α :	1.4455	3.0889	4.866	0.0089
				β :	1.6557	3.1362	4.8474	0.0082
7	Mn	0.3415	4.4294	α :	3.3261	6.3531	4.8607	0.0042
				β :	3.2102	6.2324	0.6683	0.0038
Suma		0.0001	3.0002	α :	11.9991	24.8865	34.0567	0.0576
				β :	13.1444	25.0496	29.7527	0.053

Tabla 3.11 Análisis de poblaciones de Mulliken del cúmulo Mn@Au₆ con la XC GGA PBE.

Cúmulo Mn@Au₆SCH₃

El cúmulo **Mn@Au₆SCH₃** está formado por 1 manganeso, 6 oros, 1 azufre, 1 carbono y 3 hidrógenos donde SCH₃ se le conoce como tiolato - una molécula orgánica que se encarga de estabilizar la nanopartícula.

Varios grupos han observado momentos magnéticos gigantes en estructuras solo compuestas con oros y tiolatos^[2] sin embargo veremos aquí que los tiolatos no necesariamente provén de un momento magnético extra a las estructuras Mn@Au₆. Aquí analizaremos dos geometrías particularmente la C_s - Planar + tiolatos y D_{6h} - Hexagonal + tiolatos y veremos las diferencias.

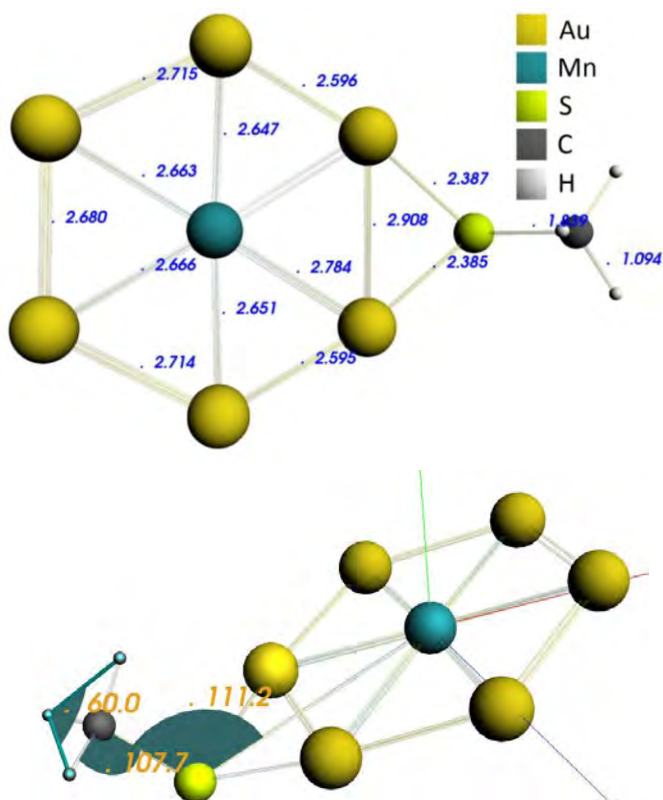


Figura 3.7 Arriba: Vista superior de Mn@Au₆SCH₃ con medidas en Å. Abajo: vista cuasi-lateral con medidas en grados de los ángulos que salen fuera del plano.

Las geometrías que presentaremos a continuación, carecen de simetría, de hecho todas las optimizaciones fueron realizadas sin simetría de acuerdo a los parámetros del ADF o simetría C_1 , lo cual hace que los cálculos tengan mayor duración; solo el anillo de Au_6 con el Mn presenta cierta simetría.

Para ver la forma en que los orbitales moleculares se llenan ahora en las estructuras con tiolatos de acuerdo al modelo de “Jellium”, debemos fijarnos en la simetría del cúmulo de oro y distinguir al tiolato o al azufre más específicamente como un donador de un electrón (ya que el otro electrón se lo dona al átomo de Carbono); es al completar los números mágicos correspondientes al cúmulo de oro en coordinación hexagonal donde podemos comprobar el papel que juega el átomo de azufre. Sabemos que los oros aportan 6 electrones itinerantes y el manganeso aporta 7, de tal manera que para una geometría axial tenemos:

$$1e_S + 6e_Au + 3e_Mn = 10e \quad (2.27)$$

que completan 10 como número mágico para simetría axial, en el cual nos restan 4 electrones desapareados del manganeso y por lo tanto el cúmulo tendrá un momento magnético total de $4\mu_B$. En este caso el azufre del tiolato dona un electrón al sistema y eleva su momento magnético total respecto al del cúmulo desnudo. La tabla 3.12 muestra los datos de energía de enlace, momento magnético y “gap” para la estructura hexagonal y planar C_s . Podemos observar que el hecho de adicionar un tiolato modifica algunas cosas y otras, permanecen sin cambios; el cambio más notable al insertar un tiolato es que ahora la estructura más estable es la hexagonal y no la Planar como en el cúmulo desnudo, además, tanto la BE como el “gap” son más grandes y nos hacen ver que la geometría hexagonal D_{6h} es más estable comparada con la C_s (Figuras 3.7 y 3.8). Esto se puede deber a que al agregar el tiolato hay una redistribución de la carga total (tabla 3.12). Como podemos ver, el momento magnético en ambos casos aumenta por $1\mu_B$, evidenciado el hecho de que el azufre dona un electrón al sistema.

	D_{6h} – Hexagonal			C_s – Planar		
	BE (eV)	μ [μ_B]	GAP HL	BE (eV)	μ [μ_B]	GAP HL
Mn@Au₆SCH₃	-47.09	4	0.70	-46.45	6	0.20
Mn@Au₆[SCH₃]₂	-71.42	3	0.31			
Mn@Au₆[SCH₃]₃	-97.07	4	0.56			
Mn@Au₆[SCH₃]₄	-121.47	5	0.76			
Mn@Au₆[SCH₃]₅	-146.44	4	0.42	-147.20	4	0.29
Mn@[AuSCH₃]₆	-172.21	5	0.89			

Tabla 3.12 Datos de energías de enlace, momentos magnéticos y “gap” Homo-Lumo de dos geometrías centrales D_{6h} y C_s al interno de los tiolatos, el primero de la tabla tiene 1 tiolato, el segundo tiene 2 tiolatos, cinco tiolatos y seis tiolatos, respectivamente.

Para los MO de acuerdo al modelo "Jellium" para la simetría C_s (Fig 3.8) encontramos que el número mágico es 8, de los cuales 6 pertenecen al oro, 7 al manganeso y 1 al azufre así:

$$1e_S + 6e_{Au} + 1e_{Mn} = 8e \quad (2.28)$$

Nos quedan desapareados 6 electrones del manganeso, llevándonos a un momento magnético de $6\mu_B$ y el azufre continua donando un electrón.

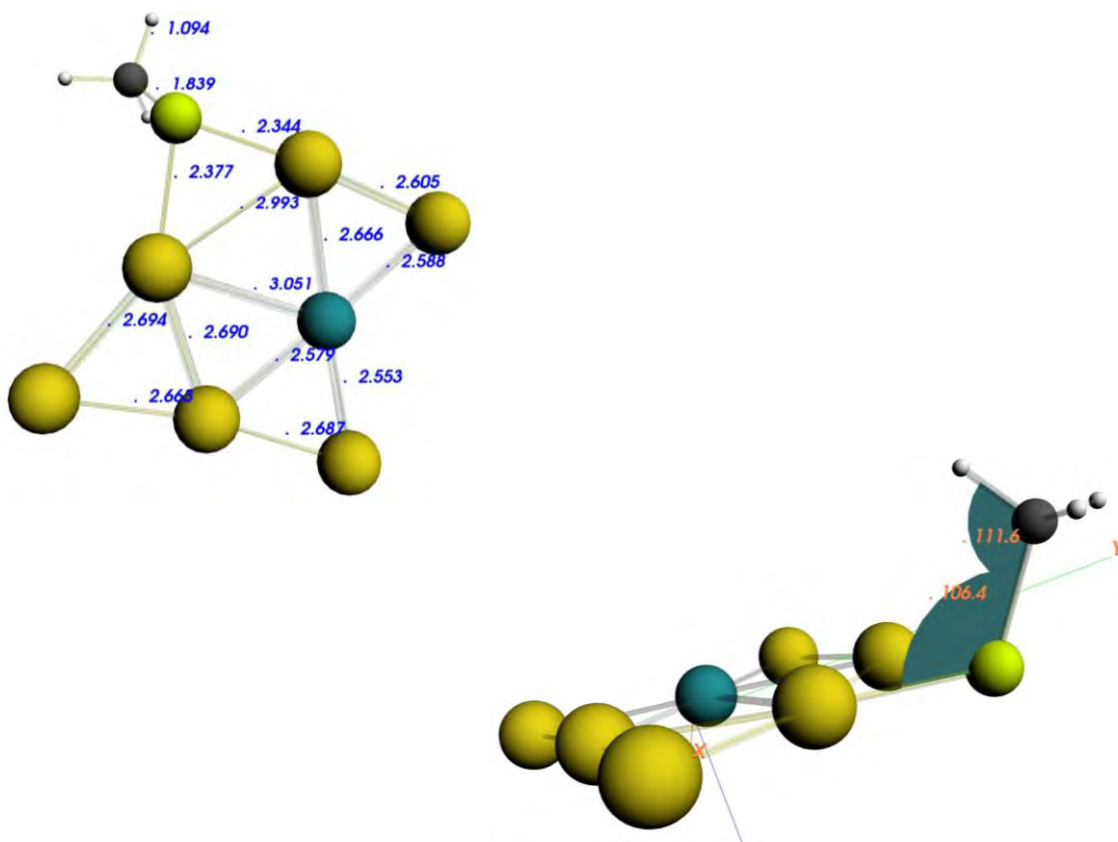


Figura 3.8 Arriba: Vista superior de una estructura con simetría C_s en $Mn@Au_6$ con un tiolato (SCH_3) con medidas en Å. Abajo: vista lateral de la misma estructura señalando los ángulos.

Cúmulo Mn@Au₆[SCH₃]₂

Al agregar otro tiolato a la estructura Hexagonal aparentemente no sufre de ningún cambio significativo, es decir, la parte central Mn@Au₆ no presenta ninguna deformación conservándose la simetría interna casi en su totalidad. La BE de aproximadamente 72 eV es muy superior a los cerca de 22 eV que presenta la estructura sin tiolatos; sin embargo, encontramos que el MM no cambia con respecto a la estructura sin tiolatos. El número mágico pasa a ser del 10 al 12 así tenemos

$$2e_S + 6e_{Au} + 4e_{Mn} = 12e \quad (2.29)$$

Quedando desapareados 3 electrones del manganeso, lo cual implica que el momento magnético es de $3 \mu_B$. El "gap" H-L disminuye considerablemente lo cual habla un poco de la menor estabilidad de este cúmulo.

