



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**MAESTRÍA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**  
*(ELECTRÓNICOS)*

**“ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE  
NANOCÚMULOS DE  $Al_xBi_yN_z$ ”**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
P R E S E N T A:

FIS. ALAN JOEL MIRALRIO PINEDA

TUTOR PRINCIPAL:

**DR. LUIS ENRIQUE SANSORES CUEVAS**  
*INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES*

COMITÉ TUTOR:

**DRA. ANA MARIA MARTÍNEZ VÁZQUEZ**  
*INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES*

**DR. LUIS EMILIO ORGAZ BAQUÉ**  
*FACULTAD DE QUÍMICA*

MÉXICO D.F. ENERO 2013



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.

# Agradecimientos

*Antes que todo quiero agradecer a mi familia, en primer lugar a mis padres.*

*A mi mamá, por apoyarme en cuanto proyecto he emprendido y por siempre alentarme a seguir preparándome.*

*A mi papá, por apoyarme en mis estudios y enseñarme a trabajar incesantemente.*

*A mi hermana con la que he convivido toda mi vida, por soportarme en las buenas y en las malas.*

*A mis sobrinas, por toda la alegría y cariño que recibo de ellas.*

*A mis hermanos, que de alguna forma me han ayudado cuando los he necesitado.*

*A las personas que han sido muy importantes en mi vida, sin ser directamente de mi familia me han apoyado por tantos años. Son mi segunda familia.*

*A mis amigos, con los cuales he compartido gran parte de mi vida, por todos los momentos felices. Algunos que me han sufrido por años, desde la secundaria, preparatoria y hasta la universidad.*

*Verdaderas amistades casi no se encuentran en la vida, espero siempre conservarlas, corresponder su cariño, paciencia y el apoyo que siempre me han brindado.*

*A mi asesor el Dr. Luis Enrique Sansores Cuevas, por brindarme su apoyo todos estos años y por la dirección de este trabajo, su ayuda es invaluable.*

*Al jurado asignado para la revisión de éste trabajo, por sus importantes correcciones y anotaciones en esta tesis.*

*A la Universidad Nacional Autónoma de México, en especial al Instituto de Investigaciones en Materiales que apoyó este trabajo mediante el programa Bisnano, de colaboración científica México-Unión Europea (FP7-NMP-2010-EU-MEXICO), al CONACYT por la beca de maestría y por los acuerdos de subvención 263878 y 125141 respectivamente, los resultados del presente trabajo fueron posibles gracias a los programas y apoyos otorgados.*

**¡GRACIAS A TODOS!**

## *Armonía, Remedios Varo (1956)*



“**E**l personaje está tratando de encontrar el hilo invisible que une a todas las cosas, por eso en un pentagrama de hilos de metal ensarta toda clase de objetos, desde el más simple, hasta un papelito que contiene una fórmula matemática, que es, ya en sí, un cúmulo de cosas; cuando consigue colocar en su sitio los diversos objetos, soplando por la clave de sol que sostiene el pentagrama, debe salir una música no solo armoniosa, si no también objetiva, es decir, capaz de mover las cosas a su alrededor, si así deseara usarla. La figura que se desprende de la pared y colabora con él, respresenta el azar, que tantas veces interviene en en todos los descubrimientos, pero el azar objetivo, el que está fuera de nuestro mundo, o mejor dicho más allá de él, que se encuentra conectado con el mundo de las causas y no de los fenómenos, que es el nuestro”\*.

*Я сделаю уравнений стихи и слова искусства.*

---

\* Remedios Varo

# Índice

<b>1</b>	<b>Resumen</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Introducción</b>	<b>2</b>
<b>2.1</b>	<b>Bismuto</b>	<b>3</b>
2.1.1	Bi nanoscópico	5
<b>2.2</b>	<b>Aluminio</b>	<b>6</b>
2.2.1	Al nanoscópico	7
<b>2.3</b>	<b>Nitrógeno</b>	<b>8</b>
2.3.1	N nanoscópico	9
<b>2.4</b>	<b>Compuestos binarios y ternarios</b>	<b>9</b>
<b>3</b>	<b>Planteamiento del problema</b>	<b>12</b>
<b>4</b>	<b>Objetivos</b>	<b>12</b>
<b>5</b>	<b>Metodología</b>	<b>13</b>
<b>5.1</b>	<b>Resumen del método</b>	<b>13</b>
<b>5.2</b>	<b>Mínimos de la superficie de energía potencial</b>	<b>13</b>
<b>5.3</b>	<b>Mecánica molecular</b>	<b>14</b>
<b>5.4</b>	<b>Hartree-Fock</b>	<b>15</b>
5.4.1	Aproximación Born-Oppenheimer:	16
5.4.2	Soluciones aproximadas en HF	17
<b>5.5</b>	<b>Teoría del funcional de la densidad</b>	<b>18</b>
5.5.1	Problema de N cuerpos	19
5.5.2	Teoremas de Hohenberg-Kohn	19
5.5.3	Ecuaciones de Kohn-Sham	20
5.5.4	Funcionales	21
5.5.5	Funcional meta-GGA M06-L	24
5.5.6	Bases	25
5.5.7	Pseudopotenciales	27
5.5.8	Bases usadas	28
5.5.9	Gaussian09 y Gaussview 5	28
<b>5.6</b>	<b>Monte Carlo</b>	<b>29</b>
5.6.1	Teorema de Weierstrass	30
5.6.2	Métodos de optimización global	30
5.6.3	Método de Monte Carlo	31
<b>5.7</b>	<b>Código AlBiN</b>	<b>31</b>
5.7.1	Aproximación de cúmulos esféricos	31
5.7.2	Características del código	33
<b>6</b>	<b>Resultados</b>	<b>36</b>
<b>6.1</b>	<b>Validación del método DFT</b>	<b>36</b>
6.1.1	Comparación de distancias y frecuencias en $\text{Bi}_2$ y $\text{Bi}_2^+$	36
6.1.2	Comparación de VDE en $\text{Al}_{n=1-5}\text{Bi}$	37
<b>6.2</b>	<b>Validación del método Monte Carlo + optimización DFT</b>	<b>39</b>
6.2.1	Comparación de los mínimos globales en $\text{Al}_{n=2-5}$ , $\text{Bi}_{n=2-5}$ y $\text{N}_{n=2-5}$	40
<b>6.3</b>	<b>Cúmulos de <math>\text{Al}_x\text{Bi}_y\text{N}_z</math></b>	<b>41</b>
6.3.1	Mínimos locales	41
6.3.2	Mínimos globales	42
6.3.3	Brechas HOMO-LUMO	47

6.3.4	Cúmulos de alta multiplicidad	52
6.3.5	Estabilidad de los cúmulos $Al_xBi_yN_z$	53
<b>7</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>66</b>
<b>8</b>	<b>Apéndices</b>	<b>67</b>
<b>8.1</b>	<b>Código</b>	<b>67</b>
<b>8.2</b>	<b>Mínimos locales</b>	<b>69</b>
<b>8.3</b>	<b>Energías de los orbitales y brechas HOMO-LUMO</b>	<b>74</b>
<b>9</b>	<b>Referencias</b>	<b>76</b>

# Abreviaturas

---

Aproximación de la densidad de espín local	<i>LSDA</i>
Aproximación de la densidad local	<i>LDA</i>
Campo autoconsistente	<i>SCF</i>
Campo de fuerzas	<i>FF</i>
Campo de fuerzas universal	<i>UFF</i>
Hartree-Fock	<i>HF</i>
Mecánica molecular	<i>MM</i>
Modelo del jellium esférico	<i>JSM</i>
Orbitales de tipo gaussiano	<i>GTO</i>
Orbitales de tipo gaussiano contraídos	<i>CGTO</i>
Superficie de energía potencial	<i>PES</i>
Teoría de los funcionales de la densidad	<i>DFT</i>
Tiempo de vuelo	<i>TOF</i>

---

# 1 Resumen

## Equation Section (Next)

Se estudió la estructura electrónica de los cúmulos estables de  $\text{Al}_x\text{Bi}_y\text{N}_z$  con energía mínima global, desde 2 hasta 5 átomos, mediante teoría de los funcionales de la densidad. Estos cúmulos se encontraron mediante un método estocástico de minimización (Monte Carlo) que buscó geometrías candidatas para mínimos locales, seguido de una optimización local con DFT. Los cúmulos ternarios encontrados no se habían reportado anteriormente, muestran ser blandos, con brechas HOMO-LUMO menores a 1.6eV y energías de formación elevada (3.379-4.965eV/átomo). Los átomos de N confieren altas energías de formación a los cúmulos estudiados, los  $\text{Al}_n$  tienden a formar cúmulos de geometría plana, en especial los binarios de  $\text{Al}_n\text{N}_m$ , además sus momentos magnéticos son mayores en los cúmulos puros de Al. Los cúmulos puros  $\text{Bi}_n$  y los binarios  $\text{Bi}_n\text{N}_m$  presentan altas energías de formación (3.201-5.642eV/átomo), se esperan estables y muy duros, teniendo brechas HOMO-LUMO con energías correspondientes a fotones en el visible y el ultravioleta, con aplicaciones en la optoelectrónica y en los materiales energéticos.



## 2 Introducción

### Equation Section (Next)

Con el desarrollo de nuevas técnicas experimentales y avances teóricos se han abierto los campos de la *nanociencia* y la *nanotecnología*. En estas nuevas áreas científicas el tema de estudio principal es el comportamiento de la materia a la *escala nanométrica* ( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$ ), escala en la cual las propiedades conocidas de toda la materia en bulto (macroscópica) se modifican, abriendo una amplia gama de posibilidades en la investigación de materiales.

Los *cúmulos* son agregados atómicos o moleculares, enlazados mediante interacciones y con un número definido de constituyentes. Denominados *nanocúmulos* si el tamaño del cúmulo se encuentra en la nanoescala, están comúnmente formados por un núcleo de átomos pesados y rodeados de ligandos de átomos más ligeros. Sus propiedades al igual que otras nanoestructuras están fuertemente relacionadas con el tamaño, geometría y número de constituyentes. Esto los hace opuestos a los materiales en bulto, donde estas características son comúnmente despreciables.

La característica básica que diferencia a los cúmulos de los materiales en bulto es el tamaño finito del cúmulo. Comparando a las moléculas simples, en las cuales todos sus átomos son de superficie y el material en bulto en los cuales la cantidad de átomos superficiales se desprecia suponiendo sistemas infinitos y sin fronteras; se puede concluir que los nanocúmulos deben mezclar las propiedades moleculares con las macroscópicas, siendo necesario un estudio desde la perspectiva química y física.

Las potenciales propiedades y aplicaciones de estas nuevas estructuras, así como su tamaño menor a casi cualquier sistema biológico o electrónico actual las convierten en un tema de estudio de gran importancia.

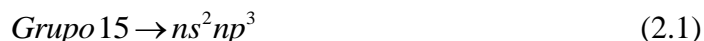
En términos de la teoría, la mayoría de los estudios en materiales metálicos en bulto parten de suponer el modelo del electrón libre, por otro lado en muchos estudios de nanocúmulos metálicos se utiliza el *modelo del jellium esférico* (SJM)<sup>[1],[2]</sup>, en el cual las cargas positivas y negativas que forman el cúmulo se suponen uniformemente distribuidas dentro de una esfera, de aquí la analogía con una gelatina formada por las cargas. Este modelo predice la existencia de cúmulos altamente estables, debido a un número adecuado de electrones que cierran capas electrónicas, de modo similar al que sucede en los orbitales de los gases nobles.

El interés de los *cúmulos metálicos* (formados por átomos que son metálicos en bulto) recae en la posibilidad de nuevas propiedades (electrónicas, ópticas, magnéticas, etc.), ya que las interacciones dominantes en el bulto (el enlace metálico) se pueden ver afectadas en la escala nanoscópica.

Los nanocúmulos metálicos han abierto nuevas posibilidades en la investigación de propiedades electrónicas de los materiales. Un elemento de interés es el *bismuto* (Bi), elemento del grupo 15 de la tabla periódica, para el cual sus propiedades macroscópicas ya son conocidas, pero sus características y aplicaciones en nanocúmulos apenas están en estudio.

Las propiedades a través del grupo 15 cambian a través de sus miembros, desde los no metales (nitrógeno, fósforo), pasando por los metaloides (arsénico, antimonio) y hasta el bismuto, un metal pesado; esto se puede entender ya que el carácter covalente de los enlaces disminuye y aumenta el carácter metálico.

Las configuraciones electrónicas de los elementos nitrogenoides (grupo 15) muestran que los electrones de valencia se encuentran en los siguientes orbitales:



Por lo tanto los elementos de este grupo son pentavalentes, con dos electrones en orbitales  $s$  y tres en orbitales  $p$ .

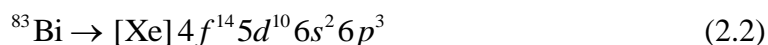
Por otro lado, los compuestos semiconductores en bulto han sido ampliamente estudiados y aplicados. Las propiedades en nanocúmulos para compuestos semiconductores en bulto son de amplio interés en la electrónica, ya que puede dar paso a nuevos dispositivos. Algunos semiconductores (por ejemplo el nitruro de aluminio) en bulto tienen potencial aplicación en la optoelectrónica, siendo de interés su comportamiento a la nanoescala.

En conjunto la investigación de los materiales ya señalados a la nanoescala es relevante, ya que sus características electrónicas, ópticas y magnéticas se pueden ver mutuamente afectadas.

## 2.1 Bismuto



El *bismuto* (Bi) es el elemento químico de número atómico 83, se encuentra en el grupo 15 de la tabla periódica. El Bi tiene la siguiente configuración electrónica básica:



Este tiene varias propiedades<sup>[3]</sup> a resaltar entre los elementos químicos: es el más pesado no radioactivo, el más diamagnético de todos los elementos naturales, tiene la conductividad térmica más baja (superado solo por el mercurio) y el mayor coeficiente Hall (la razón entre el campo eléctrico inducido en el material y el producto de un campo magnético con una densidad de corriente aplicadas perpendicularmente entre sí)

El elemento puro posee varias propiedades particulares: Es un metal frágil de color plateado-rosado, es posible encontrarlo puro en la naturaleza en su único isótopo  $^{209}\text{Bi}$ , mientras que los cristales crecidos artificialmente tienden a formar escaleras y a presentar iridiscencia en su superficie, presentando colores que van desde el amarillo hasta el azul, debido a la presencia de óxidos en su superficie, esta iridiscencia se debe al espesor variable de esta capa de óxido.

En sólido la estructura más común<sup>[4]</sup> del Bi es la forma  $\alpha$  romboédrica; aunque otros alótropos se pueden encontrar a temperaturas y presiones más altas. Los minerales más usados para obtener el Bi puro son la bismutinita ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) y el trióxido de bismuto o bismita ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), siendo Perú, Japón, México, Bolivia y Canadá los mayores productores de bismuto.

Su número de oxidación más común es el +3, encontrando también algunos compuestos donde es +5, además son posibles otros estados de oxidación, como se mostrará más adelante, estas y otras características son resultado de efectos relativistas.

El cambio en las propiedades periódicas en el Bi se debe entender como resultado de los efectos relativistas en sus electrones. Estos son relevantes para los átomos pesados ( $Z > 79$ ), donde la velocidad de los electrones internos es una fracción considerable de la velocidad de la luz  $c$ .

Con el modelo de Bohr para los átomos hidrogenoides<sup>[5]</sup>, la velocidad de un electrón  $1s$  en el Bi se obtiene como:

$$v_{1s} = \frac{2\pi e^2}{h} Z_{\text{Bi}} = .6c \quad (2.3)$$

Este aumento significativo en la velocidad de los electrones internos lleva a un aumento en la masa; éste puede ser calculado usando la relatividad especial de la siguiente forma, para un electrón  $1s$ :

$$m_{1s} = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v_{1s}}{c}\right)^2}} = 1.25m_0 \quad (2.4)$$

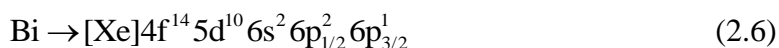
A su vez; el radio de Bohr se modifica de la siguiente forma:

$$R_{1s} = \frac{a_0}{m_{1s} Z_{\text{Bi}}} = .8 \left( \frac{a_0}{Z_{\text{Bi}}} \right) \quad (2.5)$$

Esta contracción del 20% en los orbitales  $ns$  es mayor que en los  $np$ , igualmente sus energías son menores, dando como resultado que los electrones de valencia en los orbitales  $6s^2$  estén menos disponibles para formar enlaces (estabilizándose), favoreciendo el número de oxidación +3 sobre el +5, este efecto de estabilización se conoce como *efecto del par inerte*, así mismo los compuestos de As, Sb y Bi tienden a formar ángulos de enlace<sup>[6]</sup> cercanos a los  $90^\circ$ , por los orbitales  $p$  puros que participan en el enlace.

El efecto del par inerte puede explicar las propiedades inusuales de otros elementos pesados ( $Z > 79$ ). El mercurio tiene una configuración de pseudo gas noble, teniendo sus electrones de valencia en los orbitales  $6s^2$ , dándole una configuración estable, que desfavorece la formación de  $Hg_2$ , formando solo enlaces débiles resultado de fuerzas de van der Waals, esto explica su estado líquido a temperatura ambiente.

Los efectos relativistas llevan a considerar la configuración electrónica en términos de espín-orbitales (más apropiados), ésta configuración para el Bi es:



En éste las sub-capas de valencia con  $l > 0$  se desdoblan debido al acoplamiento espín-orbita<sup>[5]</sup> en términos del número cuántico asociado al momento angular total en  $6p_{1/2}$  y  $6p_{3/2}$ , igualmente para los electrones en los orbitales  $5d$  se desdoblan en  $5d_{3/2}$  y  $5d_{5/2}$ ; la energía de estos espín-orbitales ya no se encuentra degenerada y se encuentran dos nuevas posibilidades teóricas para el número de oxidación, el +1 y -1, disminuyendo la diferencia de energía entre el par  $6s^2$  y el nivel  $6p_{1/2}^1$ .

Finalmente, los electrones que contraen sus orbitales por efectos relativistas “apantallan” mejor la carga nuclear, así los orbitales  $nd$  estarán menos amarrados a los núcleos, aumentando su energía y acercándose energéticamente a los niveles siguientes.

$$E_{ns} \square E_{np} < E_{nd} \quad (2.7)$$

Estos cambios energéticos son los mismos que explican el inusual color del oro, ya que la energía en la transición  $5d \rightarrow 6s$  es menor para el oro que la  $4d \rightarrow 5s$  de la plata, pudiendo absorber en el azul y en el ultravioleta respectivamente, así el oro refleja la radiación que combinada forma un color amarillo y la plata refleja todo el espectro visible.

### 2.1.1 Bi nanoscópico

Experimentalmente se ha observado que los nanocristales de Bi son fundamentalmente semimetálicos (análogo al Bi en bulto) y tienen una estructura rombohédrica, pero exhiben un cambio de fase al disminuir su tamaño, pasando a ser semiconductor y amorfo, esta transición se da a los  $1300 \pm 25\%$  átomos<sup>[7]</sup>. Los cambios en la estructura de bandas sugieren que las interacciones covalentes son de mayor importancia en los nanocúmulos y que las metálicas disminuyen.

Los nanocúmulos de Bi han sido sintetizados principalmente en estado gaseoso, utilizando evaporación láser, estos se han caracterizado por espectrometría de masas, mostrando<sup>[8]</sup> que los cationes  $Bi_3^+$ ,  $Bi_5^+$  y  $Bi_7^+$  son particularmente estables.