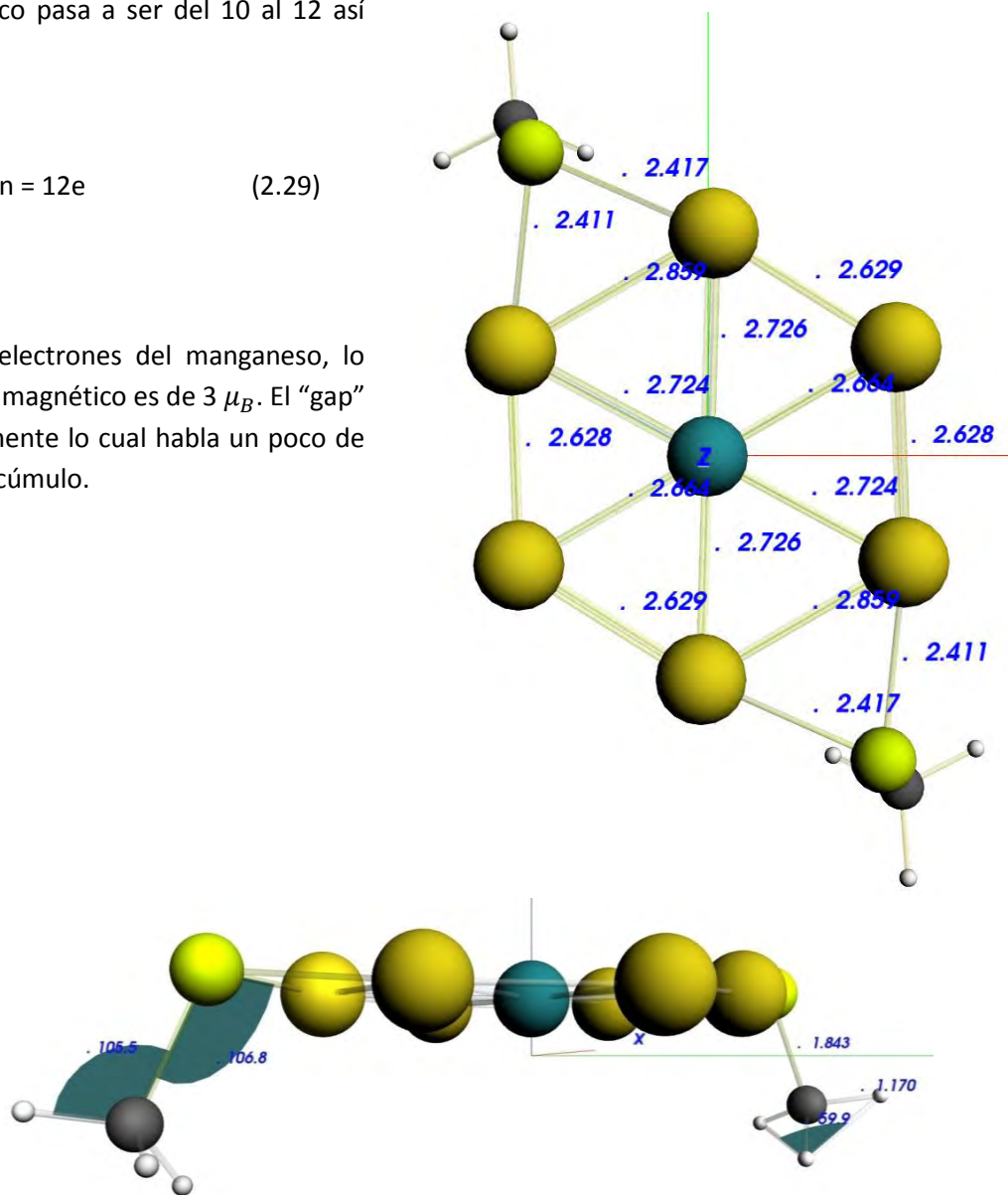


Figura 3.9 Arriba: Vista superior de una estructura con simetría D_{6h} en $Mn@Au_6(SCH_3)_2$ con medidas en Å. Abajo: vista lateral de la misma estructura señalando los ángulos de los tiolatos que sobresalen del plano D_{6h} .

Cúmulo Mn@Au₆[SCH₃]₃

El momento magnético para este cúmulo es de $4\mu_B$ lo que significa que el manganeso aporta 3 electrones, el sodio otros 3 y el oro 6 electrones quedando 4 electrones desapareados quedando el número mágico en 12. La ecuación que representa al aplicar el modelo “Jellium” es:

$$3e_S + 6e_{Au} + 3e_{Mn} = 12e \quad (2.30)$$

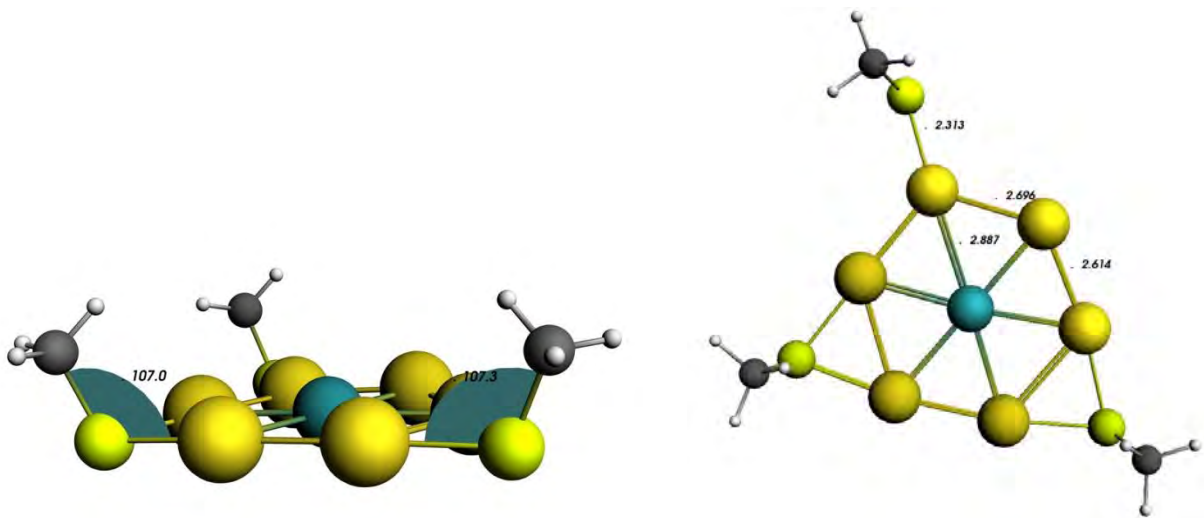


Figura 3.10 Vista lateral y superior del cúmulo Mn@Au₆[SCH₃]₃ con simetría hexagonal D_{6h}.

Cúmulo Mn@Au₆[SCH₃]₄

Este cúmulo posee una estabilidad química de 0.76 eV que se puede considerar alta comparándolo con los otros cumulos con tiolatos, además tiene un BE de 121 eV. El momento magnético subió a $5\mu_B$ de aquel que no tiene tiolatos, los tiolatos movieron dos de losoros ligeramente de la simetría hexagonal aún así al aplicar el modelo “Jellium” cumple con los números mágicos de la simetría circular este es:

$$4e_S + 6e_{Au} + 2e_{Mn} = 12e \quad (2.31)$$

Quedando 5 electrones desapareados.

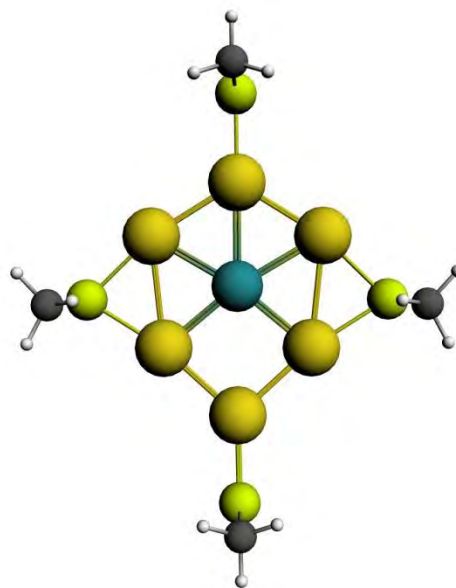
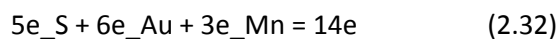


Figura 3.11 Vista superior del cúmulo Mn@Au₆[SCH₃]₄.

Cúmulo Mn@Au₆[SCH₃]₅

En el caso de adicionar 5 tiolatos al cúmulo de simetría C₅ baja el momento magnético total del cúmulo de 6μ_B que tenía con un solo tiolato a 4 μ_B.

De igual manera que en los casos anteriores esto se puede explicar para un llenado de orbitales por pares ya que tenemos muy baja simetría. Los orbitales moleculares se llenan de la siguiente manera, donde ahora son cinco los electrones cedidos por el azufre:



Quedando un momento magnético de 4μ_B.

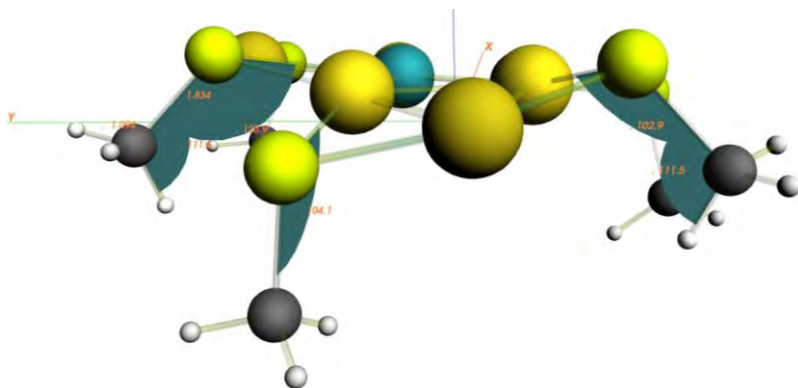
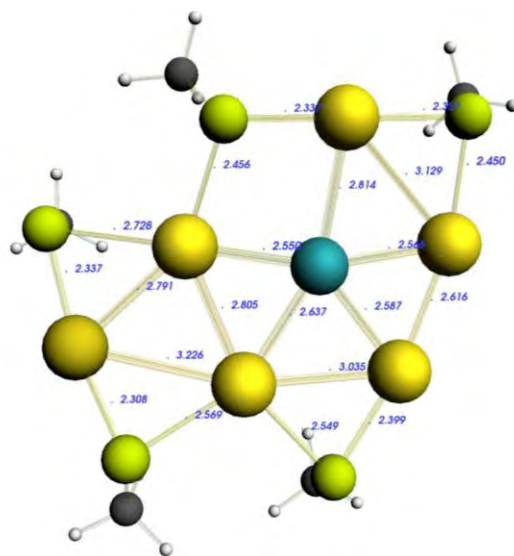


Figura 3.12 Vista superior de una estructura con simetría C₅ en Mn@Au₆(SCH₃)₅ con medidas en Å. Abajo: vista lateral de la misma estructura señalando los ángulos de los tiolatos que sobresalen del cuasiplano C₅.

Cúmulo Mn@Au₆[SCH₃]₆

Cada tiolato aporta aproximadamente 25 eV de enlace en el BE total, siendo 171 eV la energía de enlace, el “gap” más grande corresponde a esta geometría con 0.9 eV. Esta simetría C₂ tiene tres tiolatos hacia arriba y tres hacia abajo haciendo una simetría circular, ésta tiene una simetría D_{6h} en el centro y cumple con la C₂ con los tiolatos, los cuales están distribuidos uniformemente a lo largo de la hexagonal de los MnAu₆. Como en todos los casos la mayor contribución al MM es el Mn. Los átomos de azufre siempre son donadores de electrones y la simetría se rompe siendo el número mágico de 14 como en el caso anterior y no de 12 o 16 (como sería en el caso axial), se tal manera que se cumple ahora

$$6e_{\text{S}} + 6e_{\text{Au}} + 2e_{\text{Mn}} = 14e \quad (1.22)$$

En este caso el momento magnético total para este cúmulo es de $5\mu_B$, igual al de Mn atómico.

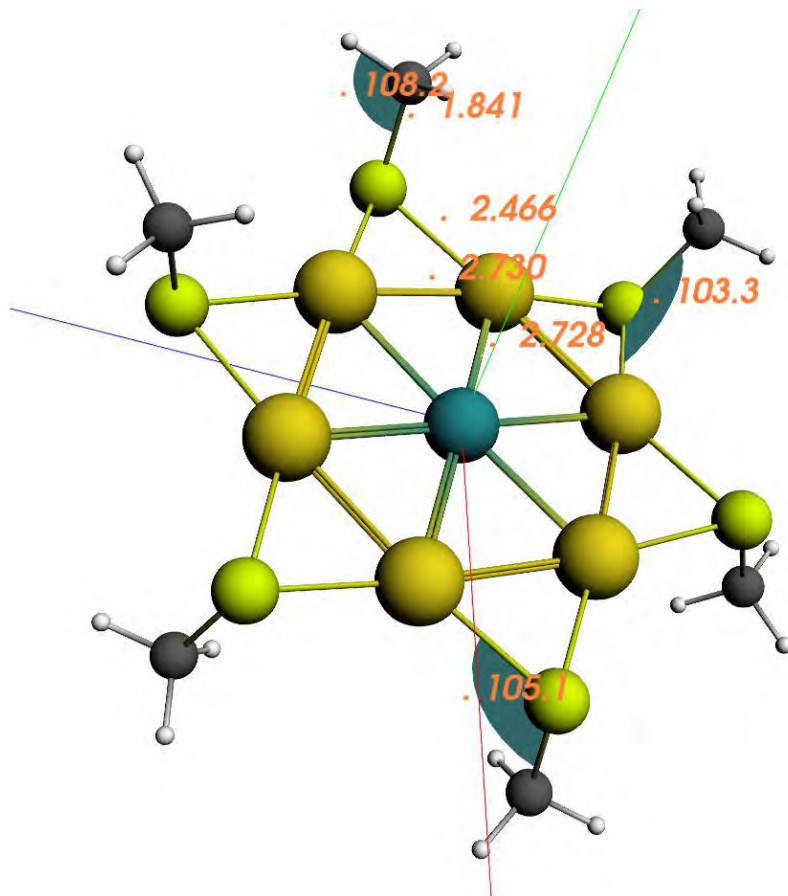
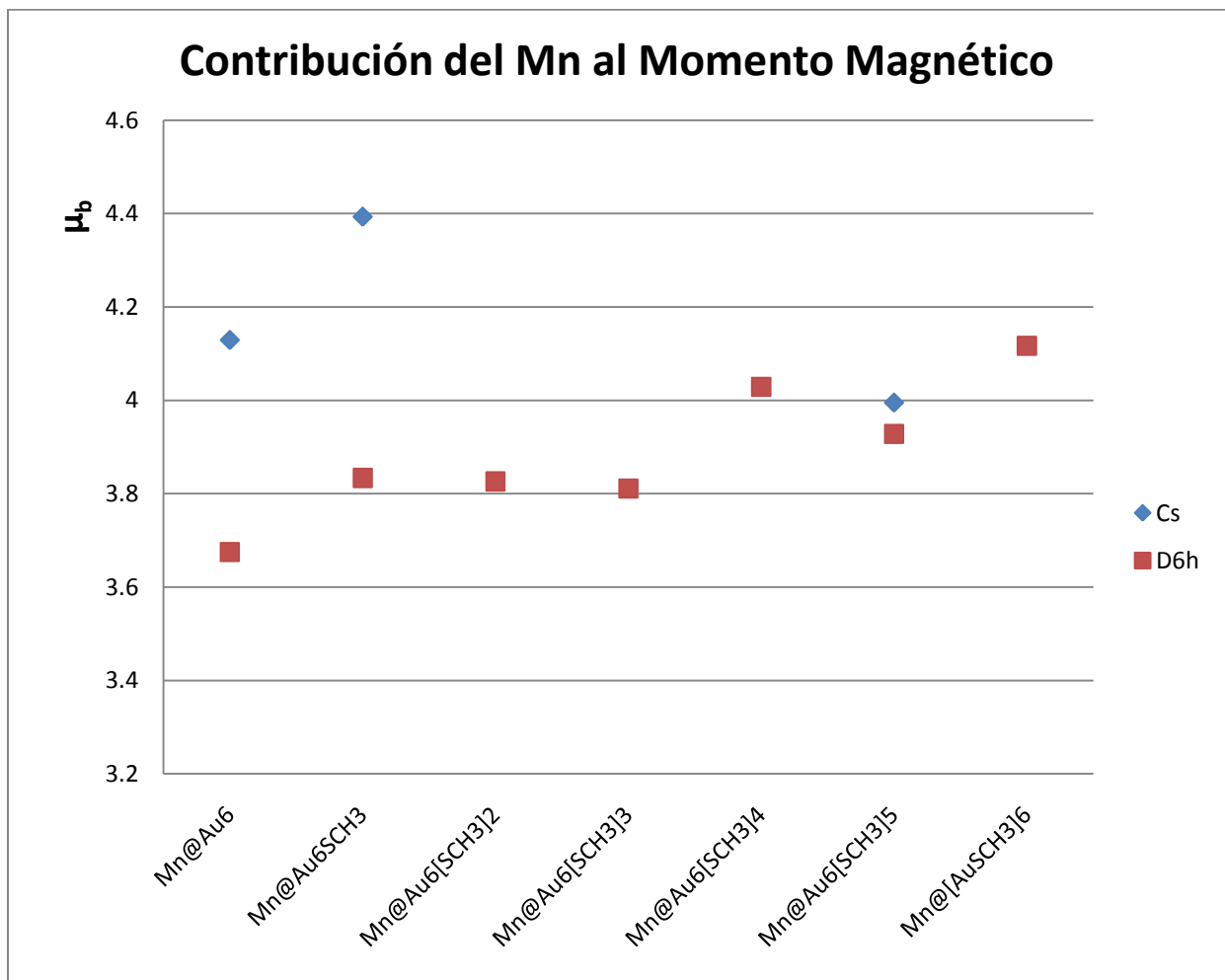


Figura 3.13 Vista lateral de Mn@[AuSCH₃]₆ de medidas en Å y de ángulos para los tiolatos que salen del plano.

Podemos ver que las contribuciones de momento magnético del manganeso, que son las más importantes, tienen cierta tendencia (no del todo clara) a aumentar al sumarle tiolatos, como lo han encontrado otros grupos^[4].



Gráfica 3.1 Contribución del manganeso al momento magnético del cúmulo de Au₆ más tiolatos.

Cúmulos $\text{Mn@Au}_{12}[\text{SCH}_3]_n$ ($n = 0, 1, 2, 3, 4, 12$)

Cúmulo Mn@Au_{12}

El cúmulo Mn@Au_{12} es una jaula de 12 átomos de oro que rodean al manganeso, para la cual podemos probar varios tipos de simetrías y estudiar si son estables. La estructura de más alta simetría para este cúmulo es la icosaédrica que al relajarla observamos que se conserva la simetría, sin embargo, cambia el tamaño de ésta.

Comenzamos con una estructura icosaédrica de 1.8 Å de radio (4.1.1), y encontramos que la estructura relaja con la simetría con la que comenzó pero aumenta su radio considerablemente a 2.72 Å. Esta estructura es un poliedro que tiene 20 caras de triángulos equiláteros por lo tanto es convexo regular. Se lograron resultados Aufbau en los cálculos *single point* para los spins 1/2, 3/2 y 5/2 siendo la energía más baja con el spin 1/2, la tabla 4.1 muestra estas energías de enlace contra la multiplicidad.

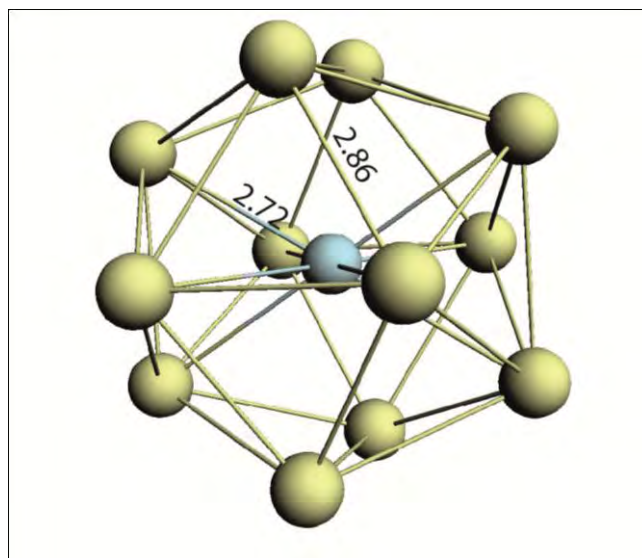


Figura 4.1. Estructura Mn@Au_{12} con simetría icosaédrica. Las unidades están en Å.