Las estructuras de los cúmulos  $Bi_{n=4-14}^+$  en gas se han determinado mediante difracción de electrones de iones atrapados y por teoría de los funcionales de la densidad,

obteniendo estructuras formadas por cajas de caras pentagonales<sup>[9]</sup>, este mismo comportamiento se encuentra en los cúmulos neutros  $\text{Bi}_{n=2-24}$  estudiados por DFT.

Los cúmulos presentan<sup>[10]</sup> importantes alternaciones par-impar en sus energías, dando relativa estabilidad en los cúmulos de capa cerrada  $\text{Bi}_{n=\text{par}}$  y  $\text{Bi}_{n=\text{impar}}^+$ , estas mismas alternaciones aparecen en las brechas HOMO-LUMO, estas son mayores en  $\text{Bi}_{n=\text{par}}$  y  $\text{Bi}_{n=\text{impar}}^+$ , así mismo se encuentra un comportamiento semiconductor en el rango óptico. Para cúmulos  $\text{Bi}_{n>20}$  disminuyen las alternaciones y la brechas se encuentran alrededor de 1.6 eV, confirmando la transición hacia semiconductor.

Para determinar las propiedades magnéticas de los cúmulos sintetizados se realizan experimentos de *Stern-Gerlach*. En este experimento se somete un haz de cúmulos a un campo magnético inhomogéneo, si existe un momento magnético en el cúmulo éste se desviará cambiando su dirección y aumentará la intensidad en el detector que cuenta los cúmulos incidentes. La dirección de la desviación dependerá de los espines totales presentes en el cúmulo.

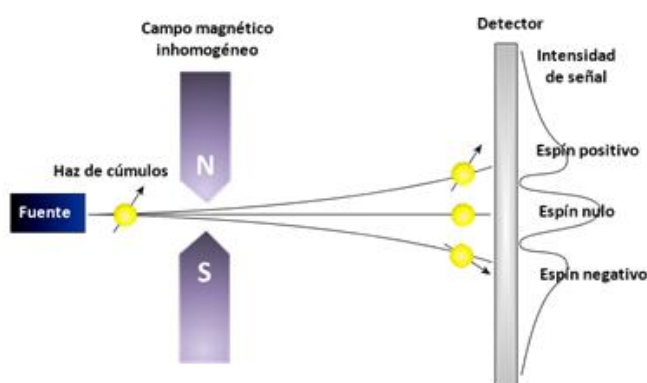


Fig. 2-1 Diagrama de un experimento de Stern-Gerlach en un haz de cúmulos

Se han encontrado deflecciones paramagnéticas<sup>[11]</sup> en experimentos de Stern-Gerlach para los cúmulos  $\text{Bi}_{n=\text{impar}}$ . Estos resultados han sido contrastados con resultados teóricos, donde se encuentran momentos magnéticos menores<sup>[10]</sup> a los observados, esto hace suponer que el momento magnético de estos cúmulos tiene contribuciones del momento magnético orbital, debido al fuerte acoplamiento espín-órbita, esto ya había sido reportado anteriormente en el Bi en bulto, en el cual se debe tomar en cuenta este acoplamiento para describir apropiadamente las bandas electrónicas<sup>[12]</sup>.

## 2.2 Aluminio



El *aluminio* (Al) es el elemento químico de número atómico 13, perteneciendo al grupo 13 de la tabla periódica, debido a su alta abundancia de sus elementos se le llama grupo de los metales térreos. El Al es el tercer elemento más abundante en la tierra, formando el 8% de los compuestos encontrados en la corteza terrestre.

El aluminio puro es un metal blanco-plateado, no ferromagnético. Este es altamente apreciado, debido a las propiedades<sup>[3]</sup> que lo hacen muy útil en aplicaciones comerciales y tecnológicas. Tiene una baja densidad, es altamente maleable y dúctil, resistente a la corrosión, no tóxico y con procesos de reciclaje eficientes, esto contrasta con el alto costo de obtención a partir de los minerales, por lo cual su reciclaje es prioritario, siendo necesario solo el 5% de la energía comparada con su obtención.

Químicamente forma fuertes enlaces con el oxígeno, por lo cual es más difícil de obtener a partir de sus óxidos (si se compara con otros metales comunes). El método más común para obtener el aluminio es a partir del mineral bauxita, compuesto mayormente por alúmina  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a través de varios procesos químicos y físicos (proceso Bayer) la alúmina se extrae del mineral para a su vez por electrólisis obtener el aluminio puro.

La configuración electrónica del aluminio es:



Esta configuración le da varios estados de oxidación, siendo el más común +3, aunque en unos pocos compuestos se ha encontrado en estados +1 y +2.

En sólido forma una estructura cúbica centrada en las caras (fcc), siendo un buen conductor eléctrico y térmico. Por ser un metal no posee una banda prohibida y es posible llevarlo a un estado superconductor<sup>[13]</sup>, con una temperatura crítica de 1.2 K.

### 2.2.1 Al nanoscópico

Los cúmulos de aluminio se han sintetizado<sup>[14],[15]</sup> mediante ablación láser, estos han sido estudiados utilizando espectrometría de masas con analizador de tiempo de vuelo (MS-TOF), estos estudios muestran que los cúmulos  $\text{Al}_7^+$ ,  $\text{Al}_{13}^-$  y  $\text{Al}_{23}^-$  son estables, estos son considerados “números mágicos” ya que sus configuraciones son de capa cerrada, con 20, 40 y 70 electrones respectivamente, consistentes con el modelo del jellium esférico.

Los experimentos de Stern-Gerlach muestran<sup>[14]</sup> momentos magnéticos en varios cúmulos. El aluminio es un elemento con número impar de electrones, por lo que los cúmulos con número impar de átomos son de capa abierta, así los cúmulos impares deberían presentar momento magnético, sin embargo la multiplicidad en los estados electrónicos muestran varios cúmulos pares con momento magnético, como el  $\text{Al}_2$  y  $\text{Al}_4$ .

## 2.3 Nitrógeno



El *nitrógeno* (N) es el elemento químico de número atómico 7, perteneciente al grupo 15 de la tabla periódica. Se encuentra naturalmente en estado gaseoso formado por nitrógeno diatómico  $N_2$ , constituyendo el 78% de la atmósfera terrestre. Este gas diatómico tiene su principal aplicación en la obtención del amoníaco  $NH_3$ , usado como base para fertilizantes y aplicaciones industriales<sup>[3]</sup>. En compuestos orgánicos tiende a formar sustancias explosivas y con aplicación en combustibles.

El átomo de nitrógeno tiene la siguiente configuración electrónica:



Con cinco electrones de valencia y múltiples estados de oxidación, siendo los más comunes +5 y  $\pm 3$ , sin embargo se conocen compuestos donde el nitrógeno puede tomar valores entre -3 y +5.

De la configuración electrónica se puede ver que el  $N_2$  está formado por un enlace triple, debido a los orbitales  $p$  disponibles en cada nitrógeno, esto forma un fuerte enlace, estabilizando al  $N_2$  de forma que se puede considerar como un gas inerte, siendo incoloro, inodoro e insípido.

La poca reactividad del gas diatómico y la alta disponibilidad le da varias aplicaciones importantes, utilizándose como atmósfera inerte en la fabricación de componentes electrónicos desplazando al oxígeno y previniendo efectos indeseados, siendo una atmósfera protectora, también se utiliza en la industria alimenticia. Como gas de empaque previene la oxidación de los alimentos y disminuye el crecimiento microbiano.

Su temperatura de ebullición de 77 K lo hace un excelente elemento de refrigeración mientras se encuentra en estado líquido. El nitrógeno líquido se obtiene mediante la destilación del aire líquido, en este estado es fácilmente conservado en envases Dewar.

El nitrógeno líquido es ampliamente utilizado en aplicaciones donde se necesitan bajas temperaturas, debido a su bajo coste de producción se puede emplear en diversas actividades, como: Conservación de alimentos y muestras biológicas, fuente de nitrógeno gas, crioterapia y refrigeración de dispositivos (superconductores, cámaras CCD astronómicas).

Aunque el nitrógeno es esencialmente inerte, en sus diferentes estados sus características lo pueden hacer peligroso. En gas desplaza fácilmente al oxígeno, pudiendo causar asfixia en espacios cerrados, el contacto con el nitrógeno líquido puede causar quemaduras, debido a su baja temperatura, además al regresar a estado gaseoso (en forma de  $N_2$ ) tiene una expansión muy importante, generando presiones que pueden romper su confinamiento.

### 2.3.1 N nanoscópico

La investigación de cúmulos formados por múltiples nitrógenos ha sido discutida en varios trabajos teóricos y experimentales. La naturaleza altamente estable del  $N_2$  es el principal obstáculo para obtener otras formas del nitrógeno. Anteriormente solo se conocía el  $N_3^-$  o azida, un nucleófilo conocido por formar enlaces covalentes e iónicos con los metales. Esta forma aniónica es tóxica y sus sales se emplean en bioquímica como elemento de mutagénesis<sup>[16]</sup>.

Los compuestos de azidas con metales son comúnmente explosivos<sup>[17]</sup> bajo cambios repentinos en la presión, además pueden interrumpir procesos biológicos en las células, por todo esto los compuestos con azidas son de difícil almacenamiento. Sin embargo otros como el  $NaN_3$  igualmente explosivo pero más estable se utiliza en las bolsas aire de los automóviles, reaccionando explosivamente y liberando  $N_2(g)$  que llena la bolsa y dejando solo  $Na(s)$ , el sodio es muy reactivo y puede encenderse en presencia del aire, por esto al dispositivo se le agrega nitrato de potasio  $KNO_3$ , con esto se generan los óxidos de sodio y potasio (estables).

Más recientemente se ha descubierto<sup>[18]</sup> la tercera forma del nitrógeno, el catión  $N_5^+$ , es una estructura planar, de simetría  $C_{2v}$ <sup>[19]</sup>, estable a los  $20^\circ C$  y que en condiciones ambiente se encuentra en estado sólido, similarmente a las azidas puede ser explosivo.

Estudios teóricos sugieren la existencia estable<sup>[20]</sup> del  $N_8$  y el  $N_{10}$ , sin embargo no se han sintetizado, otros muestran la posibilidad de obtener complejos de  $N_5^+ - N_3^-$ , sin embargo estos últimos se han mostrado como inestables<sup>[21]</sup>. Finalmente se ha reportado la síntesis del *ciclo*- $N_5^-$  siendo el último de los formados exclusivamente por nitrógeno que se conocen.

## 2.4 Compuestos binarios y ternarios





Los compuestos binarios de los elementos estudiados anteriormente tienen diversas propiedades, algunos altamente estudiados como el nitruro de aluminio (AlN) en bulto y otros como los compuestos de Bi-N de los que apenas se están reportando sus primeras síntesis.

Los semiconductores son materiales ampliamente estudiados debido a sus aplicaciones en la electrónica, varios de estos materiales son compuestos de nitrógeno y elementos del grupo 13, conocidos como nitruros III-V semiconductores, estos compuestos son muy estudiados debido a su potencial aplicación en la optoelectrónica en las regiones del violeta y el ultravioleta.

La alta energía de enlace del  $N_2$  da como consecuencia que se requieran altas temperaturas y presiones para estabilizar el crecimiento de muchos cristales de interés en la investigación experimental, como los de GaN y InN. Por otro lado las propiedades de muchos compuestos III-V es diferente a otros semiconductores, siendo más duros y más estables química y térmicamente.

En términos de compuestos que incluyan al nitrógeno se puede destacar el AlN macroscópico, este material es un semiconductor intrínseco de brecha directa, es decir la promoción de un electrón entre las banda de valencia y de conducción solo requiere la absorción o emisión de un fotón con la energía correspondiente a la brecha.

La brecha de 6.2eV del AlN<sup>[22]</sup> le da potenciales aplicaciones en la optoelectrónica del ultravioleta, es raramente utilizado en dispositivos, sin embargo posee propiedades importantes: tiene una alta conductividad térmica para un cerámico, es muy estable a altas temperaturas, con un punto de fusión de 2200°C en atmósferas inertes. Los posibles usos del AlN se encuentran en los optoelectrónicos, sustratos electrónicos donde la conductividad térmica sea esencial y en el crecimiento de cristales de GaAs.

Aunque la utilidad del AlN aun se discute. En compuestos ternarios con galio es altamente utilizado<sup>[23]</sup> en LEDs y fotodetectores que trabajan sobre la región ultravioleta, entre 200 y 365 nm. Estos compuestos son útiles en medicina, telecomunicaciones, en detección de agentes biológicos y con una excitación correcta del fósforo puede producir emisiones de luz blanca.

En cúmulos nanoscópicos  $Al_nN_m$  se han encontrado los siguientes especialmente estables<sup>[24]</sup>: AlN,  $Al_2N$ ,  $AlN_3$  y  $Al_4N_2$ , esto en cálculos y en experimentos TOF. Las geometrías en el  $Al_nN_m$  muestran ser principalmente ensambles de estructuras lineales y algunas bidimensionales, sin mostrar indicios de una transición hacia geometrías tridimensionales<sup>[25]</sup>, así mismo muestran que el nitrógeno tiende a ser atrapado dentro de cúmulos de aluminio.

Se han sintetizado cúmulos binarios de aluminio-bismuto en fase gas mediante ablación láser de recubrimientos de bismuto sobre aluminio. Los cúmulos de  $Al_nBi$  se han estudiado mediante espectroscopia fotoelectrónica y DFT, obteniendo a los  $Al_3Bi$  y  $Al_5Bi$  como muy estables<sup>[26]</sup>, resultado de una estabilidad aromática en el caso del  $Al_3Bi$  y de la estabilidad según el modelo del jellium esférico, al tener 20 electrones en

el caso del  $\text{Al}_5\text{Bi}$ , por lo cual la primera tiene una estructura plana y la segunda una forma tridimensional compacta.

Esta transición entre estructuras aromáticas y super-átomos de Jellium es de importancia, ya que puede conducir a la estabilización de otros cúmulos compuestos por anillos aromáticos y que sumados con las estructuras de Jellium podrían llevar a otros cúmulos no investigados aún. Aún así se han encontrado cúmulos aniónicos que no cumplen con estos dos criterios de estabilidad.

El  $\text{Al}_2\text{Bi}_3^-$  se ha encontrado<sup>[27]</sup> especialmente estable en los cálculos de cúmulos  $\text{Al}_{n=1-12}\text{Bi}_{m=1-4}^-$ , esto también se comprueba mediante los experimentos TOF; teniendo una geometría bipiramidal. Este cúmulo en particular no se puede entender por estabilización aromática, ni por el modelo del Jellium, pero sigue las reglas de Wade<sup>[28]</sup>, estas reglas se utilizan para predecir las estructuras estables de compuestos orgánicos, organometálicos, inorgánicos y en nuestro caso a cúmulos metálicos. En estas reglas se toma en cuenta el número de electrones de valencia en los átomos que forman el esqueleto del cúmulo, sumando el total de pares electrónicos compartidos en el esqueleto y contando sus vértices se puede predecir su estructura.

Finalmente las azidas binarias con el grupo 15 forman una clase de compuestos formados en reacciones altamente endotérmicas. En 2010 se reportó la primera síntesis de compuestos binarios de Bi-N, caracterizando<sup>[29]</sup> por primera vez al  $\text{Bi}(\text{N}_3)_3$ ,  $[\text{Bi}(\text{N}_3)_4]^-$  y  $[\text{Bi}(\text{N}_3)_6]^{3-}$ . La triazida de bismuto se ha obtenido como un sólido policristalino transparente, estable en el aire pero higroscópico, sensible a los choques y solo puede ser calentada hasta  $154^\circ\text{C}$ , temperatura en la cual explota.

La geometría del  $\text{Bi}(\text{N}_3)_3$  en fase gas se ha encontrado mediante cálculos, esta muestra un Bi central con hélices de azidas y con simetría  $C_3$ . Las otras dos azidas se han sintetizado en sales principalmente y se han encontrado sus estructuras experimentales, estos se ven como ligandos monodentados alrededor del Bi central. En fases cristalinas las azidas forman redes que rodean los átomos de Bi.

Los enlaces en la triazida de bismuto son principalmente covalentes, pero el grado de ionicidad de los enlaces aumenta conforme sube el número de ligandos azidas. La síntesis de estos nuevos materiales altamente energéticos abre la investigación en otros complejos de bismuto y nitrógeno.

## 3 Planteamiento del problema

### Equation Section (Next)

Se pretende estudiar los cúmulos binarios y ternarios formados por aluminio, bismuto y nitrógeno. Los cúmulos ternarios (de ser encontrados) no han sido reportados anteriormente, es decir que estos estudios abren un campo en el estudio de nanocúmulos. Al ser un estudio inicial se escogió como rango de estudio de los cúmulos  $Al_xBi_yN_z$  donde  $2 \leq x + y + z \leq 5$ , es decir los formados por cualquier estequiometría con mínimo 2 átomos y máximo 5

Cúmulos $Al_xBi_yN_z$ ( $2 \leq x + y + z \leq 5$ )					
Al0Bi0N2	Al0Bi2N1	Al1Bi0N1	Al1Bi2N1	Al2Bi1N0	Al3Bi1N0
Al0Bi0N3	Al0Bi2N2	Al1Bi0N2	Al1Bi2N2	Al2Bi1N1	Al3Bi1N1
Al0Bi0N4	Al0Bi2N3	Al1Bi0N3	Al1Bi3N0	Al2Bi1N2	Al3Bi2N0
Al0Bi0N5	Al0Bi3N0	Al1Bi0N4	Al1Bi3N1	Al2Bi2N0	Al4Bi0N0
Al0Bi1N1	Al0Bi3N1	Al1Bi1N0	Al1Bi4N0	Al2Bi2N1	Al4Bi0N1
Al0Bi1N2	Al0Bi3N2	Al1Bi1N1	Al2Bi0N0	Al2Bi3N0	Al4Bi1N0
Al0Bi1N3	Al0Bi4N0	Al1Bi1N2	Al2Bi0N1	Al3Bi0N0	Al5Bi0N0
Al0Bi1N4	Al0Bi4N1	Al1Bi1N3	Al2Bi0N2	Al3Bi0N1	
Al0Bi2N0	Al0Bi5N0	Al1Bi2N0	Al2Bi0N3	Al3Bi0N2	

Tabla 3-1 Cúmulos de  $Al_xBi_yN_z$  en el rango de estudio  $2 \leq x + y + z \leq 5$

La forma estable más grande del nitrógeno es el  $N_5^-$  por lo que sería irrelevante la presencia de más átomos, ya que estos podrían formar cúmulos moleculares de otras formas del nitrógeno ya conocidas

El gran número de geometrías estables que se querían estudiar para cada estequiometría (52 diferentes) requirió de un método de optimización global para buscar la que tuviera la menor energía, por esto se necesita evaluar un método apropiado para nuestro caso.

La estructura electrónica de los cúmulos  $Al_xBi_yN_z$  es el tema central de la presente tesis, por esto se requiere de una teoría que pueda obtener resultados en tiempos razonables (computacionalmente), debido a la gran cantidad de cúmulos que serán estudiados. La razón costo-beneficio de la teoría de los funcionales de la densidad la hace especialmente apropiada por lo cual se utilizará en este trabajo.