M	BE
2	-36.37
4	-35.91
6	-35.43
8	NC

Tabla 4.1 Datos de multiplicidades y Energías de enlace.

Ya con los resultados Aufbau de este isómero, se procedió con el cálculo de frecuencias, varias de ellas quedaron imaginarias, siendo una tarea imposible lograr estabilizarlas sin deformarlo. Una explicación de este acontecimiento nos lo podrían dar los orbitales de los electrones itinerantes del Mn que no permiten que esta geometría tan cerrada sea completamente estable.

La estructura más cercana a ésta con estabilidad, fue una geometría con una simetría cuboctaedro como se presenta en la figura 4.2, esta simetría se consiguió al romper la simetría icosaédrica agregándole un tiolato, para posteriormente lograr una convergencia sin el tiolato. Esta fue la estructura con mayor BE y por lo tanto la más probable de las que lograron estabilidad.

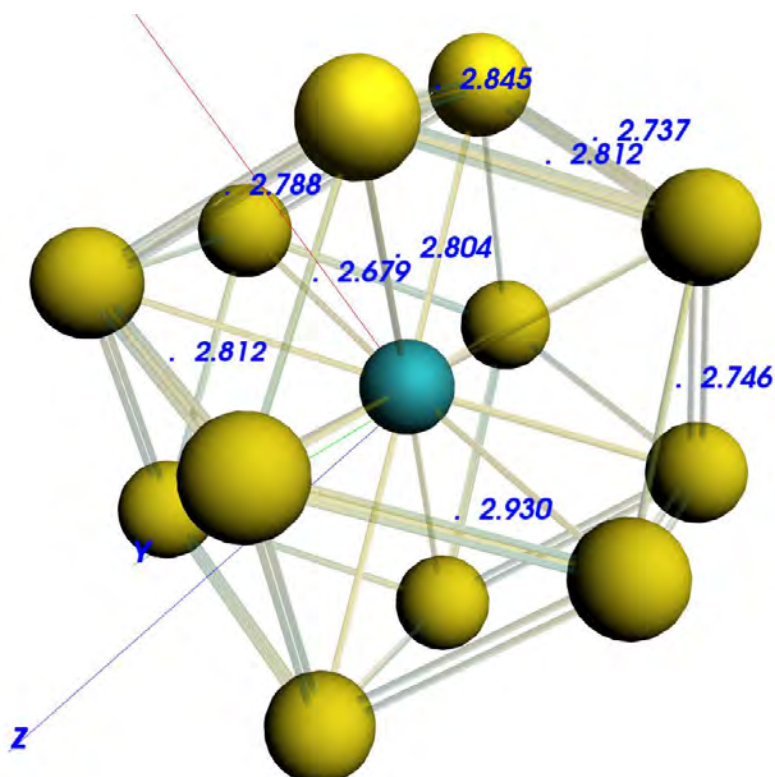


Figure 3.2 Estructura del Mn@Au₁₂ con grupo de simetría octaédrico (O_h) que contiene 8 triángulos equiláteros y 6 cuadrados.

Como habíamos mencionado, el cúmulo cuboetaedro que pertenece a la familia de los tetraedros se originó al romper la simetría agregándole un tiolato, esto nos llevó a intentar obtener otras estructuras, agregándole otros tiolatos 2, 3 y 4 estas otras estructuras, resultaron estables con los tiolatos, sin embargo al quitárselos y hacer converger las estructuras sin tiolatos, no resultaron estables, éstas dieron unas pocas frecuencias negativas y no se logró estabilizar ninguna de ellas.

Las que sí se lograron estabilizar, partieron de estructuras en Au_6 que resultaron muy estables, usamos dos C_s y otra con dos D_{6h} que pueden observarse en las figuras 4.3 y 4.4 respectivamente.

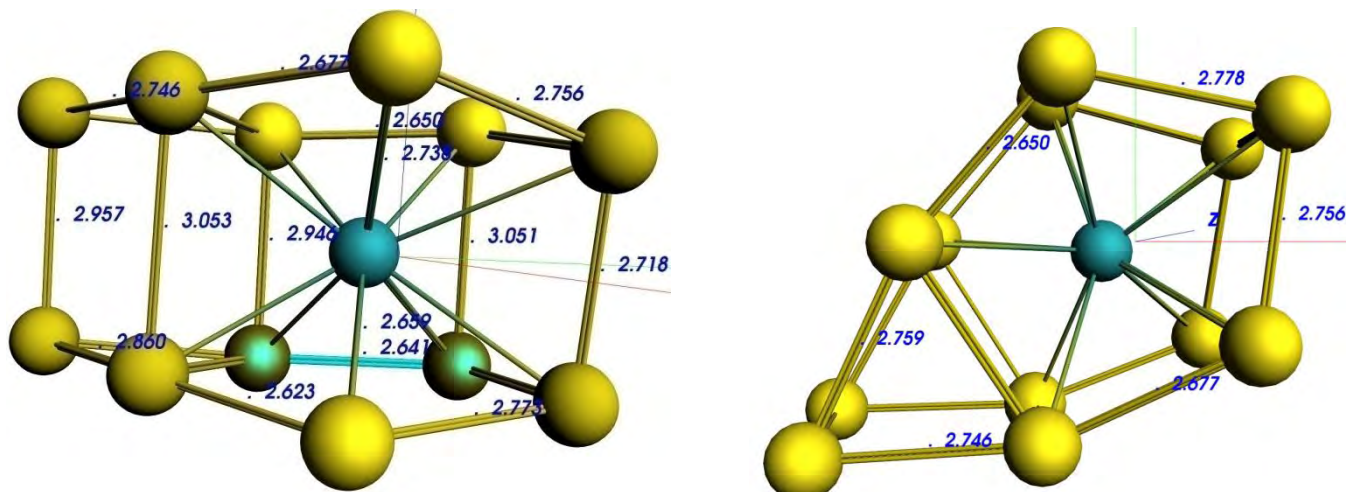


Figure 4.3 Izquierda: Vista lateral del cúmulo $Mn@Au_{12}$ sin simetría, la cual partió de dos C_s una arriba y otra abajo y convergió en esta sin simetría. Derecha: mismo cúmulo vista superior.

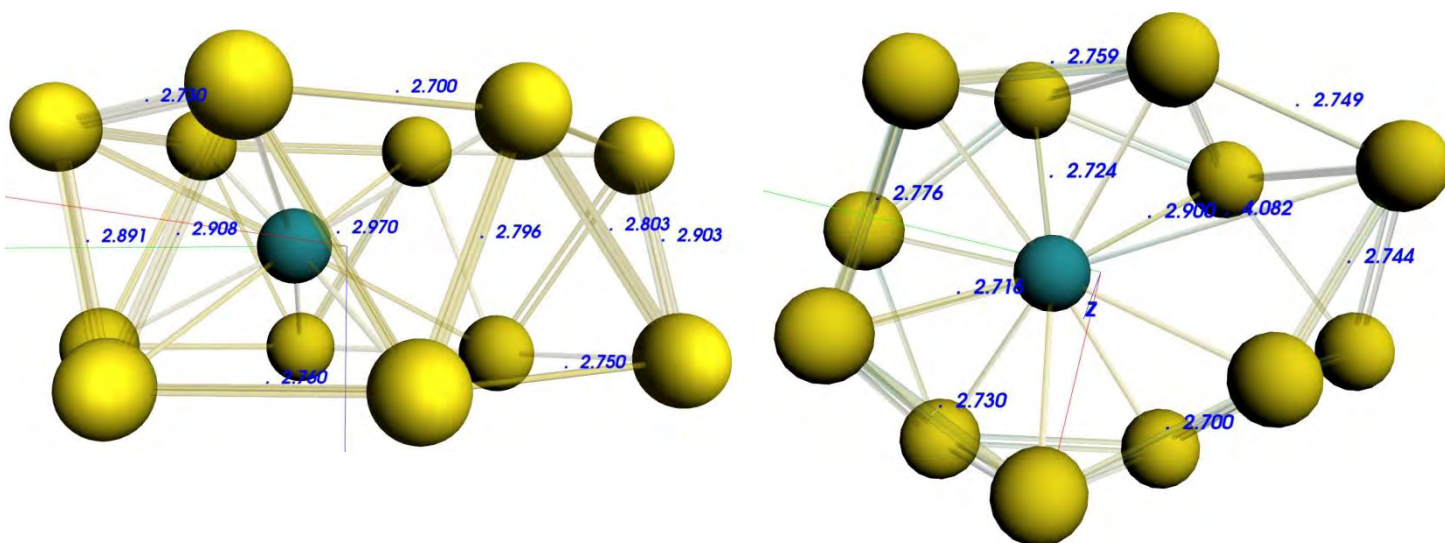


Figure 4.4 Izquierda: Vista Lateral del cúmulo $Mn@Au_{12}$ sin simetría, la cual partió de dos hexagonales una arriba y otra abajo convergiendo en esta sin simetría. Derecha: mismo cúmulo vista superior.

Podemos observar que ambas estructuras cambiaron de la original, en el caso de la $2C_s$ la figura 4.3, 5 de los átomos de Au cerraron el pequeño hueco que originalmente tenían, distribuyéndose uniformemente y dejando un poco atrás el sexto Au, sin embargo, esto no ocasiono que el MM del Mn disminuyera, ni como tampoco el hecho de que existan el doble de oros, recordemos que bajo ciertas simetrías los espines de los oros se oponen a los del Mn ocasionando que estos cúmulos pierdan MM (tabla 3.4), en otros casos como en este $2C_s$ o el del O_h los oros tienen una contribución positiva al MM de tal manera que los MO están en sincronía con la geometría para crear un MM más grande.

La estructura más estable de las tres expuestas, resulta la más simétrica, en estos casos la cubooctaedro, ya que tiene el BE más grande. Podemos ver que la movilidad de carga es menor en la simetría O_h que en la $2C_s$ y $2D_{6h}$.

	BE (eV)	$\mu_m [\mu_B]$	GAP HL
Mn@Au₁₂-O_h	-36.75	5	0.36
Mn@Au₁₂-2C_s	-36.03	5	0.18
Mn@Au₁₂-2D_{6h}	-36.70	3	0.39

Tabla 4.2 BE, MM y HL “gap” para las tres estructuras estables de Au₁₂.

	Mn@Au ₁₂ -O _h		Mn@Au ₁₂ -2C _s		Mn@Au ₁₂ -2D _{6h}	
	Carga	DS	Carga	DS	Carga	DS
Mn	-0.218	3.927	-0.585	4.050	-0.500	3.731
Au	-0.087	0.016	0.077	0.133	-0.251	-0.094
Au	-0.021	0.043	-0.213	0.053	0.190	0.009
Au	0.043	0.101	-0.154	-0.018	0.007	-0.033
Au	0.064	0.149	0.052	0.035	0.001	-0.064
Au	0.092	0.152	0.088	0.188	0.095	-0.018
Au	-0.055	0.046	0.460	0.107	0.215	-0.164
Au	0.067	0.124	-0.194	0.057	0.094	-0.015
Au	0.037	0.091	0.285	0.088	0.218	-0.160
Au	-0.061	0.019	0.150	0.156	-0.005	-0.075
Au	0.022	0.083	0.110	0.020	0.005	-0.032
Au	0.076	0.143	0.081	0.095	0.187	0.010
Au	0.042	0.106	-0.156	0.037	-0.254	-0.094
Suma	0.000	5.000	0.000	5.000	0.000	3.000

Tabla 4.3 Densidad de carga y densidad de spin tomado del análisis de poblaciones de Mulliken para las 3 estructuras.

Cúmulo Mn@Au₁₂SCH₃

La estructura con simetría cubo-octaédrica viene precisamente de romper la simetría icosaédrica con un tiolato, el resultado después de optimizar geometría fue el tetraedro. La siguiente estructura es precisamente la que nos llevó a la simetría cubo-octaédrica. Podemos ver que el MM bajó de $5\mu_B$ a $4\mu_B$ esto probablemente se debe a que el azufre en el tiolato, cedió un electrón para que se apareara con uno de los electrones itinerantes del oro. Nuevamente, la carga se distribuyó en el S del tiolato mayormente comparándolo con la estructura sin el tiolato. Todas las frecuencias, en todos los casos, fueron positivas excepto en el caso de Mn@[AuSCH₃]₁₂ donde no se lograron obtener las frecuencias debido a la gran cantidad de tiempo requerido para este proceso, obteniéndose únicamente el resultado Aufbau.

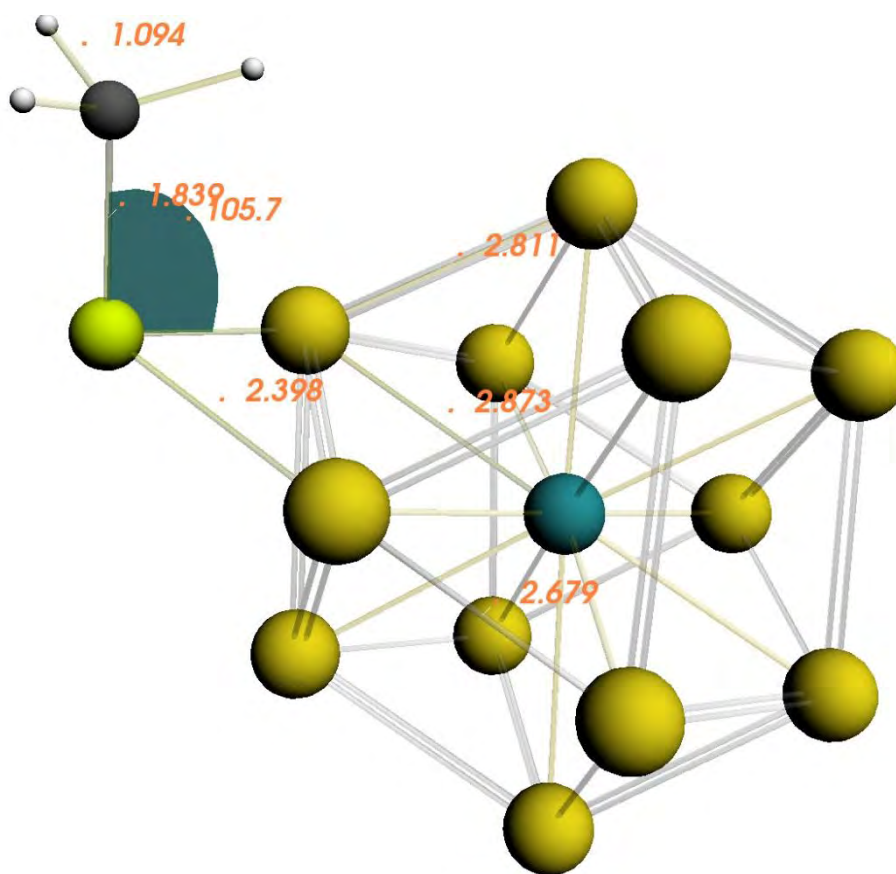


Figure 4.5 Estructura Mn@Au₁₂SCH₃ donde los Au y el Mn forman una estructura cubo-octaédrica, las distancias están en Å y los ángulos en grados.

Cúmulo Mn@Au₁₂[SCH₃]₂

La estructura de la figura 4.6 parte de una simetría Icosaédrica más los tiolatos y converge en otra estructura donde parecen dos pentágonos en “sándwich”, uno arriba y otro abajo; en ella, uno de losoros es desplazado hacia cada uno de los tiolatos y se vuelve a hacer un hueco nuevamente. Podemos ver que las contribuciones de DS del oro a esta estructura son negativas quedando solo en $3\mu_B$ el MM. De esta estructura sin tiolatos se trató de lograr estabilidad pero no se alcanzaron frecuencias positivas.

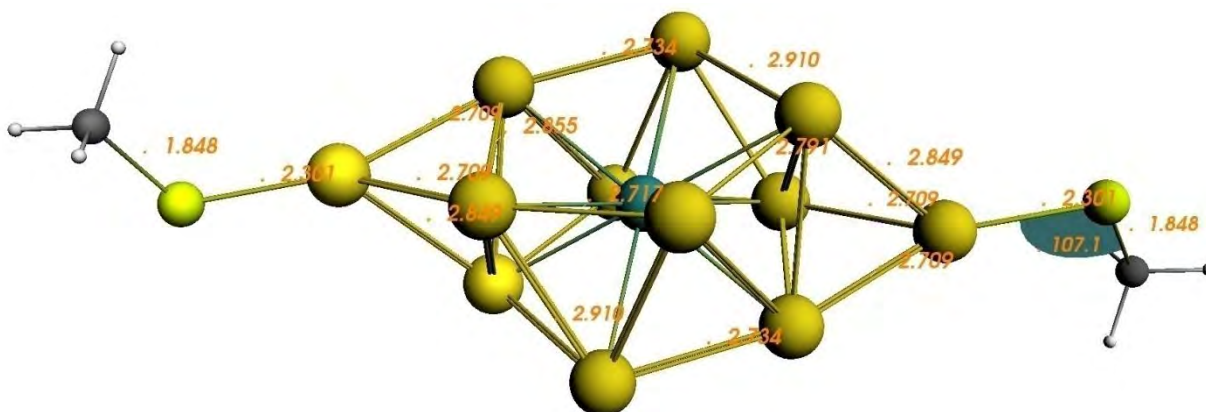


Figura 4.6 Estructura Mn@Au₁₂[SCH₃]₂ que logró estabilidad al aplicarle dos tiolatos.

Cúmulo Mn@Au₁₂[SCH₃]₃

La siguiente figura 4.7 también parte de la estructura de la figura 4.1 se le agregan los 3 tiolatos y se relaja, el resultado es una geometría con simetría C₁. En este caso los tiolatos proporcionaron solo un electrón itinerante dando un MM de $4\mu_B$ y el “gap” más estable de las geometrías expuestas con tiolatos. En esta estructura nuevamente se generan huecos.

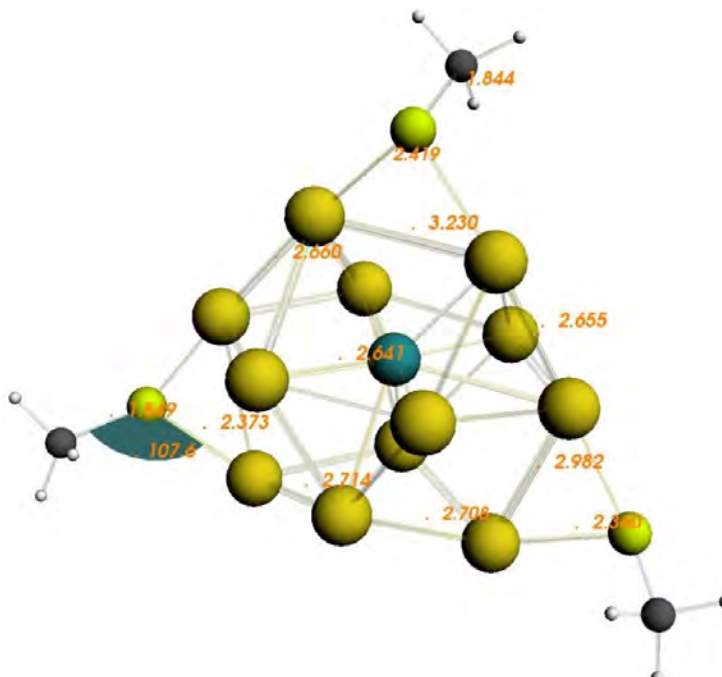


Figura 4.7 Estructura sin simetría Mn@Au₁₂[SCH₃]₃, que logra estabilidad al aplicarle 3 tiolatos.

Cúmulo $\text{Mn@Au}_{12}[\text{SCH}_3]_4$

Esta estructura (4.8) al igual que las otras parte del icosaedro y resulta en una estructura sin simetría aparente, con un hueco que llega al centro directo al Mn; al ir modificando la estructura para obtener la estabilidad, es decir frecuencias positivas, pasó de $3\mu_B$ de MM a $5\mu_B$ de MM, esto confirma que el MM está enteramente ligado a la forma de la estructura, la lógica de lo anterior se debe a que el acomodo de los MO se distribuyen de acuerdo a cada posición relativa de cada uno de los átomos afectando el MM.