## 4 Objetivos

### Equation Section (Next)

En este trabajo se pretende abordar el estudio de los nanocúmulos de  $Al_xBi_yN_z$ , en el rango de 2 a 5 átomos. Utilizando un método estocástico (Monte Carlo) para buscar las geometrías con energía mínima global, esto debido al gran número de cúmulos a estudiar. También es tema de estudio la estructura de electrónica de los cúmulos, para este objetivo se empleará la teoría de los funcionales de la densidad, analizando propiedades electrónicas, energéticas, geométricas, magnéticas y de estabilidad.

# 5 Metodología

## Equation Section (Next)

### 5.1 Resumen del método

Para determinar los cúmulos  $Al_xBi_yN_z$  de energía global mínima en el rango  $2 \leq x + y + z \leq 5$  se utilizó un método simple de Monte Carlo más optimizaciones locales con la teoría del funcional de la densidad (DFT), finalmente se calcularon las propiedades electrónicas, magnéticas y energéticas de todos los cúmulos en el rango de estudio utilizando DFT.

Se programó un código en Fortran 90 que empleó la línea de comandos de Gaussian 09 para evaluar la energía de múltiples geometrías obtenidas al azar (Monte Carlo) en un espacio 2D o 3D para una estequiometría dada. La energía se calculó utilizando las teorías de Hartree-Fock y mecánica molecular, con la base LANL2DZ y el campo de fuerzas universal (UFF) respectivamente, tanto la base como el campo de fuerzas pueden trabajar con átomos de Al, Bi y N. Se tomaron estos métodos ya que pueden hacer miles de evaluaciones de la energía en un tiempo razonable, obteniendo suficientes geometrías candidatas a mínimo global.

Las geometrías candidatas a mínimo local se optimizaron utilizando DFT con el funcional M06L, este funcional está ajustado para calcular propiedades en elementos de los grupos principales y metales. Se empleó la base 6-311+G(3df) para el Al y N, así como la base LANL2DZdp en el Bi. Las bases antes mencionadas incluyen funciones difusas y de polarización que mejoran sus resultados.

Se compararon las distancias de enlace y frecuencias vibracionales del  $Bi_2$  y  $Bi_2^+$  obtenidas con el método DFT (M06L/LANL2DZdp/6-311+G(3df)) con un resultado experimental y uno teórico. El método DFT mostró distancias de enlace con errores pequeños respecto del experimento (-2.63% y -5.59% respectivamente).

Finalmente se compararon las energías verticales de desprendimiento (VDE) obtenidas con el método DFT para los cúmulos  $Al_{n-1.5}Bi$ , este se comparó con experimentos y resultados teóricos. El método DFT obtuvo errores totales de 6.82% respecto de los experimentos.

Tanto las teorías, métodos y validaciones empleadas se analizarán en detalle en el resto del presente trabajo.

### 5.2 Mínimos de la superficie de energía potencial

Es imposible hallar la solución exacta de la ecuación de Schrödinger para sistemas de muchas partículas, sin embargo se han desarrollado diversos métodos para resolver el problema de muchos cuerpos, tomando en cuenta aproximaciones en el hamiltoniano para que ésta adquiera una forma más simple. El método desarrollado por Hartree y Fock, y la Teoría del funcional de la densidad son reconocidos para calcular propiedades de átomos, moléculas y sólidos.

Los métodos antes mencionados se utilizan especialmente para estudiar la estructura electrónica, sin embargo cuando el número de átomos (y electrones) en el sistema es muy grande ( $N > 1000$  átomos) las ecuaciones que hay que resolver se vuelven muy costosas computacionalmente. Los métodos clásicos (como mecánica molecular) pueden brindar información sobre las geometrías de equilibrio en moléculas y cúmulos con gran número de átomos, al modelar clásicamente las interacciones electrónicas.

Después de modelar el sistema en estudio el siguiente paso es encontrar una optimización de la geometría, esto se logra al encontrar los puntos estacionarios de la *superficie de energía potencial* (PES) de dicho sistema. La optimización parte de la energía del sistema en función de las coordenadas nucleares; en nuestro caso particular se buscarán los mínimos, donde todas las segundas derivadas de la energía deben ser positivas.

En términos generales, la optimización de una función<sup>[30]</sup>  $E(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$  de muchas variables se puede comenzar con mover las variables en la dirección del mínimo crecimiento (el negativo de su gradiente)  $-\nabla E(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = -\mathbf{g}$ , el cálculo subsecuente del cambio de las variables respecto de los gradientes en cada punto puede llevar a la optimización de la función.

Algunos métodos mejoran la convergencia hacia los óptimos, uno muy usado es el *método de gradientes conjugados*, en este algoritmo se toman los pasos anteriores  $\mathbf{d}_{i-1}$  y se combina el gradiente negativo con algunos parámetros  $\beta$  que dependen del gradiente  $\mathbf{g}_i$  y de su vector conjugado  $\mathbf{g}_i^\dagger$  de la siguiente forma:

$$\mathbf{d}_i = -\mathbf{g}_i + \beta(\mathbf{g}_i, \mathbf{g}_i^\dagger)\mathbf{d}_{i-1} \quad (5.1)$$

Las iteraciones se continúan hasta que las variaciones alrededor de un punto  $\mathbf{X}_{\min}$  son pequeñas bajo alguna tolerancia dada, asegurando la convergencia en algún punto estacionario. Para asegurar que el punto que se encontró es un mínimo se procede a

calcular los eigenvalores  $\lambda_i$  de la matriz hessiana  $H_{ij}(\mathbf{X}_{\min}) = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{\mathbf{X}_{\min}}$  de la función

en el punto dado, para revisar el signo de estos valores, si todos estos son positivos el punto es un mínimo de la función.

### 5.3 Mecánica molecular

La *mecánica molecular* (MM) es un método clásico que modela los sistemas según la energía de varias interacciones entre los átomos. MM es especialmente útil para buscar configuraciones nucleares y para tratar con problemas de muchos átomos, ya que en el límite de muchos átomos<sup>[30]</sup> el tiempo de cálculo va como  $\propto N_{\text{átomos}}^2$ . Esto le da varias aplicaciones en diferentes áreas de estudio, como física, química, ciencia de materiales y biología.

La MM se basa en considerar los átomos como partículas, sin tomar en cuenta sus niveles electrónicos, por otro lado las interacciones se tratan con potenciales clásicos, a la suma de todas las energías lo llamamos *campo de fuerzas* (FF), la construcción de un FF está sujeta al tipo de moléculas que se quieren estudiar (orgánicas, inorgánicas, metales, etc.), ya que se deben realizar varios ajustes empíricos en los parámetros que constituyen el campo de fuerzas.

El *campo de fuerzas universal* (UFF)<sup>[31]</sup> está construido en base a un gran número de bases de datos, le dan el carácter de “universal” ya que puede trabajar con 126 tipos de átomos, caracterizados en diferentes tipos según su número atómico, hibridación y conectividad. El UFF puede trabajar con elementos ligeros como Al o N, y hasta metales pesados como el Bi. Para los átomos mencionados se encuentran disponibles en el UFF los siguientes tipos de átomos:  $N_{tetraédrico}$ ,  $N_{trigonal}$ ,  $N_{resonante}$ ,  $N_{lineal}$ ,  $Al_{tetraédrico}$  y  $Bi_{tetraédrico}^{+3}$ .

En el UFF la energía se expresa como la suma de interacciones de enlace y de no-enlace, en términos de interacciones de dos, tres y cuatro cuerpos.

$$E = \underbrace{E_R + E_\theta + E_\phi + E_{inv}}_{enlace} + \underbrace{E_{vdW} + E_{el}}_{no-enlace} \quad (5.2)$$

Cada término de enlace se debe a las siguientes interacciones y variables:  $E_R$  estiramiento (distancias de enlace), descrito como un oscilador armónico o un potencial de Morse.  $E_\theta$  flexión de ángulo (ángulos de enlace).  $E_\phi$  torsión (ángulos dihedros).  $E_{inv}$  centros de inversión (ángulo entre un plano y un eje alrededor de un centro de inversión).  $E_\theta$ ,  $E_\phi$  y  $E_{inv}$  se expresan en términos de series de Fourier en cosenos de los ángulos respectivos y de barreras energéticas.

Los términos de no-enlace consideran las siguientes interacciones:  $E_{vdW}$  fuerzas de van der Waals, en términos de un potencial de Lenard-Jones 6-12, debido a su eficiencia computacional.  $E_{el}$  fuerzas electrostáticas en términos de potenciales coulombianos y cargas parciales.

## 5.4 Hartree-Fock

Hartree-Fock es un método mecano-cuántico en términos de la función de onda del sistema bajo estudio, siendo parte importante del desarrollo de las teorías subsecuentes (post-HF) como por ejemplo DFT. La precisión de este método, su claridad teórica y “reducido” tiempo computacional ( $\propto N_{funciones\ base}^3$ ) lo hacen un buen candidato para las primeras aproximaciones de cualquier estudio de la estructura electrónica.

El problema en cuestión en HF es el comportamiento de un conjunto de N electrones y M núcleos con interacción de Coulomb y no relativistas<sup>[32]</sup>.

El Hamiltoniano independiente del tiempo y completo tiene los siguientes términos:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (5.3)$$

Según los operadores en unidades atómicas obtenemos:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (5.4)$$

Simplificando

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (5.5)$$

Donde  $M_A$  es la razón entre la masa del A-ésimo núcleo y la masa del electrón,  $\mathbf{R}_A$  su posición y  $Z_A$  su número atómico. Por otro lado,  $\mathbf{r}_i$  es la posición del  $i$ -ésimo electrón.

El hamiltoniano anterior conduciría a una ecuación diferencial parcial en  $3(M+N)$  variables, acopladas y no solubles analíticamente, es por esto que se deben aplicar aproximaciones y simplificaciones. La primera será la aproximación de Born-Oppenheimer.

#### 5.4.1 Aproximación Born-Oppenheimer:

*Como las masas nucleares son mucho mayores a las masas de los electrones, entonces sus velocidades y energías cinéticas son pequeñas, desacoplando las energías nucleares y electrónicas.*

El desarrollo riguroso de la aproximación de Born-Oppenheimer conducirá al Hamiltoniano mostrado más abajo, con  $3N$  variables, donde las posiciones  $\mathbf{R}_A$  de los átomos están dadas como parámetros, es decir no son variables dinámicas del sistema.

$$\hat{H}_{elec} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (5.6)$$

Al asumir la aproximación de Born-Oppenheimer y al omitir la coordenada del espín, el operador Hamiltoniano debe contener los siguientes términos: La energía cinética total del sistema  $\hat{T}$ , la interacción electrón-electrón  $\hat{V}_{ee}$  y la interacción debida a potenciales externos  $V_{ext}$ , es decir el potencial debido a los núcleos

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee} \quad (5.7)$$

El valor medio de la energía total del sistema para un estado particular  $\Psi$  que no es necesariamente una eigenfunción se calcula como:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\mathbf{r}}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = E[\Psi] \quad (5.8)$$

De aquí se nota el hecho que la energía es un funcional de la función de onda. Por otro lado, la función del estado base y su energía pueden ser encontradas al buscar todas las posibles funciones de onda que minimizan la energía total.

$$E_0 = \min_{\Psi} E[\Psi] \quad (5.9)$$

#### 5.4.2 Soluciones aproximadas en HF

D.R. Hartree y V. Fock desarrollaron<sup>[33]</sup> una teoría que se aplica a sistemas moleculares. En este se supone a la función de onda como un producto antisimetrizado de  $N$  espín-orbitales  $\psi_i(\mathbf{x}_i)$  ortonormales, esto para cumplir el principio de exclusión de Pauli. Cada espín-orbital es producto de un orbital espacial  $\phi_k(\mathbf{r}_k)$  y una función del espín  $\sigma(s) = \alpha(s)$  ó  $\beta(s)$ . El ansatz  $\Psi_{\text{HF}}$  (solución estimada) estará dado como:

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{HF}} &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_N) & \psi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N] \end{aligned} \quad (5.10)$$

La función de onda puede ser variada hasta obtener la función  $\Psi_0^{\text{HF}}$  que minimiza la energía

$$E_0 = \langle \Psi_0^{\text{HF}} | \hat{H} | \Psi_0^{\text{HF}} \rangle \quad (5.11)$$

Al minimizar la energía respecto de los espín-orbitales del ansatz se pueden obtener las *ecuaciones Hartree-Fock* que determinan los espín-orbitales óptimos. Estas son ecuaciones de eigenvalores de la forma:

$$\hat{f}(1)\psi_a(1) = \varepsilon_a \psi_a(1) \quad (5.12)$$

Donde el operador  $\hat{f}(1)$  es un operador monoeléctrico, llamado *operador de Fock*, de la forma:

$$\hat{f}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} + \hat{v}^{\text{HF}}(1) \quad (5.13)$$

Donde  $v^{\text{HF}}(1)$  es el potencial promedio que experimenta un electrón debido a la presencia de los otros electrones del sistema, y el primer término es la energía cinética de un electrón más la atracción de los núcleos.



El potencial promedio se construye mediante el *operador de Coulomb*  $\hat{J}_b(1)$  y el *operador de intercambio*  $\hat{K}_b(1)$ , estos se definen al actuar sobre el orbital  $\psi_a(1)$  de la siguiente forma:

$$\hat{J}_b(1)\psi_a(1) = \left( \int \psi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_b(2) d\mathbf{x}_2 \right) \psi_a(1) \quad (5.14)$$

$$\hat{K}_b(1)\psi_a(1) = \left( \int \psi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_a(2) d\mathbf{x}_2 \right) \psi_b(1) \quad (5.15)$$

Definiendo el *potencial de Hartree-Fock* como:

$$\hat{v}^{\text{HF}}(1) = \sum_b^N \hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1) \quad (5.16)$$

El sistema de ecuaciones HF está acoplado, es decir, el operador de Fock de cada ecuación depende de todos los orbitales solución. Estos orbitales son llamados *autoconsistentes* con el potencial que generan, formando el *campo autoconsistente de Hartree-Fock*. Una vez obtenida la energía del sistema, se hace uso del principio variacional para hallar al conjunto de orbitales moleculares que mejor represente al sistema.

A todo el procedimiento de hallar el mejor conjunto de orbitales ocupados se le denomina *Método de Campo Autoconsistente* (SCF) y se basa en considerar un conjunto de orbitales sobre el cual se calcula una primera aproximación al operador hamiltoniano de Fock. Las funciones propias que genera dicho operador constituyen un segundo conjunto de funciones de "prueba". El procedimiento concluye cuando los orbitales generados no tengan cambios bajo cierta tolerancia.

## 5.5 Teoría del funcional de la densidad

En física y química teóricas el problema de muchos cuerpos en sistemas microscópicos requiere del uso de la mecánica cuántica, cuyo principal objeto de estudio son las funciones de estado (onda) del sistema; sin embargo, la teoría conduce a ecuaciones demasiado complejas y que solo pueden ser resueltas numéricamente con un costo computacional muy alto.

La *teoría del funcional de la densidad* (DFT) fue propuesta para tratar con el problema de muchos cuerpos al crear una formulación alternativa de la mecánica cuántica, donde el objeto de estudio principal es la densidad electrónica y no las funciones de onda.

DFT es un método usado principalmente para el cálculo de la estructura electrónica en el estado base en átomos, la materia condensada, y moléculas. Una de las ventajas de éste método es que tiene un tiempo computacional ( $N_{\text{DFT}}^3$ ) menor comparado con las teorías en términos de funciones de onda ( $N_{\text{MP2}}^5$ ,  $N_{\text{Coupled Cluster}}^7$ ), pero con resultados de calidad comparable con estos.

### 5.5.1 Problema de N cuerpos

En la mecánica cuántica toda la información que se puede obtener de un sistema está contenida en la función de onda (estado) del sistema  $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ , esta función de onda se puede conocer por medio de la ecuación de Schrödinger, si las interacciones del sistema  $\hat{V}$  están dadas.

$$\hat{V}(\mathbf{r}) \xrightarrow[\text{Ec. de Schrödinger}]{\text{Solucionando}} \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \xrightarrow{\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle} \text{Observables} \quad (5.17)$$

En DFT se propone lo siguiente: conocer la interacción por medio de la función de onda del sistema, esto es posible al usar el teorema de Hohenberg-Kohn (HK), este asegura que por lo menos en el estado base es posible conocer la función de estado  $\Psi_0$  si la densidad  $\rho_0(\mathbf{r})$  está dada, esto también asegura que todos los observables serán funcionales de la densidad.

$$\rho(\mathbf{r}) \xrightarrow{?} \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \longrightarrow \hat{V} \quad (5.18)$$

Como el teorema HK no muestra la forma de resolver el nuevo problema, debemos utilizar el método de Kohn y Sham (KS), que al minimizar el funcional energía y al definir la energía de intercambio y correlación se obtienen las ecuaciones de Kohn-Sham. Aquí se encuentra la principal ventaja de DFT, ya que demuestra que una forma alternativa a trabajar con la función de onda  $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$  es utilizando la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  de 3 variables espaciales, independiente del número de partículas del sistema.

### 5.5.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Los siguientes teoremas fueron demostrados en 1964 por P. Hohenberg y W. Kohn<sup>[34]</sup>.

*Para todo sistema de partículas que interaccionan en un potencial externo se cumplen:*

1) *El potencial externo  $V_{ext}$  está determinado únicamente por la densidad de partículas en el estado base  $\rho(\mathbf{r})$  salvo por una constante. Como la densidad determina el número de electrones, esta también determina la función de onda en el estado base  $\Psi_0$  y por lo tanto todas las otras propiedades electrónicas del sistema.*

2) *Para una densidad de prueba  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$  tal que  $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$  y  $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$*

$$E_0 \leq E_{V_{ext}}[\tilde{\rho}] \quad (5.19)$$

Este último provee un equivalente del principio variacional para la función de onda pero ahora para la densidad electrónica. Donde el funcional de la energía está dado por:

$$\begin{aligned}
E_{V_{ext}}[\rho] &= V_{ne}[\rho] + T[\rho] + V_{ee}[\rho] \\
&= \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho]
\end{aligned}
\tag{5.20}$$

Este último término  $F_{HK}[\rho]$  es independiente del potencial externo, esto quiere decir que es un funcional universal de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  independiente del sistema en estudio.

### 5.5.3 Ecuaciones de Kohn-Sham

A partir de estos dos teoremas, Kohn y Sham<sup>[35]</sup> publicaron en 1965 un conjunto de ecuaciones parecidas a las de Hartree-Fock. Su teoría surge a partir de los estudios de Hartree y Fock del hamiltoniano del sistema de muchas partículas. El funcional de Hohenberg-Kohn se obtiene a partir del funcional de la energía total del sistema y de Hartree-Fock<sup>[36]</sup>.

Como  $F_{HK}[\rho]$  es una funcional universal, el problema se lleva a conocerlo explícitamente, el siguiente paso será obtener una aproximación de este funcional y un ansatz de la forma de la densidad  $\rho(\mathbf{r})$ .

Kohn y Sham dividieron el funcional universal de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
F_{HK}[\rho] &= \langle \Psi_0[\rho] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0[\rho] \rangle \\
&= T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]
\end{aligned}
\tag{5.21}$$

Donde  $T_s[\rho]$  es la *energía cinética de un sistema sin interacciones* pero con la misma densidad electrónica del sistema con interacciones.  $J[\rho]$  es la *energía de repulsión coulombiana clásica* y todas las contribuciones no-clásicas del sistema con *interacciones de intercambio-correlación* se encuentran en  $E_{xc}[\rho]$

Para calcular la energía cinética del sistema sin interacciones KS introducen un conjunto de orbitales de un electrón  $\{\varphi_i\}$ , que son eigenfunciones de un hamiltoniano efectivo de un electrón (similar a HF).