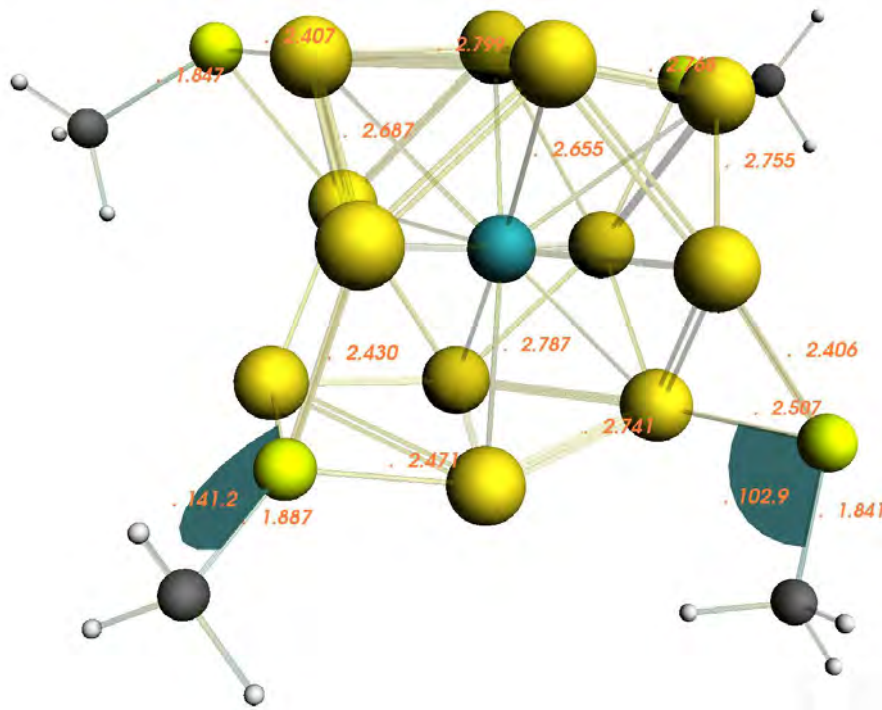


Figura 4.8 Estructura $\text{Mn@Au}_{12}[\text{SCH}_3]_4$

Cúmulo Mn@[AuSCH₃]₁₂****

En el último de los isómeros figura (4.9) por cada Au le corresponde un SCH₃ a pesar de que comenzó en una estructura Icosaédrica con los tiolatos dirigidos al centro la optimización de geometría abrió un hueco como lo vemos en la figura. Desafortunadamente, no se pudieron hacer los cálculos debido a la gran cantidad de tiempo de cómputo que necesita. Fuera de esta cuestión, ésta sería la estructura con el “gap” menor de todos, lo cual nos podría indicar que para hacerla estable habría que deformarla un poco hacia las frecuencias negativas, si es el caso.

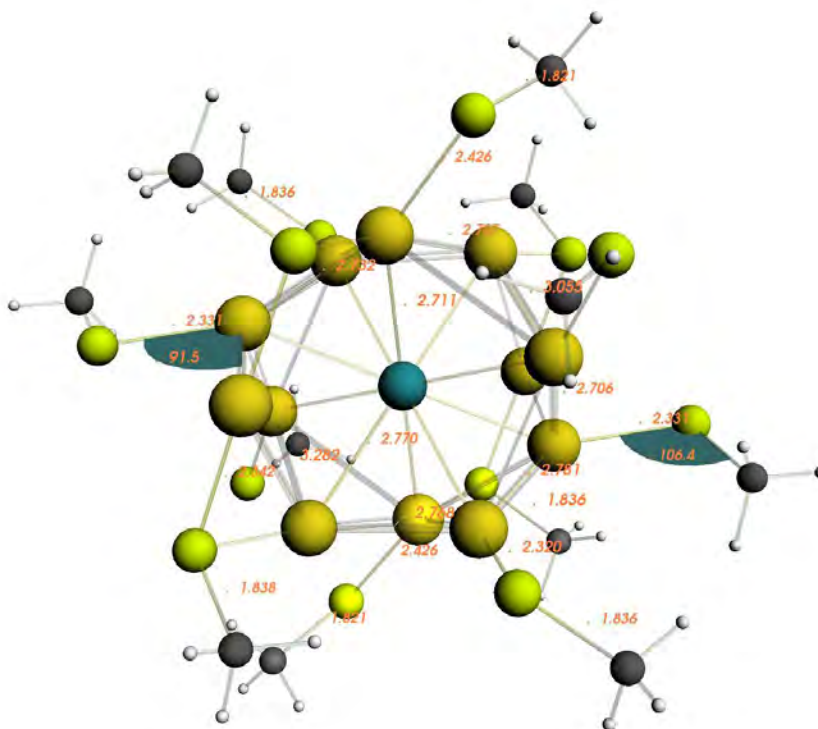


Figura 4.9 Estructura Mn@Au₁₂[SCH₃]₁₂

	BE (eV)	μ_m [μ_B]	GAP HL
Mn@Au ₁₂ SCH ₃	-62.321	4	0.374
Mn@Au ₁₂ [SCH ₃] ₂	-86.340	3	0.343
Mn@Au ₁₂ [SCH ₃] ₃	-112.827	4	0.386
Mn@Au ₁₂ [SCH ₃] ₄	-136.424	5	0.070
Mn@[AuSCH ₃] ₁₂ *	-333.481	5	0.038

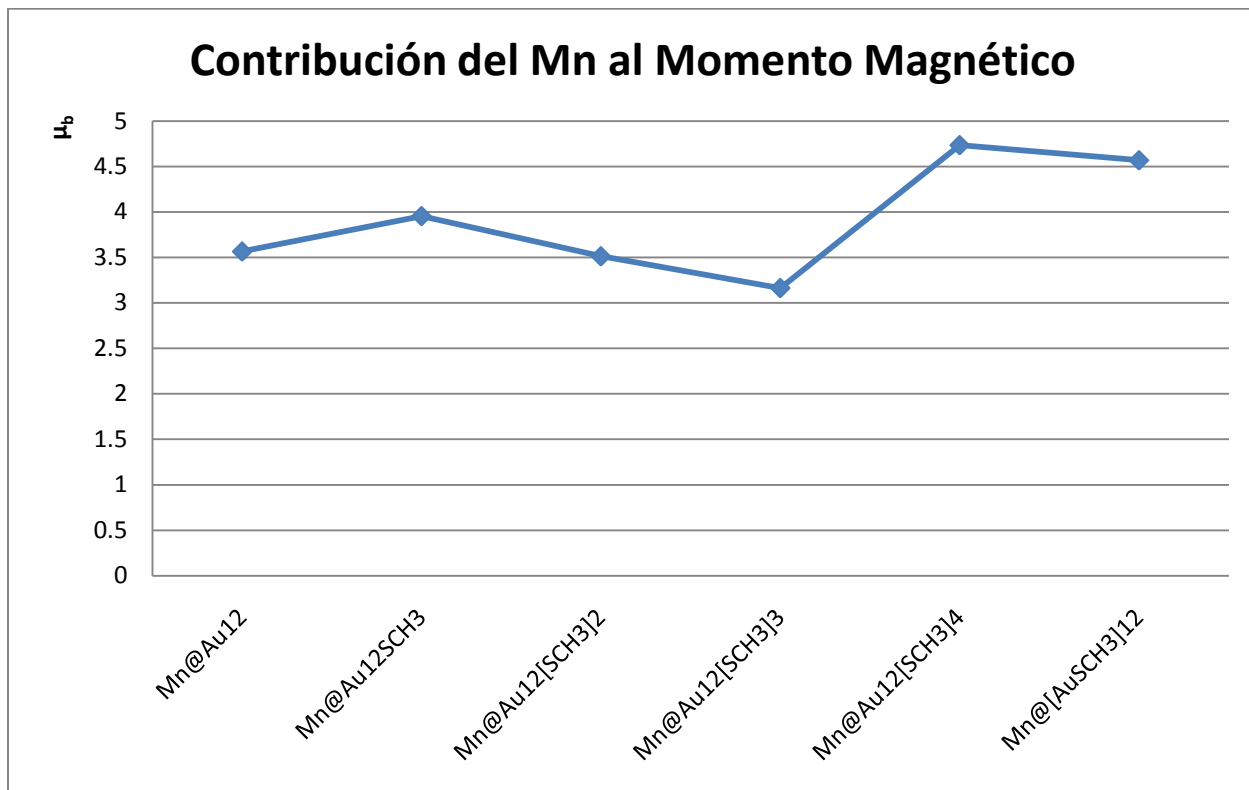
Tabla 4.4 Energía de enlace, momentos magnéticos y Gap HL de los diferentes elementos de Mn@Au₁₂[SCH₃]_n.

**** Debido a la complejidad de esta estructura el tiempo de cómputo para calcular frecuencias fue excesivo por lo cual no se logró terminar el proceso en 128 procesadores a lo largo de 10 días que es el tiempo máximo que permite Kambalam la supercomputadora de la UNAM por cada Job.

	Mn@Au ₁₂ SCH ₃	Mn@Au ₁₂ [SCH ₃] ₂	Mn@Au ₁₂ [SCH ₃] ₃	Mn@Au ₁₂ [SCH ₃] ₄
	DS	DS	DS	DS
Mn	3.955	3.513	3.163	4.735
Au	0.013	-0.050	0.041	0.176
Au	-0.041	-0.053	0.043	-0.031
Au	-0.002	-0.077	-0.001	-0.110
Au	-0.135	-0.044	0.038	-0.045
Au	0.085	-0.049	0.117	0.001
Au	0.033	-0.062	0.074	-0.057
Au	0.097	-0.062	0.106	0.060
Au	-0.007	-0.049	0.052	-0.053
Au	-0.153	-0.044	0.163	0.021
Au	-0.014	-0.077	-0.022	-0.037
Au	0.084	-0.053	0.143	-0.072
Au	0.085	-0.050	0.072	0.259
C	-0.010	-0.004	-0.004	-0.006
H	-0.003	0.002	-0.001	0.006
H	0.003	0.002	-0.001	0.000
H	-0.003	0.000	-0.001	0.001
S	0.013	0.079	-0.002	0.068
C		-0.004	-0.007	-0.013
H		0.002	-0.002	-0.002
H		0.002	0.000	0.001
H		0.000	-0.001	0.001
S		0.079	0.017	0.035
C			0.000	0.001
H			0.001	0.000
H			0.000	-0.001
H			0.000	0.000
S			0.012	-0.014
C				0.011
H				0.002
H				0.004
H				0.001
S				0.061
Suma	4.000	3.000	4.000	5.000

Tabla 4.5 Densidad de carga y densidad de spin tomado del análisis de poblaciones de Mulliken de 4 estructuras.

Podemos ver que las contribuciones de momentos magnéticos de los cúmulos son aportadas por el manganeso y esta contribución no parece tener una tendencia por los tiolatos que se le insertaron.



Grafica 4.1 Contribución del Mn al momento magnético de los cúmulos con tiolatos.

Conclusiones

En este trabajo se estudiaron algunas estructuras estables para los cúmulos Mn@Au_6 y Mn@Au_{12} desnudos y pasivados con metanotiolatos utilizando la Teoría de la Funcional de la densidad. Para este análisis se buscaron estructuras que fueran estables tanto desde el punto de vista electrónico (aplicando el principio *aufbau*) como vibracional mediante el cálculo del espectro de frecuencias. Para las estructuras que resultaron estables se calcularon las poblaciones de Mulliken (carga y espín) y a partir de éstas se calcularon los momentos magnéticos total y del átomo de Manganeso.