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}[\rho(\mathbf{r})] \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r})
\tag{5.22}$$

El potencial efectivo se puede obtener al variar la energía  $E_{V_{ext}}[\rho]$  obteniendo:

$$v_{eff}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{ext}(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r})
\tag{5.23}$$

Este potencial debe minimizar la energía:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho] \quad (5.24)$$

De donde se obtiene la siguiente relación que debe cumplir el potencial de intercambio-correlación:

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (5.25)$$

Finalmente la densidad electrónica se puede obtener desde estos orbitales monoeléctricos por:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma=\alpha,\beta} |\varphi_i(\mathbf{r}, \sigma)|^2 \quad (5.26)$$

Las ecuaciones (5.22), (5.23) y (5.26) son las llamadas ecuaciones de Kohn-Sham, estas forman un sistema autoconsistente que puede ser resuelto de forma similar a las ecuaciones HF, e incluso pueden escribirse en parte de forma similar, con los operadores adecuados.

$$f^{KS} \varphi_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \varphi_i^{KS} \quad (5.27)$$

Ahora la densidad en el estado base del sistema original con interacciones puede ser calculado por las ecuaciones de Kohn-Sham por iteraciones del sistema auto-consistente:

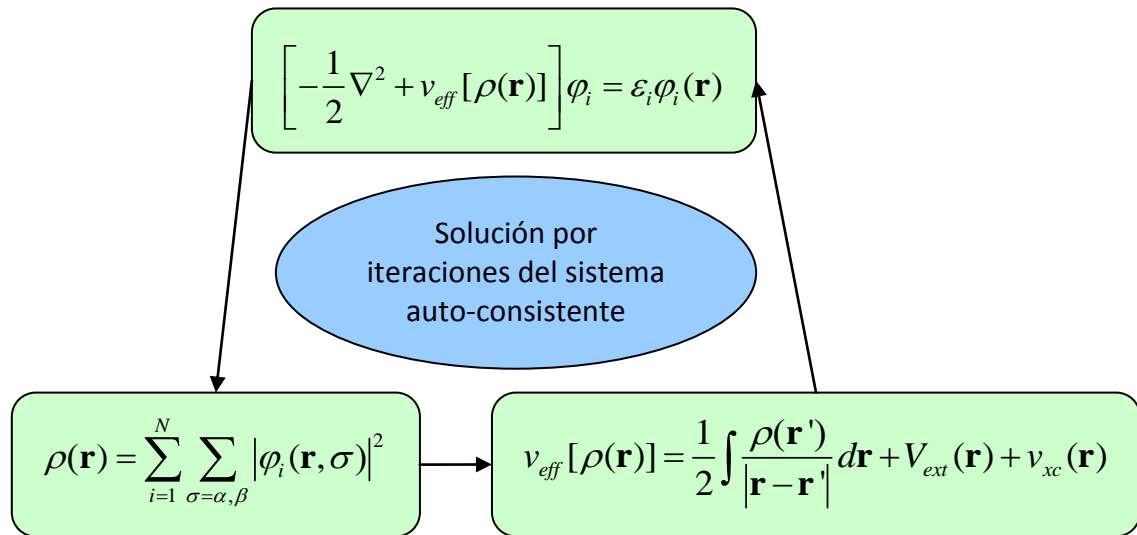


Fig. 5-1 Diagrama de un sistema auto-consistente para la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ .

### 5.5.4 Funcionales

En principio las ecuaciones KS obtienen el estado base exacto, sin embargo las aproximaciones se encuentran en el funcional de intercambio correlación  $E_{xc}[\rho]$  y en el

término  $v_{xc}$ . Estos se pueden dar en diferentes formas según el sistema de estudio, dando paso a gran número de funcionales.

A partir del desarrollo de la Teoría de Funcionales de Densidad se formularon métodos para resolver las Ecuaciones de Kohn-Sham. Estos métodos proponen la generación de una función de estado particular a partir de ciertos orbitales conocidos. Es posible encontrar una aproximación para  $E_{xc}[\rho]$  y después calcular la energía del estado base. La forma de encontrar la solución se presenta en el siguiente diagrama:

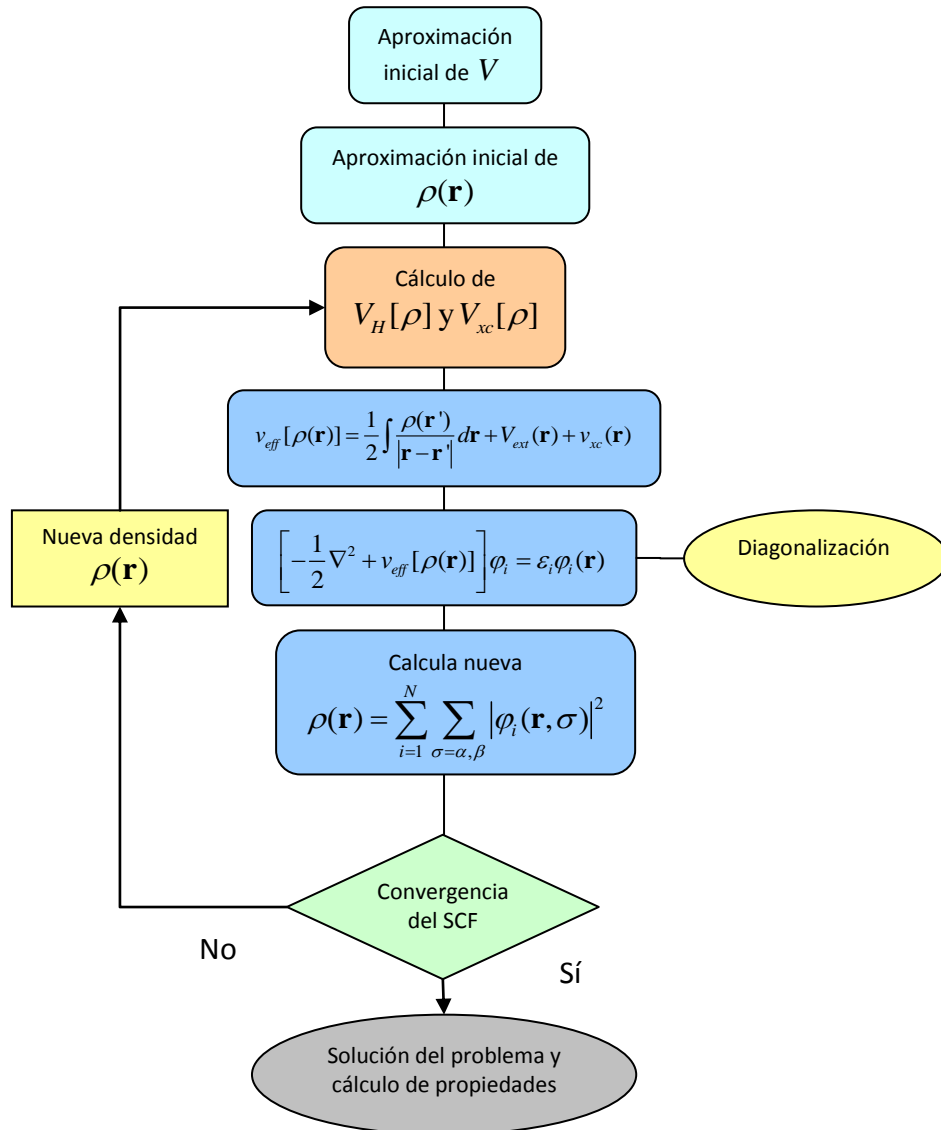


Fig. 5-2 Diagrama de flujo del cálculo completo de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  por DFT.

Comúnmente la energía de intercambio correlación se ve como la suma de la *energía de intercambio* más la *energía de correlación*:

$$E_{xc} = E_x + E_c \tag{5.28}$$

A continuación vamos a revisar algunos funcionales importantes para conocer la formación del funcional usado en el presente trabajo.

Hohenberg y Kohn mostraron que si  $\rho(\mathbf{r})$  varía de forma extremadamente lenta con la posición entonces la energía de intercambio-correlación está dada por<sup>[33]</sup>:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r} \quad (5.29)$$

Donde  $\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho)$  es la densidad de energía de intercambio más la correlación por electrón en un gas homogéneo de electrones, a ésta la llamamos *aproximación de la densidad local* (LDA).

$$E_X^{LDA} = \int -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} = \int \varepsilon_X^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (5.30)$$

Para moléculas de capa abierta y geometrías moleculares próximas a la disociación se tiene la siguiente aproximación del intercambio, la llamada *aproximación de la densidad de spin local* (LSDA).

$$E_x^{LSDA} = -\frac{3}{4} \left( \frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \int [(\rho_\alpha(\mathbf{r}))^{4/3} + (\rho_\beta(\mathbf{r}))^{4/3}] d\mathbf{r} = \sum_\sigma \int \varepsilon_{x\sigma}^{LSDA} d\mathbf{r} \quad (5.31)$$

Donde se tienen de forma separada las densidades electrónicas  $\rho_\alpha(\mathbf{r})$  y  $\rho_\beta(\mathbf{r})$  de los electrones con spines  $\alpha = (\uparrow)$  y  $\beta = (\downarrow)$  respectivamente. Con especies que tengan todos los electrones apareados y con geometrías moleculares cerca de la geometría de equilibrio podríamos esperar que  $\rho_\alpha = \rho_\beta$ , regresando a la aproximación anterior.

La energía de correlación LSDA tiene la siguiente forma funcional, pero no se conoce su forma explícita:

$$E_c^{LSDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_c(\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (5.32)$$

Una aproximación es la dada en base al *gas de electrones uniforme* (UEG) o *jellium*, postulada por H. Stoll<sup>[37]</sup>, en este se suponen los electrones uniformemente distribuidos en el espacio y con cargas positivas tales que el sistema es neutro, según Stoll la correlación se puede dar como:

$$E_c^{UEG} = \int \rho_\alpha \{ \varepsilon_c(\rho_\alpha, \rho_\beta) - \varepsilon_c(\rho_\alpha, 0) \} d\mathbf{r} + \int \rho_\beta \{ \varepsilon_c(\rho_\alpha, \rho_\beta) - \varepsilon_c(0, \rho_\beta) \} d\mathbf{r} \quad (5.33)$$

En términos de las densidades de espín y las funciones analíticas de correlación dadas por el ajuste de Gunnarsson y Lundqvist<sup>[38]</sup> para el líquido de electrones con espines polarizados.

La siguiente aproximación en estos funcionales es suponer variaciones en la densidad, a esta se le llama *aproximación del gradiente generalizado* (GGA). Los funcionales GGA tienen la siguiente forma funcional:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (5.34)$$

En sistemas que toman en cuenta el espín es conveniente utilizar el *gradiente reducido de la densidad de espín*  $x_\sigma$  definida por:

$$x_\sigma = \frac{|\nabla\rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}} \quad \sigma = \alpha, \beta \quad (5.35)$$

Un ejemplo de funcional de intercambio GGA es el de Perdew Burke y Ernzerhof de 1996 dado por <sup>[39]</sup>:

$$\begin{aligned} \varepsilon_X^{PBE}(\rho, x_\sigma) &= \varepsilon_X^{LDA}(\rho) F_X^{PBE}(x_\sigma) \\ F_X^{PBE}(x_\sigma) &= 1 + \kappa \left( 1 - \frac{1}{1 + \frac{\mu \tilde{x}_\sigma^2}{\kappa}} \right) \quad \tilde{x}_\sigma = \frac{x_\sigma}{2(3\pi^2)^{1/3}} \end{aligned} \quad (5.36)$$

Con los siguientes parámetros para recobrar el modelo LSDA:

$$\mu = 0.21951 \quad \kappa = 0.804 \quad (5.37)$$

La aproximación siguiente es la llamada *meta-GGA*, que añade explícitamente la dependencia en la *densidad de espín de la energía cinética*:

$$\tau_\sigma = \frac{1}{2} \sum_i^{occ} |\nabla\phi_{i\sigma}|^2 \quad (5.38)$$

Un funcional meta-GGA entonces tendrá la siguiente forma general:

$$E_{xc}^{meta-GGA}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}), \nabla^2\rho(\mathbf{r}), \tau(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (5.39)$$

### 5.5.5 Funcional meta-GGA M06-L

En este trabajo se utilizará el *funcional meta-GGA M06L* desarrollado por Truhlar y Zhao en 2006<sup>[40]</sup> para estudiar las estructuras electrónicas.

M06L es un funcional diseñado para trabajar sobre elementos de los grupos principales (bloques *p* y *s*) y metales de transición. En termoquímica, cinética e interacciones no covalentes.

El intercambio en este funcional está dado en términos de las densidades del intercambio  $\varepsilon_{X\sigma}^{PBE}$ , el intercambio exacto  $\varepsilon_{X\sigma}^{LSDA}$  y funciones de peso  $f(\rho_\sigma, \tau_\sigma), h(\rho_\sigma, \tau_\sigma)$  parametrizadas.

$$E_X^{M06L} = \sum_{\sigma} \int \left[ \varepsilon_{X\sigma}^{PBE} f(\rho_\sigma, \tau_\sigma) + \varepsilon_{X\sigma}^{LSDA} h(\rho_\sigma, \tau_\sigma) \right] d\mathbf{r} \quad (5.40)$$

La correlación está dada de diferente forma según la alineación paralela o antiparalela en los espines:

$$E_{C\sigma\sigma}^{M06L} = \int \varepsilon_{\sigma\sigma}^{UEG} \left[ g_{\sigma\sigma}(x_\sigma) + h(\rho_\sigma, \nabla\rho_\sigma, \tau_\sigma) \right] D_\sigma d\mathbf{r} \quad (5.41)$$

$$E_{C\alpha\beta}^{M06L} = \int \varepsilon_{\alpha\beta}^{UEG} \left[ g_{\alpha\beta}(x_\alpha, x_\beta) + h(x_\alpha, \tau_\alpha, x_\beta, \tau_\beta) \right] d\mathbf{r} \quad (5.42)$$

Este funcional está parametrizado de forma que ajusta una base de 314 datos experimentales y a su vez recupera la energía del UEG en el límite.

Thrular y Zhao compararon este y otros 11 funcionales contra 22 bases de datos energéticas, siendo M06L el que obtuvo los mejores resultados en datos de termoquímica, cinética y entre interacciones organometálicas, no-covalentes e inorganometálicas. Así mismo obtuvo buenas predicciones en geometrías y frecuencias vibracionales.

### 5.5.6 Bases

Es posible combinar cualquier funcional de intercambio-correlación con un conjunto base cualquiera. La *base* es un conjunto de funciones atómicas centradas en los núcleos, que mediante su superposición describen los orbitales moleculares. La notación será la siguiente: *PBE/6-31G*, esto denota un cálculo en términos del funcional PBE y con los orbitales en la base 6-31G.

La mayor parte de nuestros cálculos comenzarán eligiendo un conjunto de funciones base que se usan para expresar a los orbitales moleculares. En general<sup>[41]</sup> cualquier orbital molecular se puede representar como la combinación lineal de *orbitales de tipo Slater (STO)*. Sin embargo, para agilizar los cálculos se aproximan por *orbitales de tipo gaussiano (GTO)*.

En términos de las bases gaussianas GTO lo común es usar una función base en términos de la combinación de varias funciones gaussianas normalizadas. Los llamados *orbitales contraídos tipo gaussiano (CGTO)*, dados como:

$$\varphi_r = \sum_i C_{ir} g_i \quad (5.43)$$

Donde los *coeficientes de contracción*  $C_{ir}$  son constantes en todo el cálculo y las funciones  $g_i$  son las *gaussianas primitivas*, de tipo:

$$g_i = N_{ni} x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\zeta_i r^2} \quad (5.44)$$



Donde  $\zeta$  es el *exponente orbital*,  $N_{nl}$  constante de normalización y  $(x, y, z)$  son las coordenadas cartesianas con origen en el núcleo respectivo. La terminología siguiente usada para las STO se puede aplicar igualmente para las GTO.

Llamaremos *base mínima* a la que consta de un STO en cada orbital atómico de capa interna y de capa de valencia de cada átomo. Por ejemplo el compuesto  $C_2H_2$  consta de 12 funciones base, correspondientes a los orbitales  $H \Rightarrow 1s, C \Rightarrow 1s2s2p_x2p_y2p_z$ .

Una *base doble zeta* (DZ) es la que se obtiene reemplazando cada STO de una base mínima por dos STO con diferentes exponentes orbitales  $\zeta$  (*zeta*). Una *base de valencia desdoblada* (SV) es aquella que solo tiene una función en la capa interna, y dos (o más) para cada orbital atómico de valencia.

Finalmente, se deben considerar los efectos de la *polarización*. Para añadir estos efectos se consideran funciones de número orbital  $l$  más alto, añadiendo (por ejemplo) un conjunto de funciones  $3d$  para átomos de las primeras dos filas, y un conjunto de tres funciones  $2p$  para el hidrógeno. En casos donde los electrones pueden encontrarse lejos de los núcleos se añade *difusión* mediante conjuntos extra de funciones con exponentes orbitales  $\zeta$  pequeños.

En las CGTO se usa la definición (5.44), donde diremos que si  $l_x + l_y + l_z = 0$  la gaussiana es de *tipo s*, si  $l_x + l_y + l_z = 1$  de *tipo p*, si  $l_x + l_y + l_z = 2$  de *tipo d*, etc.

Se ha encontrado que aumentando el tamaño de la base los errores en las geometrías obtenidas con DFT decrecen<sup>[41]</sup>, por esto es aconsejable utilizar bases con un buen número de funciones, ya que esto ayuda a describir mejor a los átomos estudiados.

Un grupo de bases muy utilizado son las llamadas bases de Pople<sup>[41]</sup>. Estas son bases de valencia desdoblada, denotadas de la siguiente forma: k-nlmG, donde la G denota el uso de GTO para describir los orbitales, la k es el número de primitivas utilizadas en cada CGTO que describen los orbitales internos, después del guión se señala el desdoblamiento de los electrones de valencia (nl doble, nlm triple, etc.) y cada número denota el número de primitivas en cada CGTO de valencia.

Bajo la notación anterior la base 6-31G tiene 6 primitivas contraídas en cada orbital interno, dos CGTO en cada orbital de valencia, el primero con 3 primitivas y el segundo con solo una.

La notación también considera las funciones difusas y de polarización. Un signo + denota un conjunto de funciones  $sp$  de difusión en átomos pesados, y otro signo + una función  $s$  difusa sobre el hidrógeno. La polarización se anota entre paréntesis con la forma: (n $F_1F_2$ ,m $F_3F_4$ ), donde n es el número de funciones de tipo  $F_1$  que afectan a los átomos pesados, seguido de otro conjunto de polarización  $F_2$ ; de manera análoga a la difusión, los siguientes conjuntos se refieren a las funciones de polarización en los átomos de hidrógeno.

De lo anterior, una base 6-311++G(3df,3pd) añade funciones difusas  $sp$  sobre átomos pesados, así como polarización con 3 conjuntos de funciones  $d$  y uno  $f$ . A los hidrógenos se les añade una función  $s$  difusa, y para polarización 3 conjuntos  $p$  y uno  $d$ .