En primer lugar se encontró la estructura Mn@Au_6 con simetría hexagonal (D_{6h}) y la comparamos con los resultados de la literatura, con el propósito de validar el método usado. Encontramos que el espín total para este cúmulo es de $3/2$. Se aplicó el modelo “Jellium” con simetría axial y pudimos constatar que de los electrones que aporta el Manganeso, cuatro se aparearon con los oros y tres quedaron itinerantes, siendo estos 3 los que dan el momento magnético del cúmulo que es de $3 \mu_B$. Pudimos constatar que esta simetría no fue la más estable, como podría pensarse por su alta simetría, sino la de simetría C_s por apenas 0.07 eV. Esta última estructura tiene el momento magnético más grande ($5\mu_B$), una BE de -21.44 eV y un “gap” HL de 1.03. Pudimos concluir que en ambos casos el modelo jellium es compatible con estos resultados, el primero para simetría axial y el segundo sin simetría, explicando perfectamente el momento magnético total obtenido de primeros principios. Se estudió también un cúmulo con una simetría cercana a la hexagonal pero ligeramente alargada que conserva solo un plano vertical de reflexión (C_{2v}). Ésta última está a cerca de 0.5 eV de las otras dos y su momento magnético total es igual a la de la hexagonal mostrando que esta deformación no afecta apreciablemente la simetría axial. Se hizo un pequeño estudio del efecto de la base y la funcional escogiendo la base TZ2P y la funcional PW91.

El “gap” HL del cúmulo Mn@Au_6 , con simetría D_{6h} , con respecto al $\text{Mn@Au}_6\text{SCH}_3$ con la misma simetría no cambió, lo que no sucedió con la simetrías C_s , que al insertarle un tiolato al Mn@Au_6 si disminuyo considerablemente pasando de 1.03 eV a 0.20 eV. Esto indica una disminución en la estabilidad química que se puede deber en parte a que el cúmulo sufrió un cambio en su estructura esquelética al insertarle el tiolato. De aquí podemos afirmar que en el primer caso el efecto de la adsorción del tiolato puede considerarse como una pequeña perturbación en el sistema, lo cual no modifica apreciablemente el potencial “Jellium” como pudimos verificar posteriormente, mientras que en el segundo caso no es así. En las dos simetrías los momentos magnéticos aumentaron en $1\mu_B$ dado que el átomo de azufre cedió un electrón, de la misma manera, el momento magnético que el manganeso proveyó al cúmulo, aumentó en $0.16\mu_B$ cuando se le agrego el tiolato en D_{6h} , de acuerdo al análisis poblacional de Mulliken. En la simetría C_s sucede lo mismo con el manganeso al insertarle el tiolato, este tiene un aumento de $0.26\mu_B$. Cuando se le insertan dos tiolatos al D_{6h} , el “gap” HL disminuye con respecto al desnudo (por 0.39 eV), a diferencia del momento magnético en el manganeso que gana $0.15 \mu_B$ pero pierde con respecto al que solo tiene un tiolato en $0.08\mu_B$ que es poco significativa. La ganancia mayor en cuanto a estabilidad química y momento magnético, es en el cúmulo con 6 tiolatos con la simetría D_{6h} , la diferencia con respecto al cúmulo desnudo es de 0.2 eV y $0.44 \mu_B$ hacia arriba, respectivamente. Con estos datos podemos concluir que la estructura más estable con tiolatos es la hexagonal 6-6 (6 oros – 6 tiolatos) y el manganeso insertado en ella sufre un incremento en su momento magnético de 3.675 a $4.117 \mu_B$ y el sistema un aumento en su momento magnético total de 3 a $5 \mu_B$. Por otro lado las estructuras asimétricas tipo C_s resultaron inestables para la mayoría de las combinaciones con tiolatos y tener un “gap” HL muy pequeño aunque favorecen mayores estados de espín total y de mayor

momento magnético del átomo de manganeso. Todos los resultados para el momento magnético total fueron explicados también con el modelo “Jellium” suponiendo que los tiolatos perturban débilmente al cúmulo.

La estructura icosaédrica para el Mn@Au_{12} no resultó estable, debido a los orbitales moleculares que los electrones itinerantes del Mn en una estructura cerrada proveen. Al romper la simetría con un tiolato, acabó abriéndose y formándose varios huecos (cuboctaedro), estos huecos pueden ser una característica de estructuras con dopantes ferromagnéticos en el interior, rodeada de materiales con características como los oros. La estructura más estable resultó ser el cuboctaedro, con un momento magnético de $5\mu_B$, una BE de 36.75 eV, y un “gap” HL de 0.36 eV. En cuanto a la estabilidad química la estructura más estable es la $2D_{6h}$ con 0.39 eV y $3\mu_B$ de momento magnético. La menos estable, fue la $2C_5$ con solo 36.03 de BE, 0.18 de “gap” HL y un momento magnético de $5\mu_B$. Los tres cúmulos tienen muy poca diferencia en estabilidad (<1 eV) y las tres estructuras contienen huecos.

Los isómeros $\text{Mn@Au}_{12}[\text{SCH}_3]_n$ ($n = 1, 2, 3, 4, 12$) partieron de una simetría Icosaédrica a la que se le añadieron los n tiolatos y convergieron en diferentes estructuras, éstas variaron en su momento magnético. La aportación del manganeso al momento magnético del cúmulo es variable teniendo valores entre 3.162 para la distribución 12-3 hasta 4.735 para la 12-4. La estabilidad química para los tres primeros ($n = 1, 2, 3$) fue muy similar ~ 0.3 eV mientras que los dos últimos se fueron muy abajo, lo que significa que la estructura de 12 oros con más tiolatos puede ser químicamente poco estable incluso a la correspondiente 12-12.

Finalmente podemos acotar algunas conclusiones generales del trabajo. Verificamos que el átomo de Manganeso puede ser estable insertado dentro de estructuras cerradas formadas por átomos de oro. En el caso de estructuras planas como Mn@Au_6 pudimos ver que hay una fuerte competencia entre la estructura hexagonal y la asimétrica C_s , las cuales tienen muy diferentes momentos magnéticos que pueden explicarse por el modelo “Jellium” axial. En el caso Mn@Au_{12} , vimos la necesidad de la jaula a abrir huecos para lograr estabilizar al átomo magnético en su interior. También demostramos que estas estructuras pueden ser estables cuando se pasivan con tiolatos y que en general tienden a aumentar su momento magnético total por los electrones itinerantes aportados por el átomo de azufre. Sin embargo, para el caso tridimensional vimos que conforme aumenta el número de tiolatos las estructuras van disminuyendo su H-L y por tanto su estabilidad química.

Dados los resultados de estas estructuras, el trabajo se podría seguir desarrollando, cambiando el dopante actual en los oros con otros metales y analizar cómo cambia el momento magnético. Ya que todas las estructuras presentan una tendencia a abrirse, se podría pensar en la tendencia de formar nanotubos para usos en sistemas magnéticos.

Apéndice I

Ocupación de orbitales cercanos al gap HL

- I. Ocupación de orbitales cercanos al “gap” HL para Mn@Au₆ con simetría Hexagonal D_{6h} , Spin 3/2, XC GGA-PW91 y con la geometría de la tabla 3.1, todos los electrones QZ4P.

Mn@Au6

Irrep	no.	(spin)	Occup	E (au)	E (eV)	
B1.g	9	A	1	-2.59E-01	-7.0438	
E2.g	26	B	2	-2.57E-01	-6.9801	
E2.g	26	A	2	-2.56E-01	-6.955	
E1.g	13	B	2	-2.52E-01	-6.8656	
E1.g	14	A	2	-2.49E-01	-6.7726	
B2.u	17	B	1	-2.41E-01	-6.5637	
B2.u	17	A	1	-2.40E-01	-6.5177	
A1.u	4	B	1	-2.36E-01	-6.4321	
A1.u	4	A	1	-2.35E-01	-6.3922	
E1.u	29	B	2	-2.34E-01	-6.3697	
E2.g	27	A	2	-2.32E-01	-6.3111	
A2.g	9	B	1	-2.31E-01	-6.298	
E1.u	29	A	2	-2.29E-01	-6.2348	
A2.g	9	A	1	-2.28E-01	-6.2144	
E2.g	27	B	2	-1.95E-01	-5.2971	HOMO
E2.g	28	A	0	-1.69E-01	-4.6013	LUMO
E1.g	14	B	0	-1.38E-01	-3.7512	
A1.g	22	B	0	-1.37E-01	-3.7183	
E2.g	28	B	0	-1.24E-01	-3.3832	
A1.g	23	A	0	-1.23E-01	-3.3356	
A1.g	23	B	0	-1.14E-01	-3.1013	
A2.u	12	A	0	-1.03E-01	-2.8085	
A2.u	12	B	0	-9.79E-02	-2.6652	
B2.u	18	B	0	-9.27E-02	-2.5215	
B2.u	18	A	0	-8.53E-02	-2.3199	
B1.u	10	B	0	-6.91E-02	-1.8796	

II. Ocupación de orbitales cercanos al “gap” HL para Mn@Au6 con simetría C_s , Spin 5/2, XC GGA-PW91, todos los electrones QZ4P.

Irrep	no.	(spin)	Occup	E (au)	E (eV)	
AA	165	A	1	-2.51E-01	-6.8378	
AA	163	B	1	-2.50E-01	-6.8056	
AAA	81	A	1	-2.48E-01	-6.753	
AAA	79	B	1	-2.48E-01	-6.7471	
AA	166	A	1	-2.47E-01	-6.7218	
AA	164	B	1	-2.46E-01	-6.6914	
AA	165	B	1	-2.44E-01	-6.6445	
AA	167	A	1	-2.43E-01	-6.619	
AAA	82	A	1	-2.39E-01	-6.5069	
AAA	80	B	1	-2.38E-01	-6.4749	
AA	168	A	1	-2.29E-01	-6.2281	
AA	166	B	1	-2.29E-01	-6.2185	
AA	169	A	1	-2.24E-01	-6.1064	
AA	167	B	1	-2.02E-01	-5.4881	
AA	170	A	1	-1.93E-01	-5.2488	HOMO
AA	168	B	0	-1.55E-01	-4.2193	LUMO
AA	171	A	0	-1.48E-01	-4.031	
AA	169	B	0	-1.47E-01	-3.9988	
AA	172	A	0	-1.39E-01	-3.7857	
AAA	81	B	0	-1.36E-01	-3.7016	
AAA	82	B	0	-1.34E-01	-3.6552	
AA	170	B	0	-1.34E-01	-3.6452	
AA	171	B	0	-1.20E-01	-3.2632	
AA	172	B	0	-1.15E-01	-3.119	
AA	173	A	0	-1.07E-01	-2.9231	
AAA	83	A	0	-1.04E-01	-2.8273	
AAA	83	B	0	-9.43E-02	-2.5653	
AA	173	B	0	-9.17E-02	-2.4964	
AA	174	A	0	-6.23E-02	-1.694	
AA	174	B	0	-5.48E-02	-1.4904	

III. Ocupación de orbitales para Mn@Au6 con simetría C_{2v}, Spin 3/2, XC GGA PBE y todos los electrones QZ4P.

Irrep	no.	(spin)	Occup	E (au)	E (eV)	
B3	60	A	1	-2.53E-01	-6.8888	
B2	61	A	1	-2.53E-01	-6.8757	
B1	58	A	1	-2.53E-01	-6.8748	
A	64	A	1	-2.51E-01	-6.8373	
B2	62	A	1	-2.47E-01	-6.7242	
A	65	A	1	-2.46E-01	-6.6963	
B2	62	B	1	-2.46E-01	-6.6942	
A	64	B	1	-2.44E-01	-6.641	
B2	63	A	1	-2.41E-01	-6.5692	
B1	59	B	1	-2.40E-01	-6.5324	
B1	59	A	1	-2.38E-01	-6.471	
B2	63	B	1	-2.36E-01	-6.4324	
A	66	A	1	-2.36E-01	-6.4111	
B2	64	A	1	-2.32E-01	-6.3135	
B3	60	B	1	-2.32E-01	-6.3037	
B1	60	A	1	-2.29E-01	-6.2221	
B3	61	A	1	-2.26E-01	-6.1413	
B1	60	B	1	-1.94E-01	-5.2841	
A	65	B	1	-1.91E-01	-5.2017	HOMO
B1	61	A	0	-1.71E-01	-4.6641	LUMO
A	67	A	0	-1.71E-01	-4.6505	
B2	64	B	0	-1.41E-01	-3.8242	
B3	61	B	0	-1.36E-01	-3.6882	
A	66	B	0	-1.35E-01	-3.6656	
B1	61	B	0	-1.26E-01	-3.4203	
A	67	B	0	-1.25E-01	-3.4031	
A	68	A	0	-1.22E-01	-3.3166	
B2	65	B	0	-1.12E-01	-3.049	
A	68	B	0	-1.11E-01	-3.0224	
B2	65	A	0	-1.09E-01	-2.9742	
B1	62	A	0	-9.81E-02	-2.6681	
B1	62	B	0	-9.24E-02	-2.5151	
B3	62	B	0	-7.11E-02	-1.9359	

Apéndice II

Archivos ASSCI para compilar en Linux

1.

- a. Scipt para optimizar estructura en Mn@Au6, simetría D_{6H} con XC GGA-PW91, Base TZ2P, Zora , etc.

```
#!/bin/sh
#$ -V
#$ -cwd
#$ -N AuTest
#$ -pe orte 8

$ADFBIN/ADF << eor > au6Mn-tz2p-pw91-3-r2.2.out
TITLE au6-GO

COMMENT
Primer cálculo de prueba.
END

INTEGRATION 6.0

XC
gga PW91
END

Basis
Type TZ2P
END

SYMMETRY D(6H) tol=0.001

RELATIVISTIC Scalar ZORA

GEOMETRY
Optim cartesian
Iterations 300
Converge E=1.0e-7 grad=1.0e-6
Step Rad=0.1 Angle=3
END

SCF
Iterations 1000
END

ATOMS
Au      0.00000000 -2.20000000 0.00000000
Au      1.90525589 -1.10000000 0.00000000
Au      1.90525589  1.10000000 0.00000000
Au      0.00000000  2.20000000 0.00000000
Au     -1.90525589 -1.10000000 0.00000000
Au     -1.90525589  1.10000000 0.00000000
Mn      0.00000000  0.00000000 0.00000000
END

Unrestricted

Charge 0 3
eor

mv TAPE21 au6Mn-tz2p-pw91-3-r2.2.t21
```

- b. Script de cálculo “Single Point” en Mn@Au6 para encontrar energías, orbitales, etc. Del resultado de la optimización en a.

```

#!/bin/sh
#$ -V
#$ -cwd
#$ -N AuTest
#$ -pe orte 8

$ADFBIN/ADF << eor > au6Mn-TZ2P-pw91-3-r2.66-
mld.out
TITLE au6-MLD

COMMENT
Primer cálculo de prueba.
END

INTEGRATION 6.0

XC
gga PW91
END

Basis
Type TZ2P
Core None
Au Au.4f
END

SYMMETRY D(6H) tol=0.001

RELATIVISTIC Scalar ZORA

SCF
Iterations 1000
mixing 0.1
lshift 0.05
diis n=0
Converge 1.0E-4
End

Occupations KeepOrbitals=1000

ATOMS
1.Au 0.000000 -2.661436 0.000000
2.Au 2.304871 -1.330718 0.000000
3.Au 2.304871 1.330718 0.000000
4.Au 0.000000 2.661436 0.000000
5.Au -2.304871 -1.330718 0.000000
6.Au -2.304871 1.330718 0.000000
7.Mn 0.000000 0.000000 0.000000
END

Unrestricted

Charge 0 3
eor

mv TAPE21 au6Mn-TZ2P-pw91-3-r2.66-mld .t21

```

- c. Script del cálculo de frecuencias en Mn@Au6 el siguiente paso después de compilar los dos anteriores.

```

#!/bin/sh
#$ -V
#$ -cwd
#$ -N AuTest
#$ -pe orte 8

$ADFBIN/ADF << eor > au6Mn-TZ2P-pw91-3-r2.66-
mld-frec.out

TITLE au6-

COMMENT
Primer calculo de prueba.
END

INTEGRATION 6.0

```

XC
gga PW91
END

Basis
Type TZ2P
Core None
Au Au.4f
END

SYMMETRY D(6H) tol=0.001

RELATIVISTIC Scalar ZORA

SCF
Iterations 1000
mixing 0.1
lshift 0.05
diis n=0
Converge 1.0E-4
End

GEOMETRY
frequencies
Iterations 1000
END

Occupations KeepOrbitals=1000

ATOMS

1.Au	0.000000	-2.661436	0.000000
2.Au	2.304871	-1.330718	0.000000
3.Au	2.304871	1.330718	0.000000
4.Au	0.000000	2.661436	0.000000
5.Au	-2.304871	-1.330718	0.000000
6.Au	-2.304871	1.330718	0.000000
7.Mn	0.000000	0.000000	0.000000

END
Unrestricted

Charge 0 3
eor

mv TAPE21 au6Mn-TZ2P-pw91-3-r2.66-ml-d-frec.t21

Bibliografia

- [1] M Samah, M Bouguerra, L Guerbous and M Berd, DFT based study of Au_n (4–7) clusters: new stabilized geometries, *Physica Scripta* 75 (2007) 411-413.
- [2] Die Dong, Kuang Xiao-Yu, Guo Jian-Jun, Zheng Ben-Xia, Density functional theory study of Au_nMN(n=1-8) clusters, *Journal of physics and chemistry of solids* 71 (2010) 770-775.
- [3] Meng Zhang, Li-Ming He, Li-Xia Zhao, Xiao-Juan Feng and You-Hua Luo, Tuning Magnetic Moments by 3d transition-Metal-Doped Au₆ Clusters, *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 6491-6496.
- [4] Ajanta Deka, Ramesh C. Deka, Structural and electronic properties of stable Au_n (n = 2–13) clusters: A density functional study, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 870 (2008) 83–93.
- [5] Philipp Gruene et al, Structures of Neutral Au₇, Au₁₉, and Au₂₀ Clusters in the Gas Phase, *AAAS Science* 321, 674 (2008).
- [6] B. K. Rao and P. Jena, Giant Magnetic Moments of Nitrogen-Doped Mn Clusters and their Relevance to Ferromagnetism in Mn-Doped GaN, *Physical Review Letters*.
- [7] Takeshi-Iwasa, Katsuyuki Nobusada, Gold-thiolate core-in-cage cluster Au₂₅(SCH₃)₁₈ shows localized spins in charged states, *Chemical Physycs Letters* 441 (2007) 268-272.
- [8] Tibor Höltzl, et al, Comment on “Tuning Magnetic Moments by 3D transition-Metal-Doped Au₆ Cluster”, *Journal of physics and chemistry of solids* 113, 21016-21018.
- [9] J. Graciani, J. Oviedo, J.F. Sanz V@Au₁₂, an improved novel catalyst for CO oxidation, *J. Phys. Chem B* 110(2006)11600-11603.
- [10] L. Zhu, J. Wang, F. Ding. Gold nanotube encapsulation enhanced magnetic properties of transition metal monoatomic chains: An an initio study, *J. Chem Phys* 130 (2009)064706.
- [11] *Inorganic Chemistry* Huheey, JE, 3rd ed. Harper and Row, New York.
- [12] Ira N. Levine, *Quantum chemistry*, Prentice Hall.
- [13] David B. Cook, *Handbook of computational chemistry*, Oxford University Press.
- [14] Klaus Capelle, *A Bird’s-Eye View of Density Functional Theory*, *Brazilian Journal of Physics*.
- [15] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density Functional Theory* (Springer, Berlin, 1990).
- [16] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, Oxford, 1989).
- [17] Lucjan Piela, *Ideas of quantum chemistry*, Elsevier.
- [18] Ewald Janssens, Hiromasa Tanaka, Sven Neukermans, Roger E Silverans and Peter Lievens, Two-dimensional magic numbers in mass abundances of photofragmentes bimetallic clusters, *New Journal of Phisics* 5 (2003) 46-1-46.10.1367-2630/03/00046+10.
- [19] Errol Lewars, *Computational Chemistry - Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*, Kluwer Academic Publishers, 482 pp.
- [20] Donald D. Fitts, *Principles of quantum mechanics as applied to chemistry and chemical physics*, Cambridge University Press.
- [21] G. Te Velde, F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S.J.A. Van Gisbergen, J.G. Snijders, T. Ziegler, Chemistry with ADF, *J. Phys Chems of solids* 71(2010)770-775.
- [22] Neil Barlett, *Relativistic Effects and the chemistry of gold*, *Gold Bulletin University of California*, 1998 (31).
- [23] Aurora E. Clark and Ernest R. Davidson, Local Spin, *J. chem. Phys* V115N16-22/10/2001.
- [24] J. Li, X. Li, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, Au₂₀: A Tetrahedral Cluster, *Science* 299, 864 (2003).