### 5.5.7 Pseudopotenciales

En los átomos pesados el número de electrones de capa interna es muy grande, pero tienen poca importancia en los enlaces químicos, además el número de funciones necesarias para describirlos es muy elevado. Es por esto que se aproximan los electrones internos por funciones gaussianas, de manera que el complicado comportamiento de los electrones internos se modela con un *potencial de core efectivo* (ECP).

Para diseñar el ECP se parte de una solución numérica de la función de onda de muchos electrones (de las ecuaciones HF o las relativistas Dirac-HF). Mientras que los electrones de valencia se tratan explícitamente, los electrones internos se reemplazan por un potencial efectivo, tal que al solucionar las ecuaciones dinámicas estas se ajustan a los electrones de valencia y a la parte de los electrones internos originales.

El ECP total se verá como una expansión en funciones ajustadas que reproducen los efectos de la coraza atómica:

$$U_{ECP}(\mathbf{r}) = \sum_i a_i r^{n_i} e^{-a_i r^2} \quad (5.45)$$

Los electrones de valencia se verán explícitamente y estarán ajustados al ECP.

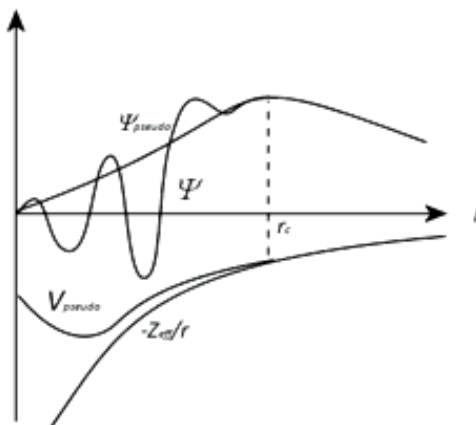


Fig. 5-3 Esquema del ajuste de un pseudo potencial  $V_{pseudo}$  y una pseudo función de onda  $\Psi_{pseudo}$

Las pseudofunciones de onda obtenidas no tienen el gran número de oscilaciones de la función de onda original (debidos a la energía en cada orbital). Las funciones y los potenciales son continuos y con expresiones analíticas que facilitan los cálculos. La ventaja de los pseudopotenciales reside en que se requiere menor poder de cómputo al simular a los electrones del core del átomo, con pocas funciones y al considerar un número variable de electrones de valencia (según el pseudopotencial elegido).

### 5.5.8 Bases usadas

La base 6-311G<sup>[42]</sup> es una CGTO con seis GTO por cada orbital de core y para los orbitales de valencia utiliza tres diferentes funciones, una CGTO de 3 primitivas y dos gaussianas simples. En la base 6-311+G(3df) añade polarización<sup>[43],[44]</sup> mediante 3 conjuntos de funciones *d* y uno *f* para los átomos diferentes del H y también difusión<sup>[45]</sup> por un conjunto de funciones *s* y *p*. Esta base se utilizó para modelar el aluminio y el nitrógeno.

Para el bismuto no está definida una base como la anterior, es por esto que se consideró al pseudopotencial LANL2DZ<sup>[46]</sup> (*Los Alamos National Laboratory 2-double-z*) usado principalmente para los elementos metálicos. Definido por un pseudopotencial que considera a los 78 electrones de core y los orbitales de valencia por conjuntos doble-zeta.

La base LANL2DZ es un pseudopotencial escalar relativista, derivado desde la función de onda multielectrónica relativista del Bi, a su vez esta se obtuvo de solucionar las ecuaciones relativistas de Hartree-Fock, esto es necesario para modelar correctamente los fuertes efectos relativistas en los electrones del bismuto.

Para darle mayor deformación a los átomos de Bi se consideró la base polarizada y difusa LANL2DZp<sup>[47]</sup>, en esta se añade un conjunto de funciones *d* para la polarización y uno de funciones *p* para difusión.

### 5.5.9 Gaussian09 y Gaussview 5

La química computacional y la química cuántica son ramas que necesitan de software especializado para obtener resultados, es por esto que en este trabajo fue necesario utilizar un programa de cálculo, el programa usado fue *Gaussian 09*<sup>[48]</sup>. Un software comercial desarrollado inicialmente por el grupo de investigación de John Pople en la universidad Carnegie-Mellon, en su primera versión Gaussian 70.

Gaussian 09 es capaz de abordar varios métodos computacionales. Algunos son: Mecánica molecular, cálculos semi-empíricos, métodos SCF, Möller-Plesset, Hartree-Fock, DFT y Coupled Cluster. Además, puede usar diversas funciones base como: 6-31G, 6-31G(d,p), etc. o pseudopotenciales como LANL2DZ, o incluso pseudopotenciales definidos por el usuario, pudiendo implementar por ejemplo bases del grupo de Stuttgart.

Bajo estos métodos puede predecir muchas propiedades para moléculas y reacciones, como son las siguientes:

- Energías moleculares y estructuras.
- Energías y estructuras en estados de transición.
- Energías de enlace y de reacciones.
- Análisis vibracionales, orbitales moleculares
- Momentos multipolares.

- Cargas atómicas y potenciales electrostáticos.
- Espectros IR y Raman.
- Propiedades NMR y polarizabilidad.

El paquete Gaussian en su versión 09 se usó en sus versiones Windows y Linux/UNIX en 32 y 64-bit. Esta característica multiplataforma permitió realizar los cálculos en un conjunto de computadoras con prestaciones variadas. Otro aspecto notable es la cantidad de resultados reportados que utilizan este paquete. Por esto existen varios recursos de ayuda si se presentaban problemas durante su uso. Computacionalmente puede trabajar en paralelo y con memoria compartida en sistemas multiprocesador.

Gaussian es un programa en línea de comandos que funciona a base de archivos de entrada, en formato de texto plano. Por otro lado, *Gaussview* 5<sup>[49]</sup> provee una interfaz gráfica para Gaussian, sin embargo no es la única posibilidad para manipular Gaussian en forma gráfica. Gaussview tiene las siguientes capacidades:

- Diseño de moléculas.
- Crear archivos de entrada para Gaussian 09.
- Importación de formatos estándar.
- Análisis gráfico de resultados de Gaussian 09.

Su principal ventaja frente a la línea de comandos de Gaussian es, de poder manipular y visualizar los resultados de los cálculos de una manera rápida. Los resultados más importantes que es capaz de visualizar son:

- Optimizaciones de la geometría de estructuras moleculares.
- Orbitales moleculares.
- Superficies de densidad electrónica.
- Superficies de potencial electrostático.
- Cargas atómicas y momentos bipolares.
- Espectros IR, Raman y NMR.
- Resumen de las propiedades calculadas.

Tanto Gaussview como Gaussian constituyen los paquetes de cálculo fundamentales para los desarrollos posteriores en este trabajo en el estudio de las estructuras electrónicas.

## 5.6 Monte Carlo

Para una estequiometría dada, pueden existir varias geometrías que son mínimos locales en la PES, sin embargo el propósito del presente trabajo es encontrar los cúmulos con la energía más baja posible.

Para un sistema dado, la función de la energía electrónica total  $E(\mathbf{X})$  depende de las coordenadas nucleares  $\mathbf{X} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) \in \Omega$ , según la aproximación de Born-Oppenheimer estos solo son parámetros del sistema.

El *mínimo global* de la energía electrónica total se define como

$$E(\mathbf{X}_{\min}) < E(\mathbf{X}) \quad \forall \mathbf{X} \in \Omega \quad (5.46)$$

Podemos calcular  $E(\mathbf{X})$  para cualquier configuración de coordenadas nucleares tales que las distancias interatómicas son  $R_{ij} \neq 0$ , de otro modo la repulsión electrónica hace que la energía diverja.

El teorema siguiente nos asegura que la energía llega a su mínimo si acotamos las coordenadas nucleares a una región donde la función es continua a pedazos:

### 5.6.1 Teorema de Weierstrass

Si  $E(\mathbf{X})$  es una función real y continua a pedazos en  $\Omega \subset \mathbb{R}^n$  un subconjunto cerrado y acotado de los reales, entonces existen  $\mathbf{X}_{\min}$  y  $\mathbf{X}_{\max}$  tales que:

$$E(\mathbf{X}_{\min}) \leq E(\mathbf{X}) \leq E(\mathbf{X}_{\max}) \quad \forall \mathbf{X} \in \Omega \quad (5.47)$$

Esto implica que si acotamos la región de las coordenadas nucleares en la cual evaluamos la energía, en principio podemos encontrar la configuración nuclear (y por lo tanto la geometría) que tiene la energía mínima global para ese sistema dado.

### 5.6.2 Métodos de optimización global

Existen múltiples métodos para buscar los mínimos globales de una función dada, a estos se les conoce como *métodos de optimización global*. A continuación listaremos los más utilizados en la búsqueda de nanocúmulos.

- Recocido simulado (Simulated annealing)
- Algoritmos genéticos
- Métodos de Monte Carlo

En el *recocido simulado*<sup>[50]</sup> se parte de una aproximación inicial y las subsecuentes se seleccionan probabilísticamente utilizando una distribución que depende de la temperatura, esta es comúnmente la distribución de Boltzmann. Los desplazamientos atómicos desde la aproximación inicial se realizan al azar, y la temperatura va disminuyendo conforme se realizan más aproximaciones, hasta llegar a cero. Sin embargo este método requiere de múltiples evaluaciones y es muy dependiente de la temperatura inicial, siendo importante el partir de una alta temperatura.

Los *algoritmos genéticos*<sup>[50]</sup> modelan la evolución de un conjunto de aproximaciones iniciales. Mediante operadores genéticos se cambian o entrecruzan las propiedades de las aproximaciones iniciales para dar nuevas generaciones de aproximaciones que tienden a optimizar el problema dado, análogo a la evolución biológica. Este método nos dará aproximaciones mejor adaptadas al problema bajo estudio. Este método es ampliamente utilizado para buscar mínimos globales de una función, con una alta probabilidad de encontrarlos, sin embargo su código es más complicado.

### 5.6.3 Método de Monte Carlo

Los *métodos de Monte Carlo*<sup>[50]</sup> parten de evaluar directamente la función en un gran número de puntos escogidos de forma pseudo-aleatoria. La dificultad de encontrar al azar el valor correcto que minimiza la función estudiada es su principal debilidad, sin embargo se puede utilizar como método de primeras aproximaciones si se le une con optimizaciones locales (como las que ofrece Gaussian). Por otro lado un código de Monte Carlo es muy simple comparado con los mencionados anteriormente.

Los métodos de Monte Carlo tienen otra ventaja en la búsqueda de un mínimo global, para  $\eta$  evaluaciones aleatorias de la función en estudio, el error entre el valor encontrado como mínimo y el mínimo global real se reducirá en el siguiente orden<sup>[51]</sup>:  $Error_{MC} \propto O(\eta^{-1/2})$ . Esto nos asegura que, si el número de evaluaciones en la función es suficientemente grande, tendremos un conjunto de aproximaciones al valor mínimo global, con un error pequeño.

Este último método fue el elegido en el presente trabajo para buscar los cúmulos estables con energías mínimas globales. A continuación se revisarán las principales aproximaciones, propiedades y funcionamiento del *código "AlBiN"* desarrollado para este trabajo.

## 5.7 Código AlBiN

Para buscar los cúmulos de energía mínima global para una estequiometría  $Al_xBi_yN_z$  dada, se empleó un código que utiliza un método simple de Monte Carlo. Como se vio anteriormente, si se acota de forma adecuada el espacio de búsqueda se puede asegurar que encontraremos el mínimo global de la energía y al mismo tiempo se mejora el funcionamiento del código, la justificación de la forma en que se acotó el espacio se verá a continuación.

### 5.7.1 Aproximación de cúmulos esféricos

Para depender solo del número de átomos  $N = x + y + z$  en un cúmulo de estequiometría  $Al_xBi_yN_z$ , definimos el radio atómico medio  $R_m$  como:

$$R_m = \frac{xR_{Al} + yR_{Bi} + zR_N}{x + y + z} \quad (5.48)$$

Donde  $R_{Al} = 1.1\text{Å}$ ,  $R_{Bi} = 1.4\text{Å}$  y  $R_N = 0.6\text{Å}$  son los radios atómicos característicos del Al, Bi y N respectivamente. Estos se escogieron como:

Como las geometrías planas y tridimensionales son igualmente importantes para nuestro estudio, acotamos los espacios de búsqueda en cubos de lado  $L_{3-D}$  y cuadrados de lado  $L_{2-D}$ . Estos los definiremos bajo las siguientes aproximaciones:

Supondremos que el cúmulo total es una esfera de radio  $R$  y volumen  $V$ , formado por  $N$  átomos esféricos de radio  $R_m$  y volumen  $V_m$ .

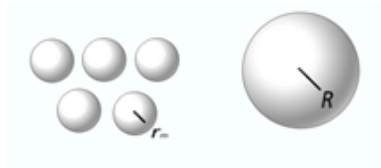


Fig. 5-4 Aproximación de cúmulos esféricos

El volumen ocupado por los átomos debe igualar al volumen total, tal que:

$$\begin{aligned}
 NV_m &= V \\
 NR_m^3 &= R^3 \\
 N^{1/3}R_m &= R
 \end{aligned}
 \tag{5.49}$$

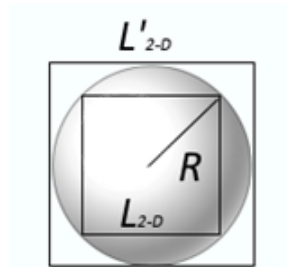


Fig. 5-5 Cúmulo 2-D circular contenido entre cuadrados de lado  $L_{2-D}$  y  $L'_{2-D}$

Si el cubo de lado  $L$  es tal que solo toca la esfera en los vértices entonces se cumple que:

$$\begin{aligned}
 \sqrt{3}L &= 2R = 2R_m N^{1/3} \\
 L &= \frac{2}{\sqrt{3}} R_m N^{1/3}
 \end{aligned}
 \tag{5.50}$$

Si ahora suponemos que el cubo de lado  $L'$  está completamente contenido en el cubo y solo lo toca en el centro de sus caras tenemos:

$$L' = 2R = 2R_m N^{1/3}
 \tag{5.51}$$

Para aprovechar ambas aproximaciones tomaremos el promedio de ambas, definiendo  $L_{3-D}$  como:

$$L_{3-D} = \frac{L + L'}{2} = \left(1 + \frac{1}{\sqrt{3}}\right) R_m N^{1/3}
 \tag{5.52}$$

De manera análoga se eligió  $L_{2-D}$  como:

$$L_{2-D} = \left(1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\right) R_m N^{1/2}
 \tag{5.53}$$

Así escalamos el espacio a los cubos y cuadrados respectivos.

### 5.7.2 Características del código

AlBiN se programó en Fortran 90, bajo un ambiente GNU/Linux. Este código utiliza la línea de comandos de Gaussian 09 para calcular la energía según las teorías elegidas (mecánica molecular y Hartree-Fock), esto lo hace formando archivos de entrada en formato .com, con las coordenadas al azar.

El programa realiza escalamientos en el número de geometrías evaluadas  $\eta(N)$ , según el número de átomos y la dimensión del sistema de la siguiente forma:

$$\eta(N) = C_{n-D} N^{n-1} \quad (5.54)$$

Aquí se incluye un factor de escala  $C_{n-D}$  que se suministraba en el archivo de entrada. Con esto aseguramos que el número de evaluaciones aumente conforme aumenta el sistema.

Cada evaluación de la energía usa coordenadas al azar obtenidas con la función call random\_number() incluida en Fortran 90, utilizando una semilla que depende del tiempo, con esto aseguramos que cualquier evaluación sea independiente.

Para escalar el espacio utilizamos la aproximación de cúmulos esféricos dada anteriormente, donde los espacios de n-dimensiones se escalan como:

$$L_{n-D} = \left(1 + \frac{1}{\sqrt{n}}\right) R_m N^{1/n} \quad (5.55)$$

Esta aproximación además previene la evaporación de los cúmulos, ya que están lo suficientemente cerca como para interactuar y no romperse en dímeros o trímeros muy estables, aunque a distancias demasiado cercanas se pueden producir problemas en el cálculo de la energía.

Como la efectividad del método depende del número de evaluaciones directas de la energía, se eligieron métodos computacionales rápidos para evaluar la energía de cada configuración tomada al azar, estos fueron: MM/UFF y HF/LANL2DZ. Estos métodos son lo suficientemente rápidos como para obtener todas las evaluaciones a la energía (en el orden de miles) en un tiempo razonable.

Al programa se le suministraban archivos de entrada con el siguiente formato:

Archivo de entrada del programa AlBiN	
2	!teoria 1=MM/UFF 2=MQ/HF-lanl2dz
2	!procesadores
2	!dimensiones de la busqueda
5	!numero minimo de elementos
5	!numero maximo de elementos
250	!constantes de escala HF 2-D
100	!constantes de escala HF 3-D
1000	!constantes de escala MM 2-D
200	!constantes de escala MM 3-D

**Tabla 5-1 Formato de los archivos de entrada del programa AlBiN**



Especificando la teoría usada, el número de procesadores en paralelo que emplearía G09, las dimensiones de búsqueda, así como la constante que escala el número de evaluaciones.

En cada evaluación de la energía el programa generaba archivos como los siguientes:

<b>Evaluaciones de la energía en el Bi<sub>2</sub>N<sub>3</sub> 2D/MM</b>			
...			
Configuration:	4996/ 1	Energy(u.a.)=	1.47187932
N	1.0728695	2.6318445	0.0000000
N	3.4343553	1.0806121	0.0000000
N	3.4147954	2.0950780	0.0000000
Bi	1.8629791	3.0048428	0.0000000
Bi	1.8419123	1.2315276	0.0000000
Configuration:	4997/ 1	Energy(u.a.)=	2.01717170
N	1.5331280	2.8342717	0.0000000
N	3.4771075	0.23695198	0.0000000
N	2.7768402	1.0532073	0.0000000
Bi	3.3454211	1.2039484	0.0000000
Bi	0.23256244	0.57006484	0.0000000
...			

**Tabla 5-2 Ejemplo de las evaluaciones de la energía en el Bi<sub>2</sub>N<sub>3</sub> 2D/MM**

Guardando las energías evaluadas, con su geometría respectiva. Finalmente el programa buscaba entre todas las evaluaciones la que tuviera la menor energía, anotándola en un archivo de salida como el siguiente:

<b>Archivo de salida del programa AlBiN</b>			
***** Montecarlo de MM/MQ*****			
Cumulo: Al0Bi0N4 HF			
Inicio			
Thu, 10 May 2012 04:02:12			
Finalizado			
Thu, 10 May 2012 04:26:34			
Despues de 1600 ciclos por 1 repeticiones			
Buscando en 3 dimensiones			
La energía más baja se obtuvo			
en el ciclo 129 con energía -2.17215012E+02			
Configuration:	129/ 1	Energy(u.a.)=	-217.215011611
N	0.89620531	7.41380751E-02	0.10343077
N	0.98638415	1.4334857	0.12701966
N	4.47595539E-03	1.22800665E-02	0.95630473
N	1.3823457	0.97359294	1.3098372

**Tabla 5-3 Formato de salida del programa AlBiN**

El programa acepta cuatro combinaciones de métodos de búsqueda:

- Mecánica molecular/UFF/2D
- Mecánica molecular/UFF/3D
- Hartree-Fock/LANL2DZ/2D
- Hartree-Fock/LANL2DZ/3D

Los mismos se emplearon para cada estequiometría  $\text{Al}_x\text{Bi}_y\text{N}_z$  en el rango  $2 \leq x + y + z \leq 5$ , obteniendo aproximaciones iniciales a los mínimos locales que después se optimizaron con DFT hasta encontrar los mínimos globales.

# 6 Resultados

## 6.1 Validación del método DFT

### Equation Section (Next)

Para validar el *método DFT* seleccionado para estudiar la estructura electrónica (M06L/LANL2DZdp/6-311+G(3df)) se comenzó comparando las distancias de enlace y frecuencias vibracionales para el dímero del átomo más pesado (Bi), con los resultados experimentales reportados<sup>[52]</sup> y uno teórico<sup>[53]</sup>. Se escogió el Bi<sub>2</sub> ya que debido al gran número de electrones que posee puede ser el que puede presentar mayores dificultades, así como una comparación con las energías verticales de desprendimiento reportadas para los cúmulos binarios Al<sub>n=1-5</sub>Bi.

Todos los cálculos de este trabajo sobre la estructura electrónica se realizaron con el método restringido de DFT (*restricted-DFT*) para sistemas de capa cerrada y por el método sin restricciones de DFT (*unrestricted-DFT*) para los de capa abierta.

### 6.1.1 Comparación de distancias y frecuencias en Bi<sub>2</sub> y Bi<sub>2</sub><sup>+</sup>

A continuación se anotan los resultados de las comparaciones antes mencionadas y sus errores porcentuales respecto de los valores experimentales reportados.

Bi <sub>2</sub>				
Método	Distancia de enlace(Å)	Error (%)	Frecuencia vibracional(cm <sup>-1</sup> )	Error (%)
Experimental <sup>[52]</sup>	2.66	-	173.1	-
MCSCF <sup>[53]</sup>	2.84	6.77	171	-1.2
M06L/LANL2DZdp	2.59	-2.63	208.9	20.7

**Tabla 6-1** Comparación de las longitudes de enlace y frecuencias vibracionales del Bi<sub>2</sub>

La comparación arroja como resultado que los errores con el método DFT utilizado son menores en la distancia de enlace del Bi<sub>2</sub> comparados con el método MCSCF reportado, subestimando la distancia de enlace en -2.63%, este resultado es mejor si se compara con el error de MCSCF de 6.77%.

Por otro lado la frecuencia vibracional obtenida con nuestro método tiene un error muy elevado, sobre estimando la frecuencia en 20.7%, el resultado de MCSCF muestra un error muy pequeño de solo -1.2%.

Para el catión obtuvimos los siguientes resultados:

$\text{Bi}_2^+$				
<i>Método</i>	<i>Distancia de enlace(Å)</i>	<i>Error (%)</i>	<i>Frecuencia vibracional(<math>\text{cm}^{-1}</math>)</i>	<i>Error (%)</i>
Experimental[52]	2.86	-	140	-
MCSCF[53]	3.01	5.24	130	-7.1
M06L/LANL2DZdp	2.70	-5.59	184	31.4

**Tabla 6-2 Comparación de las longitudes de enlace y frecuencias vibracionales del  $\text{Bi}_2^+$**

El error obtenido por nuestro método y MCSCF son comparables, siendo -5.59 % y 5.24% respectivamente, nuevamente se observa que nuestro método subestima las distancias de enlace en el mismo orden que MCSCF las sobreestima.

Las frecuencias vibracionales en ambos casos tienen errores mayores al caso del dímero neutro, MCSCF con -7.1% subestimando la frecuencia y nuestro método con 31.4%.

Podemos concluir que el nivel de teoría utilizado da buenos resultados en distancias de enlace, pero muy pobres en cuanto a frecuencias vibracionales. Este comportamiento ya se había observado en las comparaciones iniciales realizadas por los desarrolladores de M06L<sup>[40]</sup>, mostrando que el funcional solo daba resultados aceptables, pero no precisos de las frecuencias vibracionales.

Las frecuencias vibracionales de todos los cúmulos que se presentan en esta tesis son positivas, asegurando que cada geometría es un mínimo local.

### 6.1.2 Comparación de VDE en $\text{Al}_{n=1-5}\text{Bi}$

Como se ha observado que el funcional M06L obtiene mejores resultados en los cálculos energéticos. Realizamos una comparación entre las energías verticales de desprendimiento obtenidas en experimentos de espectroscopia fotoelectrónica sobre haces de cúmulos de  $[\text{Al}_{n=1-5}\text{Bi}]^-$  en estado gaseoso.

En un experimento de espectroscopia fotoelectrónica, un haz de luz se hace incidir sobre un haz de aniones  $\mathbf{R}^-$ , la energía de los fotones produce un foto-desprendimiento de los electrones, tal que,  $\mathbf{R}^- + h\nu \rightarrow \mathbf{R} + e^-$ , produciendo un electrón y dejando a la especie neutra  $\mathbf{R}$ . Contando la cantidad de electrones desprendidos en el haz y midiendo su energía cinética se obtiene el espectro fotoelectrónico para una especie dada.

Visto en términos de las PES de las especies  $\mathbf{R}$  y  $\mathbf{R}^-$  podemos pensar en que se da una *transición vertical*<sup>[54],[55]</sup> entre la PES del anión  $\mathbf{R}^-$  y la superficie del neutro  $\mathbf{R}$ , al ser instantánea, la especie no tiene tiempo de relajar su geometría a la del neutro, podemos suponer entonces que se llega a la energía  $E(\mathbf{R}_{\text{Geom } \mathbf{R}^- \text{ opt}}^0)$  que corresponde al neutro con la geometría del anión. Además la energía inicial debe ser la del anión en su geometría estable  $E(\mathbf{R}_{\text{opt}}^-)$ .

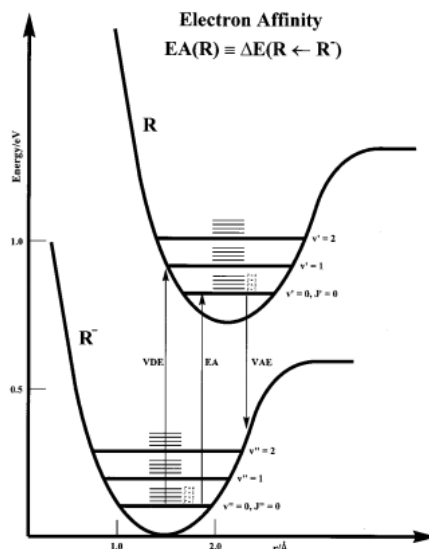


Fig. 6-1 Diagrama cualitativo de las transiciones entre las PES de una especie aniónica y neutra<sup>[54]</sup>

Para el cálculo de la VDE se tomó la diferencia de la energía del neutro con la geometría optimizada del anión con la energía del anión optimizado, de la siguiente forma:

$$VDE = E\left(\mathbf{R}^0_{Geom\ R^-_{opt}}\right) - E\left(\mathbf{R}^-_{opt}\right) \quad (6.1)$$

Los siguientes resultados son las VDE en los cúmulos  $Al_{n=1-5}Bi$ . En nuestros resultados se utilizó el funcional M06L con las bases LANL2DZ y 6-31+G(3df)/LANL2DZdp, el resultado teórico reportado lo obtuvieron usando DFT con el funcional PBE y bases adaptadas especialmente, el resultado experimental se obtuvo del análisis de la espectroscopia fotoelectrónica.

$Al_{n=1-5}Bi$					
<i>Energía vertical de desprendimiento VDE (eV)</i>					
<i>Método/Cúmulo</i>	$AlBi$	$Al_2Bi$	$Al_3Bi$	$Al_4Bi$	$Al_5Bi$
LANL2DZ	2.57	2.27	1.67	2.34	2.54
6-31+G(3df)/LANL2DZdp	2.73	2.25	1.94	2.35	2.61
VDE exp <sup>[26]</sup>	1.90, 2.50	2.37	2.10, 2.68	2.60, 2.23	2.60, 2.15
VDE teo <sup>[26]</sup>	1.97, 2.70	2.32	1.95, 2.78	2.42	2.59, 2.60

Tabla 6-3 Valores de las VDE en el  $Al_{n=1-5}Bi$ , teóricos y experimentales

Nuestros resultados solo consideran una geometría optimizada para cada anión, resultando en una VDE para cada estequiometría en ambas bases. El resultado experimental anota las energías en donde las intensidades son máximas, por esto en la mayoría se anotan dos valores, éstos son las energías para las transiciones más probables. El trabajo teórico de referencia utilizó (en algunos casos) dos geometrías optimizadas para los aniones, asignando dos posibles transiciones verticales.

Para analizar estos valores, calculamos los errores relativos entre los cálculos y el experimento, así como los errores absolutos totales para cada método.

$Al_{n=1-5}Bi$						
	<i>Errores relativos VDE (%)</i>					<i>Errores totales (%)</i>
<i>Método/Cúmulo</i>	<i>AlBi</i>	<i>Al<sub>2</sub>Bi</i>	<i>Al<sub>3</sub>Bi</i>	<i>Al<sub>4</sub>Bi</i>	<i>Al<sub>5</sub>Bi</i>	<i>Al<sub>n=1-5</sub>Bi</i>
LANL2DZ	2.80	-4.22	-20.48	4.93	-2.31	8.11
6-31+G(3df)/ LANL2DZdp	9.20	-5.06	-7.62	5.38	0.38	6.82
VDE theo <sup>[26]</sup>	8.00, 3.86	-2.11	-7.14, 3.73	8.52 , -6.92	0.0, 20.47	5.73

**Fig. 6-2 Comparación de los errores en las VDE entre los métodos teóricos en el  $Al_{n=1-5}Bi$**

Los errores de nuestro método se calcularon sobre la VDE más cercana a nuestros resultados, suponiendo que las transiciones eran entre las geometrías optimizadas que nosotros obtuvimos. Los errores del resultado teórico se realizaron igualmente entre los resultados más cercanos al experimento.

Los resultados de la base LANL2DZ muestran los errores más grandes (aunque aceptables), con 8.11% total. Se puede ver que estos errores disminuyen al cambiar la base por la 6-31+G(3df)/LANL2DZdp, este es un comportamiento conocido de las bases, ya que con una base de mejor calidad se reproducen mejor los efectos electrónicos y se disminuyen los errores. Con esta base extendida los errores bajan hasta 6.82%.

Comparando el método teórico reportado y nuestro método con la base extendida, con errores totales de 5.73% y 6.82% respectivamente, observamos que estos están muy próximos. Aunque M06L parte de utilizar el funcional PBE (empleado en la referencia) sus resultados con una base especialmente ajustada para AlBi muestran errores del mismo orden. Esto último valida el uso de una base mayor para el Al (y por tanto para el N), la 6-311+G(3df), que añade otra función a la valencia desdoblada, esta base ha demostrado mejores resultados en cálculos de propiedades energéticas<sup>[54]</sup>.

## 6.2 Validación del método Monte Carlo + optimización DFT

Utilizamos el programa de Monte Carlo “AlBiN” para dar las primeras aproximaciones a los cúmulos con energía mínima global. Empleamos las 4 posibles combinaciones de los métodos disponibles: MM/2D, MM/3D, HF/2D y HF/3D. Tomamos los dos mínimos (de geometrías diferentes) de cada método y después optimizamos cada uno en la multiplicidad más baja posible mediante DFT empleando Gaussian 09. Finalmente se calcularon sus frecuencias vibracionales, esto para asegurar que son geometrías estables, seleccionando únicamente las que presentan frecuencias positivas.

Para estudiar multiplicidades más altas re-optimizamos los cúmulos con DFT con la multiplicidad siguiente. En caso de que la nueva geometría tuviera una energía más baja volvimos a re-optimizar la geometría con una multiplicidad más alta.

6.2.1 Comparación de los mínimos globales en  $Al_{n=2-5}$ ,  $Bi_{n=2-5}$  y  $N_{n=2-5}$

Para validar los resultados obtenidos, comparamos los cúmulos de energía mínima global en los cúmulos puros  $Al_{n=2-5}$ ,  $Bi_{n=2-5}$  y  $N_{n=2-5}$ .

A continuación se muestran las geometrías, multiplicidades y simetrías para los cúmulos estables con energía mínima global en los cúmulos puros


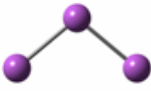

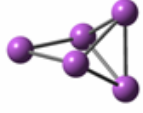


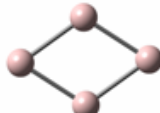
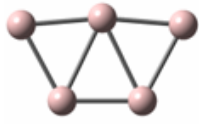

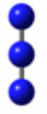


n=	2	3	4	5
$Bi_n$	 $D_{\infty h}$ $M = 1$	 $C_{2v}$ $M = 4$	 $T_d$ $M = 1$	 $C_{2v}$ $M = 2$
$Al_n$	 $D_{\infty h}$ $M = 3$	 $D_{3h}$ $M = 2$	 $D_{2h}$ $M = 3$	 $C_{2v}$ $M = 2$
$N_n$	 $D_{\infty h}$ $M = 1$	 $D_{\infty h}$ $M = 2$	 $T_d$ $M = 1$	 $C_s$ $M = 2$

Fig. 6-3 Geometrías de los mínimos globales para  $Bi_{n=2-5}$ ,  $Al_{n=2-5}$  y  $N_{n=2-5}$

Las geometrías de los cúmulos de  $Bi_n$  concuerdan con los cálculos reportados anteriormente<sup>[10]</sup>, observando la transición hacia geometrías tridimensionales para cúmulos  $Bi_{n>3}$ . Las multiplicidades no se analizaron en el trabajo reportado. Más adelante se analizarán éstas en términos del momento magnético.

Los cúmulos de aluminio  $Al_n$  concuerdan bien con los cálculos previos<sup>[56], [57]</sup>, solo en el  $Al_5$  se muestran resultados diferentes. En el primer trabajo se muestra una geometría de pirámide distorsionada, el segundo trabajo concuerda con nuestro resultado, con una geometría plana de simetría  $C_{2v}$  y en estado doblete.

Finalmente los cúmulos de nitrógeno  $N_n$  reproducen lo ya conocido para estos, la formación del  $N_3$  lineal se puede considerar como un intermediario para formar la azida y la formación de  $N_5$  como un agregado<sup>[19]</sup> de  $N_3$  y  $N_2$  débilmente enlazado (en términos de la distancia de enlace).

## 6.3 Cúmulos de $\text{Al}_x\text{Bi}_y\text{N}_z$











### 6.3.1 Mínimos locales

Los mínimos locales obtenidos se muestran en la sección de apéndices 8.2. Los mínimos no globales no serán importantes en los estudios subsecuentes. La precisión de los métodos<sup>[41]</sup> que emplean DFT en los cálculos energéticos se encuentra por arriba de 1kcal/mol (alrededor de 0.04eV). La mayoría de los mínimos locales muestran diferencias de energía respecto del mínimo global arriba de los 0.05eV, por lo que podemos suponer que las geometrías encontradas serán las más estables (energéticamente).

Las siguientes geometrías son las que presentan cúmulos con diferencias energéticas  $\Delta E$  debajo de 0.05eV entre el mínimo global y el siguiente mínimo local. Por consistencia en nuestros estudios la geometría que utilizamos fue la de energía más baja, aunque no se descarta que la otra geometría tenga un papel importante en ese tipo de cúmulos.

Al ser diferencias energéticas pequeñas, es importante considerar la *energía del punto cero* (ZPE) que contribuye junto con la energía electrónica  $E_{\text{elec}}$  a la energía total del sistema. Para considerar también estas contribuciones se muestra la diferencia de energía  $\Delta E'$  que incluye las diferencias con energías del punto cero. Las contribuciones de la ZPE no cambian significativamente las diferencias energéticas entre los cúmulos.



Cúmulo	M	$E_{elec}(eV)$	$\Delta E (eV)$	$E_{elec} + ZPE(eV)$	$\Delta E'(eV)$	Sim	Geometría
Al0Bi3N2	2	-3425.491	0.000	-3425.307	0.000	C2v	
	2	-3425.440	0.050	-3425.254	0.053	Cs	
Al1Bi1N2	1	-9724.569	0.000	-9724.433	0.000	Cs	
	1	-9724.557	0.012	-9724.414	0.019	C*v	
Al1Bi3N0	1	-7043.439	0.000	-7043.430	0.000	Cs	
	1	-7043.406	0.032	-7043.393	0.037	C2v	
Al1Bi3N1	2	-8532.786	0.000	-8532.698	0.000	Cs	
	2	-8532.739	0.047	-8532.659	0.039	C1	
Al3Bi2N0	2	-20088.531	0.000	-20088.571	0.000	Cs	
	2	-20088.486	0.045	-20088.526	0.044	C1	

**Tabla 6-4** Cúmulos con diferencias entre mínimos menores a 0.05eV

### 6.3.2 Mínimos globales

Para analizar los cúmulos obtenidos, partimos de los que han sido reportados anteriormente, los binarios de AlBi, mostrados en la Fig. 6-4:

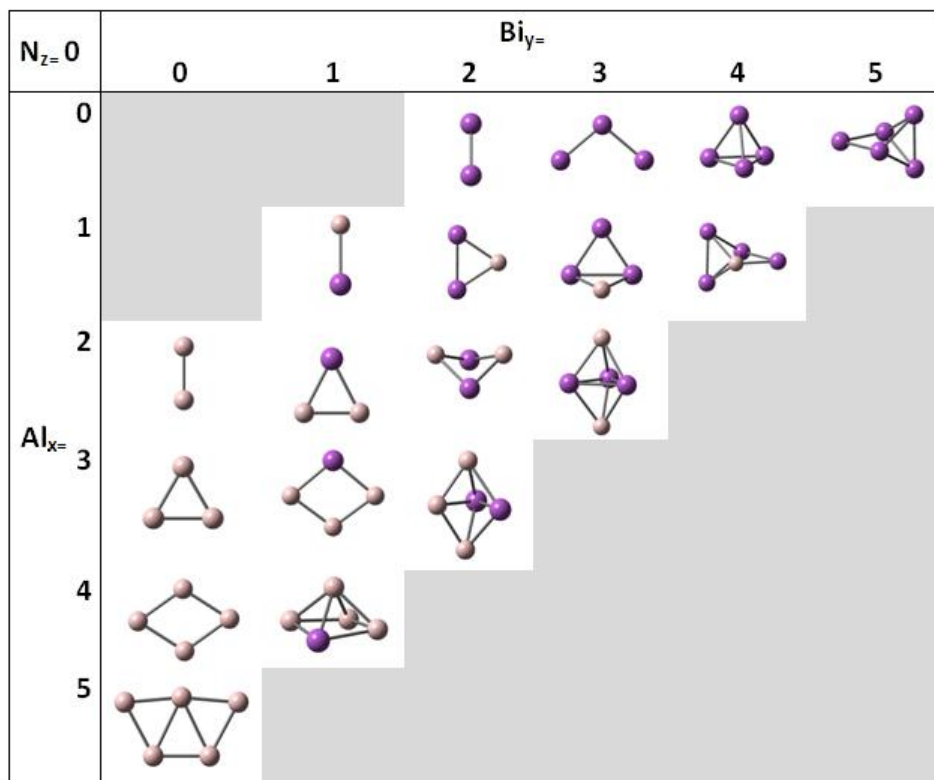


Fig. 6-4 Cúmulos de energía mínima global para  $Al_xBi_y$

Varios cúmulos binarios muestran efectos de sustitución (en el sentido físico) a partir de los cúmulos puros. Para analizar estas sustituciones a partir de un cúmulo dado introducimos la siguiente notación:

$$X \begin{matrix} A \\ \square \\ \square \\ \square \\ \square \\ \square \\ \square \end{matrix} Y \tag{6.2}$$

Donde  $X$  se convierte en  $Y$  al sustituir un átomo  $A$  por uno  $B$  y viceversa, conservando la estructura de original salvo por algunas distorsiones. Lo anterior es solo una notación para entender estas evoluciones estructurales, y no es equivalente a la notación de reacciones de sustitución.

Los cúmulos puros de  $Al_n$  tienen geometrías planas, por el contrario los cúmulos  $Bi_{n>3}$  tienen geometrías tridimensionales. De lo anterior se puede entender que los cúmulos binarios de 3 átomos se obtienen por la sustitución de los átomos en los vértices de los cúmulos originales ( $Al_n, Bi_n$ ), pasando por las siguientes sustituciones:

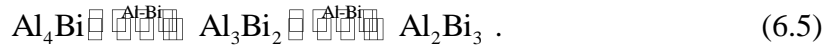
$$Al_3 \begin{matrix} Al-Bi \\ \square \\ \square \\ \square \end{matrix} Al_2Bi \begin{matrix} Al-Bi \\ \square \\ \square \\ \square \end{matrix} AlBi_2 \begin{matrix} Al-Bi \\ \square \\ \square \\ \square \end{matrix} Bi_3 \tag{6.3}$$

La geometría trigonal del  $Al_3$ , de simetría  $D_{3h}$  se modifica al añadir los átomos de  $Bi$ , que emplean orbitales  $p$  puros para su enlace, abriendo los ángulos hasta la geometría angular del  $Bi_3$ .

Por otro lado, los cúmulos binarios de 4 átomos tienen una clara evolución desde la estructura romboide plana del  $Al_4$  hasta la tetraedral del  $Bi_4$ . La estructura del  $Al_4$  va perdiendo su planaridad a medida que se agregan los átomos de  $Bi$ , pasando por las siguientes sustituciones:



En el caso de los cúmulos de 5 átomos los caminos de sustitución son más cortos. El Al<sub>5</sub> no parece formar parte de las evoluciones, este es el único cúmulo con una geometría plana. Para los demás cúmulos aparecen dos patrones de evolución, la primera es una sustitución sobre la estructura bipirámide trigonal del Al<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub> hasta llegar a la pirámide cuadrada deformada del Al<sub>4</sub>Bi



La otra es solo una sustitución simple de un átomo de Bi por uno de Al en el cúmulo Bi<sub>5</sub> de simetría C<sub>2v</sub>



Las geometrías de Al<sub>n</sub>Bi obtenidas concuerdan con las ya reportadas<sup>[26]</sup>, excepto en el Al<sub>4</sub>Bi, donde se reportó previamente una geometría plana similar al Al<sub>5</sub> pero con un Bi central, en nuestros cálculos encontramos que esa geometría tiene una frecuencia vibracional negativa, siendo una geometría inestable.

Añadiendo un átomo de nitrógeno se encontraron los siguientes (Fig. 6-5) cúmulos estables de energía global mínima.

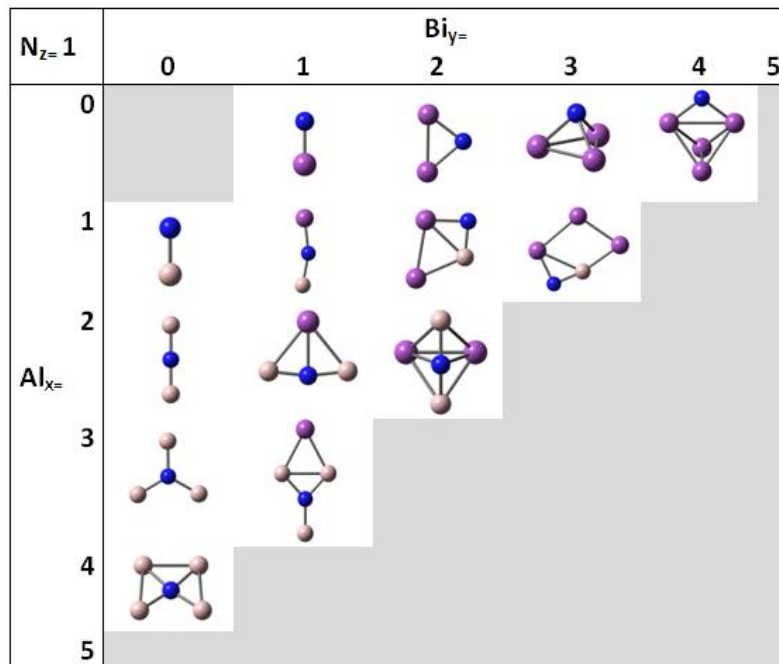
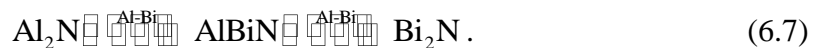


Fig. 6-5 Cúmulos de energía mínima global para Al<sub>x</sub>Bi<sub>y</sub>N<sub>1</sub>

Añadiendo un nitrógeno se encuentran los primeros cúmulos ternarios. El más sencillo AlBiN se encuentra como una sustitución entre la geometría lineal del Al<sub>2</sub>N y la angular del Bi<sub>2</sub>N



El Bi<sub>3</sub>N se puede ver como una sustitución en la geometría tetraédrica del Bi<sub>4</sub>



Los cúmulos  $\text{Al}_2\text{BiN}$  y  $\text{AlBi}_2\text{N}$  se pueden obtener como sustituciones en la geometría del  $\text{Al}_3\text{Bi}$ , todos conservando la planaridad original



Por otro lado el  $\text{Al}_4\text{N}$  sustituye el Al central del  $\text{Al}_5$  por un nitrógeno



Finalmente, el  $\text{Al}_2\text{Bi}_2\text{N}$  sustituye un Bi por N en el plano formado por estos en la bipiramide del  $\text{Al}_2\text{Bi}_3$ .



De todo lo anterior se puede ver que los cúmulos con más de 3 átomos de Bi forman estructuras tridimensionales.

Las estructuras de los cúmulos binarios  $\text{Al}_n\text{N}_m$  han sido estudiadas previamente<sup>[24],[25]</sup> y concuerdan con nuestros resultados, así mismo se comprueba la tendencia de los cúmulos binarios de AlN a formar estructuras planas y compactas.

Los cúmulos ternarios  $\text{Al}_3\text{BiN}$ ,  $\text{Al}_2\text{BiN}$ ,  $\text{AlBi}_2\text{N}$  y  $\text{AlBi}_3\text{N}$  siguen presentando estructuras planas, resultado de los orbitales *p* disponibles para enlace, esto se analizará más adelante en términos de orbitales moleculares.

Añadiendo otro átomo de nitrógeno se obtuvieron los cúmulos de la Fig. 6-6

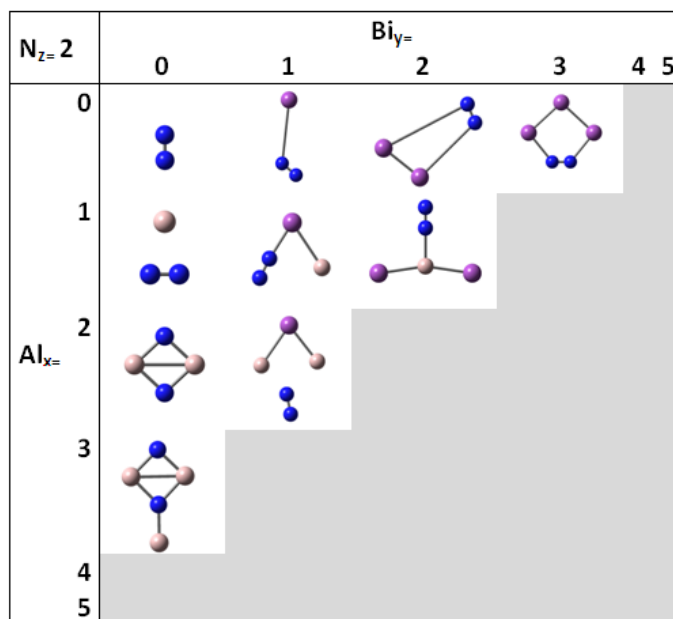


Fig. 6-6 Cúmulos de energía mínima global para  $\text{Al}_x\text{Bi}_y\text{N}_2$

Al tener dos átomos de N la naturaleza altamente estable del N<sub>2</sub> afecta la formación de nuevos cúmulos. BiN<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>N<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>BiN<sub>2</sub> muestran dímeros N<sub>2</sub> que rodean a un cúmulo central de Bi o Al-Bi.

Notables son los cúmulos Al<sub>2</sub>N<sub>2</sub> y Al<sub>3</sub>N<sub>2</sub> que forman estructuras planas y enlazadas por nitrógenos, así como el cúmulo Bi<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, también plano en una geometría pentagonal.

En este caso la única sustitución es la del Al por N sobre el Al<sub>3</sub>BiN



Añadiendo otro nitrógeno se obtuvieron los cúmulos de la Fig. 6-7:

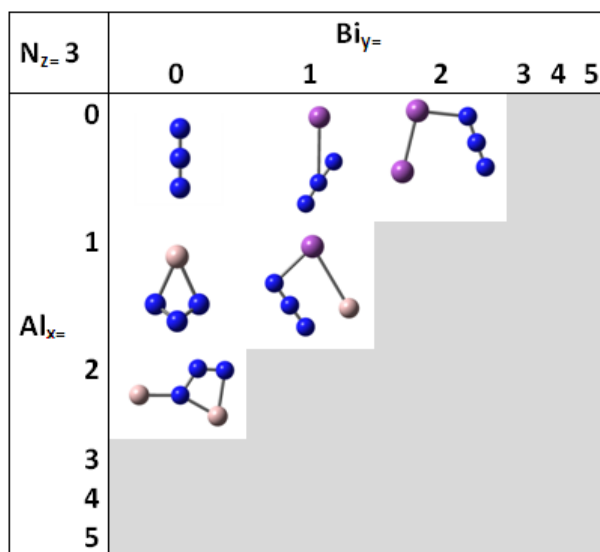


Fig. 6-7 Cúmulos de energía mínima global para Al<sub>x</sub>Bi<sub>y</sub>N<sub>3</sub>

Aquí el trímero de nitrógeno N<sub>3</sub> aparece como un ligando azido (de la azida N<sub>3</sub><sup>-</sup>) que rodea principalmente a los cúmulos centrales que contienen átomos de Bi, este comportamiento ya se había analizado<sup>[29]</sup> en los primeros compuestos binarios sintetizados de Bi-N.

Si bien el comportamiento de las azidas como ligando sobre metales es muy conocido, su comportamiento cambia ligeramente si se encuentra solo en presencia de átomos de aluminio, cambiando la geometría lineal del N<sub>3</sub> por una angular y enlazándose a múltiples átomos de aluminio.

Finalmente añadiendo el átomo de nitrógeno restante se obtienen los cúmulos de la Fig. 6-8, primero con 4 nitrógenos

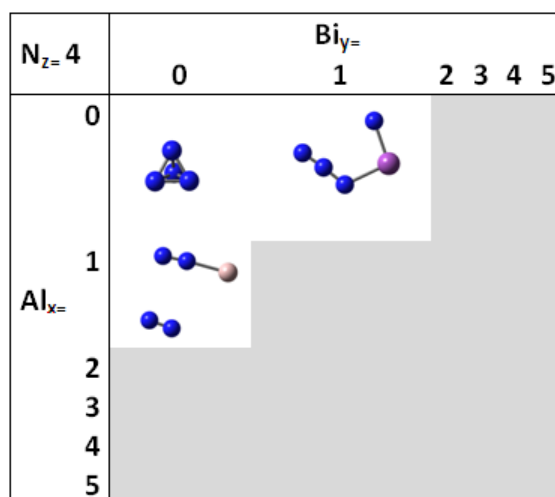


Fig. 6-8 Cúmulos de energía mínima global para  $Al_xBi_yN_4$

Resulta relevante el  $N_4$ , un cúmulo tridimensional y compacto, de geometría tetraédrica. El  $N_4$  ya se ha reportado experimentalmente<sup>[58]</sup>, este resulta ser una forma inestable, con un tiempo de vida del orden de microsegundos. El  $N_4$  se rompe espontáneamente en dímeros (más estables) en una reacción altamente exotérmica, por ello se le considera un posible propelente de alto rendimiento si se encuentra una forma de estabilizarlo.

El  $BiN_4$  muestra el mismo comportamiento del  $BiN_3$ , con un  $N_3$  enlazado al Bi pero junto con otro N.

En el  $AlN_4$  se tiene un  $N_2$  en conjunto con un átomo de Al y debilmente enlazado con otro  $N_2$ .

La estructura encontrada para el pentámero corresponde a un dímero débilmente enlazado con un trímero, esto ya se había reportado anteriormente<sup>[19]</sup>.

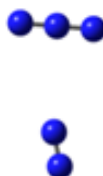


Fig. 6-9 Cúmulo de energía mínima global para  $N_5$

### 6.3.3 Brechas HOMO-LUMO

Para analizar las propiedades electrónicas de los cúmulos encontrados, calculamos los niveles energéticos HOMO y LUMO, correspondientes al orbital molecular ocupado más alto y al orbital no ocupado más bajo, respectivamente.

Como cada tipo de átomo que utilizamos tiene un número impar de electrones, el número de cúmulos de capa abierta es alto, por esto se requirió calcular los respectivos  $HOMO\alpha$ ,  $HOMO\beta$ ,  $LUMO\alpha$  y  $LUMO\beta$  según el espín.

Los orbitales HOMO y LUMO son especialmente importantes, ya que una excitación externa puede promover una transición de un electrón en el nivel HOMO a uno de

mayor energía, el más cercano energéticamente será por definición el nivel LUMO. Las excitaciones permitidas pueden ser estudiadas por espectroscopia UV-Vis o por el cálculo del mismo espectro. Estas transiciones de absorción son las responsables del color de los materiales.

Como los niveles HOMO y LUMO son análogos a las bandas de valencia y conducción en sólidos, estos son importantes en la búsqueda de nuevos materiales nanoestructurados con aplicación en la optoelectrónica, ya que un electrón excitado en el nivel LUMO puede decaer al HOMO, liberando un fotón con la energía correspondiente a la brecha que existe entre el nivel HOMO y el LUMO.

En un sistema de capa cerrada (todos sus electrones apareados) la brecha HOMO-LUMO la definiremos como la diferencia de energía entre los niveles HOMO y LUMO.

$$E_{\text{brecha HOMO-LUMO}} = |E(\text{HOMO}) - E(\text{LUMO})| \quad (6.13)$$

Por definición los orbitales HOMO contienen electrones enlazados; esto implica que los niveles HOMO sean negativos y con energía menor al LUMO, por lo tanto la brecha tendrá signo positivo.

Una complicación aparece al considerar los sistemas con electrones desapareados, es decir de capa abierta. En estos, los electrones se encuentran en diferentes orbitales según su espín, cada uno puede tener diferente energía y así la definición anterior de la brecha energética no es conveniente, sin embargo, en este trabajo calculamos la energía mínima de una transición entre un HOMO y un LUMO, sin importar el espín.

Definimos la brecha HOMO-LUMO de un sistema de capa abierta de la siguiente forma:

$$E_{\sigma\sigma'} = |E(\text{HOMO}\sigma') - E(\text{LUMO}\sigma)| \quad \sigma, \sigma' = \alpha, \beta \quad (6.14)$$

$$E_{\text{brecha HOMO-LUMO}} = \min \{E_{\sigma\sigma'}\}$$

Los cálculos de los niveles y las brechas para todos los cúmulos se anotan en el apéndice 8.3, debido a la extensión de los mismos.

Los semiconductores en bulto tienen brechas energéticas de 1-6eV (en el AlN es de 6.2eV). En nuestro caso consideramos las brechas con energías >1.6eV, estas corresponden al espectro visible y al ultravioleta.

Para analizar globalmente a los cúmulos ternarios de  $\text{Al}_x\text{Bi}_y\text{N}_z$  se escogió un gráfico en  $R^3$  donde cada eje representa el número de átomos de cada elemento en el cúmulo. Los colores en el siguiente gráfico se asignaron según la energía  $E = h\nu$  de un fotón con la energía de la brecha correspondiente. Los círculos en negro corresponden a cúmulos con brechas de energía en el infrarrojo, los círculos en blanco a brechas en el ultravioleta.

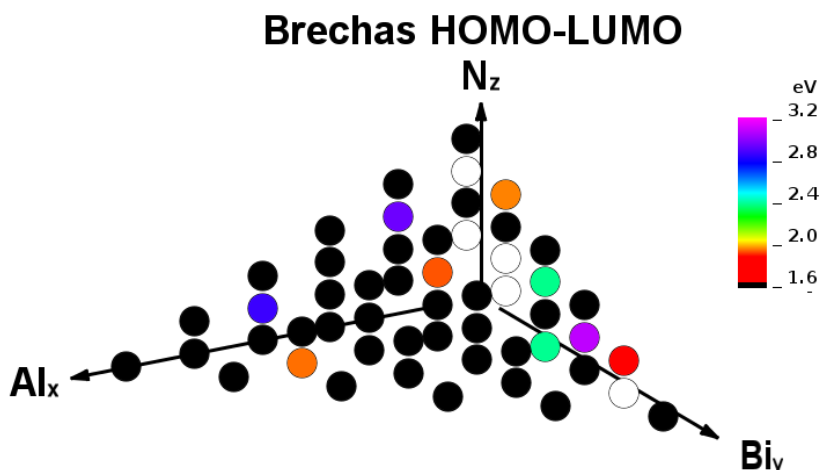


Fig. 6-10 Colores asociados a las brechas HOMO-LUMO en los cúmulos  $Al_xBi_yN_z$

Se puede observar en el mismo gráfico que los cúmulos ternarios (en su mayoría) tienen brechas pequeñas, menores a 1.6eV. Esto se puede entender en términos de sus geometrías planas, con orbitales  $p$  disponibles para formar enlaces  $\pi$  extendidos sobre todo el cúmulo, los enlaces  $\pi$  estabilizan los cúmulos pero hacen más fácil extraer los electrones y facilitan las transiciones HOMO-LUMO.

Para observar este efecto en los cúmulos ternarios, a continuación se muestran los orbitales HOMO y LUMO del  $AlBi_3N$  (Fig. 6-11).

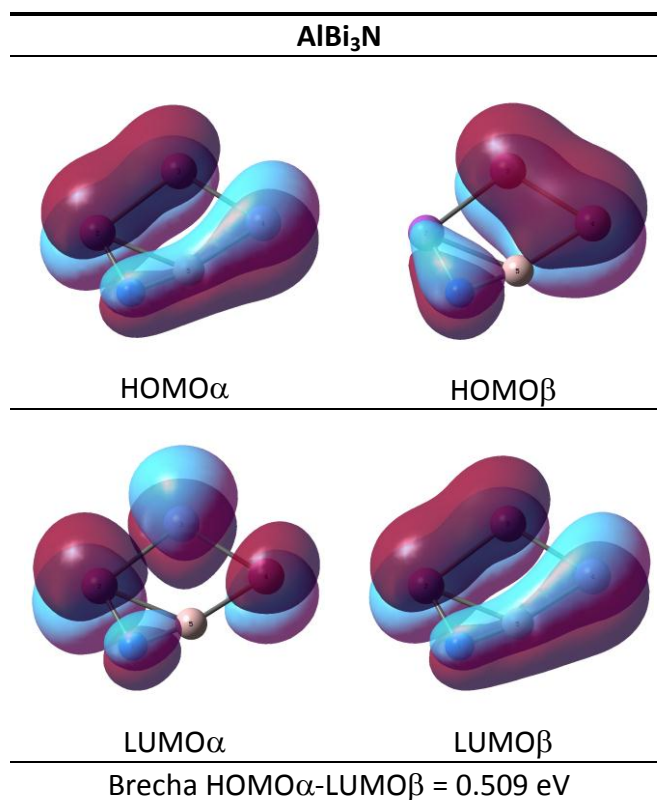
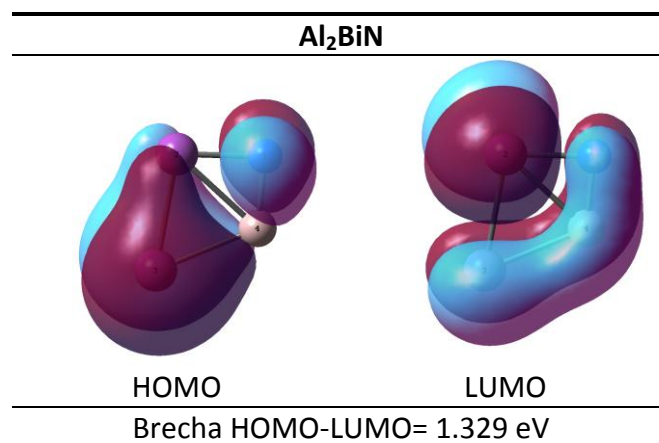


Fig. 6-11 Orbitales y brecha HOMO-LUMO del  $AlBi_3N$



En estos se puede observar que los orbitales HOMO están formados por enlaces  $\pi$  extendidos sobre todo el plano. La brecha HOMO-LUMO es muy pequeña, calculada en 0.509eV, pasando del HOMO $\alpha$  al LUMO $\beta$ , este orbital también muestra  $\pi$  enlazantes, al contrario de los  $\pi$  antienlazantes del LUMO $\alpha$ , por lo que podemos esperar estabilidad del cúmulo aún si un electrón se encuentra excitado en el LUMO.

En un caso contrario se encuentra el cúmulo de capa cerrada Al<sub>2</sub>BiN (Fig. 6-12) que tiene los siguientes orbitales HOMO y LUMO



**Fig. 6-12 Orbitales y brecha HOMO-LUMO del Al<sub>2</sub>BiN**

En el HOMO se observan enlaces  $\pi$  extendidos sobre los Bi, y un  $p$  que no participa sobre el N, por lo tanto los enlaces no se extienden sobre el cúmulo. De forma similar, el LUMO presenta un orbital  $p$  sobre el Bi y un  $\pi$  enlazante sobre los demás átomos. Aquí la brecha energética sube hasta 1.329eV como era de esperar.

Más interesantes desde el punto de vista práctico son los cúmulos con brechas energéticas en el visible y el ultravioleta. De la Fig. 6-10 se observa que el área de interés está en los cúmulos binarios de Bi-N. A continuación se presentan las brechas respectivas en el UV-Vis.

Cúmulo	M	Brecha		HOMO $\alpha$ (eV)	LUMO $\alpha$ (eV)	HOMO $\beta$ (eV)	LUMO $\beta$ (eV)
		HOMO-LUMO (eV)	Excitación				
N <sub>2</sub>	1	8.889	Ha-La	-10.533	-1.644		
N <sub>4</sub>	1	9.952	Ha-La	-10.046	-0.094		
BiN	1	3.405	Ha-La	-6.508	-3.103		
BiN <sub>2</sub>	4	3.537	Ha-Lb	-5.238	-1.668	-10.550	-1.701
BiN <sub>4</sub>	2	1.986	Hb-Lb	-6.684	-3.934	-6.141	-4.154
Bi <sub>2</sub>	1	2.425	Ha-La	-5.456	-3.031		
Bi <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	1	2.419	Ha-La	-5.466	-3.047		
Bi <sub>3</sub> N	1	3.138	Ha-La	-5.188	-2.050		
Bi <sub>4</sub>	1	3.449	Ha-La	-5.036	-1.587		
Bi <sub>4</sub> N	2	1.667	Ha-Lb	-4.850	-2.130	-4.959	-3.183
AlN <sub>3</sub>	1	2.993	Ha-La	-6.269	-3.276		
AlBiN <sub>2</sub>	1	1.957	Ha-La	-4.742	-2.785		
Al <sub>3</sub> N	1	2.910	Ha-La	-5.146	-2.236		
Al <sub>3</sub> Bi	1	1.974	Ha-La	-5.168	-3.194		

**Tabla 6-5 Energías de los cúmulos con brechas HOMO-LUMO en el UV-Vis**

De los valores mostrados se puede ver que los binarios Bi-N presentan brechas mayores (1.667-3.537eV) a las correspondientes de los binarios Al-N (2.910-2.993eV), además solo aparece el cúmulo ternario AlBiN<sub>2</sub> con brecha 1.957eV, similar a la del Al<sub>3</sub>Bi con 1.974eV. Como la tendencia del Al en estos cúmulos es formar estructuras planas y enlazadas por los N, se puede concluir que la presencia del Al-N disminuye las brechas.

En la Tabla 6-5 se señalan los cúmulos de capa abierta, se puede apreciar que las brechas ópticas se presentan (en su mayoría) en sistemas de capa cerrada (singuletes  $M = 1$ ).

Es de esperar que las brechas que calculamos estén subestimadas; se ha reportado que los métodos DFT tienden a subestimar las brechas<sup>[59]</sup>, pero el cálculo de los HOMO sí es cercano al negativo del potencial de ionización, sin embargo la afinidad electrónica difiere considerablemente del LUMO, provocando un cálculo incorrecto en las brechas.

Los funcionales puros repotan los errores más grandes en el cálculo de las brechas, mejorando los resultados si se emplean funcionales híbridos<sup>[59]</sup> (con algún porcentaje del intercambio de HF), sin embargo un cálculo preciso con DFT requiere de correcciones empíricas a los niveles que obtuvimos o un cálculo con la *teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo* (TD-DFT).

Otras conclusiones sobre éstos cúmulos se pueden obtener de la teoría DFT. Se define la *dureza química*  $\eta$  de un sistema con  $N$  electrones y energía electrónica total  $E$  bajo un potencial  $v_{ext}$  externo (nuclear) como:

$$\eta = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v_{ext}} \quad (6.15)$$

La dureza química está relacionada<sup>[60]</sup> con la dificultad del sistema a donar o aceptar electrones, por tanto, a mayor dureza el sistema es menos reactivo. El inverso de la dureza es la *blandura química*, a mayor blandura el sistema puede donar o aceptar electrones y serán más reactivos.

Según DFT, la dureza es proporcional a la brecha HOMO-LUMO, a través del teorema de Koopmans obtenemos:

$$\text{Koopmans} \begin{cases} E(\text{HOMO}) = -I \\ E(\text{LUMO}) = -A \end{cases} \quad (6.16)$$

$$\eta \approx \frac{E(\text{LUMO}) - E(\text{HOMO})}{2} = \frac{E_{\text{Brecha HOMO-LUMO}}}{2}$$

De esta proporcionalidad podemos esperar que los cúmulos con brechas energéticas grandes sean menos reactivos y muy duros, así los cúmulos binarios de Bi-N pueden ser menos reactivos en el ambiente, además los cúmulos de Bi<sub>n</sub>N<sub>3</sub> que sabemos pueden ser explosivos por estar formados por azidas no tienen brechas grandes, dando indicios de

seguir con un comportamiento altamente reactivo, sin embargo el  $\text{BiN}_4$  muy similar, tiene una brecha de 1.986eV. Del mismo modo los cúmulos ternarios de brechas pequeñas serán más reactivos y blandos.

### 6.3.4 Cúmulos de alta multiplicidad

Otro aspecto interesante de estos cúmulos es la respuesta de los mismos al magnetismo. Al estar compuestos por átomos con número de electrones impar, los cúmulos con número de átomos impar tienen capa abierta, las contribuciones de los espines desapareados darán un momento magnético al cúmulo.

Por otro lado, algunos cúmulos con número de átomos par muestran estados de menor energía para multiplicidades más altas. Ésta alta multiplicidad  $M$  dará como resultado un momento magnético del espín  $\mu_s$  aún mayor, ya que se tienen más electrones desapareados y la suma de sus espines aumentará la respuesta magnética.

Los momentos magnéticos los calculamos de la siguiente forma:

$$M = 2S + 1$$

$$\mu_s = g_e \sqrt{S(S+1)} \mu_B \quad g_e = 2.0023 \quad (6.17)$$

En la Tabla 6-6 se anotan las multiplicidades, momentos magnéticos, brechas y errores en el valor  $\langle S^2 \rangle$  de los cúmulos de alta multiplicidad.

Cúmulos	M	Brecha HOMO-LUMO(eV)	Orbitales de la brecha	$\langle S^2 \rangle$	Error (%)	Momento magnético ( $\mu_B$ )
$\text{BiN}_2$	4	3.537	HOMOa-LUMOb	3.751	0.014	3.87
$\text{BiN}_3$	3	0.836	HOMOa-LUMOb	2.003	0.172	2.83
$\text{Bi}_3$	4	0.774	HOMOa-LUMOb	3.819	1.839	3.87
$\text{AlN}$	3	1.088	HOMOb-LUMOb	2.030	1.491	2.83
$\text{AlBi}$	3	0.156	HOMOb-LUMOb	2.004	0.184	2.83
$\text{AlBi}_2\text{N}_2$	4	0.765	HOMOb-LUMOb	3.803	1.414	3.87
$\text{Al}_2$	3	0.678	HOMOa-LUMOa	2.012	0.589	2.83
$\text{Al}_2\text{N}_2$	3	0.987	HOMOa-LUMOb	2.056	2.824	2.83
$\text{Al}_2\text{BiN}$	3	0.816	HOMOa-LUMOb	2.018	0.906	2.83
$\text{Al}_4$	3	0.536	HOMOa-LUMOb	2.014	0.721	2.83

**Tabla 6-6 Brechas HOMO-LUMO y momentos magnéticos de los cúmulos de alta multiplicidad**

Debido a que el método DFT sin restricciones en el espín no produce funciones de onda que sean eigenvalores del operador  $\hat{S}^2$ , es necesario analizar el error introducido en  $\langle S^2 \rangle$  al compararlo con el eigenvalor esperado  $S(S+1)$ . Para evitar la “contaminación de espín” se deben tener errores relativos entre  $\langle S^2 \rangle$  y  $S(S+1)$  menores al 10%. En todos nuestros cúmulos de alta multiplicidad obtuvimos errores debajo de 3%, por lo cual son aceptables.

Se puede ver que existen varios cúmulos con número de átomos par y con estados de alta multiplicidad (triplete) y algunos con número impar de átomos y estados cuádruplete. Estos cúmulos de alta multiplicidad muestran brechas por debajo de 1eV

(excepto  $\text{Bi}_1\text{N}_2$  y  $\text{AlN}$ ), por sus propiedades magnéticas podrían tener alguna aplicación si se encuentra que son estables.

El  $\text{Bi}_3$  muestra una geometría angular de simetría  $C_{2v}$  con una multiplicidad  $M=4$  más alta que la reportada, esto explicaría el momento magnético observado experimentalmente<sup>[11]</sup> en el  $\text{Bi}_3$ , este es mayor al del  $\text{Bi}_5$ , obtenido como doblete.

Los cúmulos de aluminio  $\text{Al}_{n=2,4}$  muestran altas multiplicidades, estas ya se han observado en experimentos de Stern-Gerlach<sup>[14]</sup>, confirmando los estados tripletes que hemos obtenido. Los experimentos muestran que los cúmulos pares  $\text{Al}_4$ ,  $\text{Al}_6$  y  $\text{Al}_8$  tienen deflexiones magnéticas mayores a los impares  $\text{Al}_3$  y  $\text{Al}_7$ , resultando en una tendencia de los cúmulos pequeños a presentar estados de alta multiplicidad. Los mismos experimentos demuestran que al aumentar el tamaño del cúmulo, la respuesta magnética disminuye.

Para analizar globalmente las multiplicidades, a continuación se grafican las multiplicidades de cada cúmulo en un gráfico en  $R^3$ .

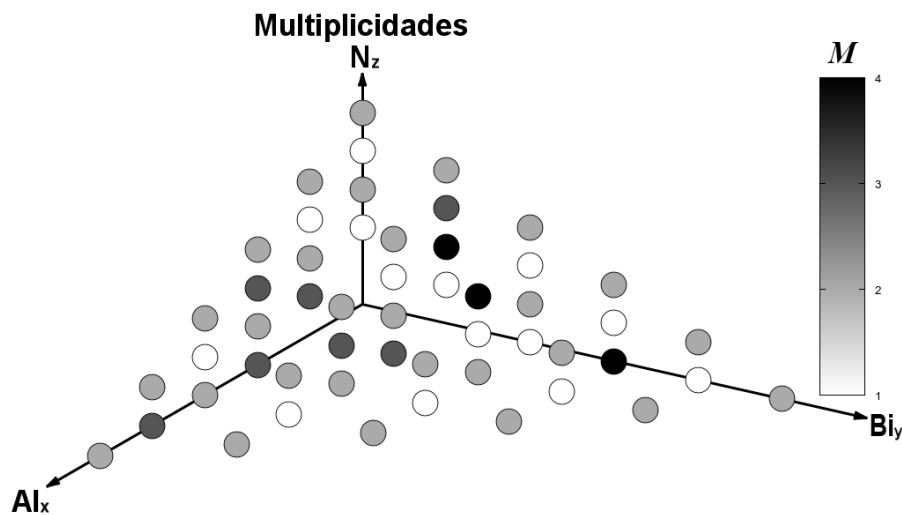


Fig. 6-13 Multiplicidades de los cúmulos  $\text{Al}_x\text{Bi}_y\text{N}_z$

Se puede apreciar que los estados de alta multiplicidad se presentan mayormente en cúmulos que contienen átomos de aluminio o bismuto.

### 6.3.5 Estabilidad de los cúmulos $\text{Al}_x\text{Bi}_y\text{N}_z$

Para analizar la estabilidad de los cúmulos estudiados definimos la energía de formación por átomo  $E_{form}$  como:

$$E_{form} = \frac{x E_{Al} + y E_{Bi} + z E_N - E_{\text{Al}_x\text{Bi}_y\text{N}_z}}{x + y + z} \quad (6.18)$$

Donde  $E_{Al}$ ,  $E_{Bi}$  y  $E_N$  son las energías en el estado base para un átomo de Al, Bi y N respectivamente, y  $E_{\text{Al}_x\text{Bi}_y\text{N}_z}$  es la energía total del cúmulo  $\text{Al}_x\text{Bi}_y\text{N}_z$ . La energía de formación calcula la energía que acumula el sistema en su formación, como el sistema

se encuentra en un estado más bajo de energía al formar los cúmulos estables respecto de los átomos libres entonces la energía de formación siempre es positiva.

Para considerar la posibilidad de que un cúmulo se rompa en fragmentos consideramos la energía de fragmentación. La energía de fragmentación  $E_{frag}$  la definimos como la diferencia entre la energía de varios fragmentos estables (átomos, dímeros y trímeros) y el cúmulo total.

$$E_{frag} = \sum_i E_{fragmento}(i) - E_{Al_xBi_yN_z} \quad (6.19)$$

Esta energía depende principalmente de los fragmentos elegidos para realizar el cálculo, es por esto que cada energía de fragmentación se anota con los fragmentos que se consideraron. Como un cúmulo para ser estable debe tener menor energía que la suma de sus fragmentos, esta energía es un buen indicador (junto con la energía de formación) de la tendencia de un cúmulo a romperse espontáneamente en fragmentos más simples y estables.

Se consideró la fragmentación en cúmulos puros, para tomar las más probables se ordenaron las energías de fragmentación para los cúmulos puros, y se tomó la forma más estable en cada caso.

Cúmulo	Fragmentos	$E_{frag}$ eV)
N2	2N	15.771
N3	3N	19.897
N3	N2+N	4.126
N4	4N	25.140
N4	N3+N	5.243
N4	2N2	-6.402
N5	5N	35.702
N5	2N2+N	4.159
N5	N3+N2	0.034

**Tabla 6-7 Energías de fragmentación para  $N_{2-5}$**

De las posibles fragmentaciones de los cúmulos de nitrógeno  $N_{2-5}$  se obtuvieron las siguientes relaciones en las energías de fragmentación

$$\begin{aligned}
 N_2 &< 2N \\
 N_3 &< N_2 + N < 3N \\
 2N_2 &< N_4 < N_3 + N < 4N \\
 N_5 &\approx N_3 + N_2 < 2N_2 + N < 5N
 \end{aligned} \quad (6.20)$$

En ésta se muestra la estabilidad del  $N_2$  y del  $N_3$ , así como la tendencia del  $N_4$  y el  $N_5$  a romperse en  $2N_2$  y  $N_3+N_2$  respectivamente. Por esto las fragmentaciones que se utilizaron fueron las más probables según las energías de fragmentación.

Cúmulo	Fragmentos	$E_{frag}$ (eV)
Al <sub>2</sub>	2Al	1.742
Al <sub>3</sub>	3Al	4.376
Al <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> +Al	2.634
Al <sub>4</sub>	4Al	6.801
Al <sub>4</sub>	Al <sub>3</sub> +Al	2.425
Al <sub>4</sub>	2Al <sub>2</sub>	3.318
Al <sub>5</sub>	5Al	11.285
Al <sub>5</sub>	Al <sub>4</sub> +Al	4.484
Al <sub>5</sub>	Al <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub>	5.168

**Tabla 6-8 Energías de fragmentación para Al<sub>2-5</sub>**

Del mismo modo que con el nitrógeno se obtuvieron las siguientes relaciones

$$\begin{aligned}
 Al_2 &< 2Al \\
 Al_3 &< Al_2 + Al < 3Al \\
 Al_4 &< Al_3 + Al < 2Al_2 < 4Al \\
 Al_5 &< Al_4 + Al < Al_3 + Al_2 < 5Al
 \end{aligned}
 \tag{6.21}$$

Siendo los cúmulos de Al<sub>2-5</sub> más estables que sus posibles fragmentos

Cumulo	Fragmentos	$E_{frag}$ (eV)
Bi <sub>2</sub>	2Bi	4.361
Bi <sub>3</sub>	3Bi	5.951
Bi <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> +Bi	1.590
Bi <sub>4</sub>	4Bi	11.898
Bi <sub>4</sub>	Bi <sub>3</sub> +Bi	5.947
Bi <sub>4</sub>	2Bi <sub>2</sub>	3.177
Bi <sub>5</sub>	5Bi	13.957
Bi <sub>5</sub>	Bi <sub>4</sub> +Bi	2.059
Bi <sub>5</sub>	Bi <sub>3</sub> +Bi <sub>2</sub>	3.646

**Tabla 6-9 Energías de fragmentación para Bi<sub>2-5</sub>**

Del mismo modo, la fragmentación de los cúmulos Bi<sub>2-5</sub> producen las siguientes relaciones

$$\begin{aligned}
 Bi_2 &< 2Bi \\
 Bi_3 &< Bi_2 + Bi < 3Bi \\
 Bi_4 &< 2Bi_2 < Bi_3 + Bi < 4Bi \\
 Bi_5 &< Bi_4 + Bi < Bi_3 + Bi_2 < 5Bi
 \end{aligned}
 \tag{6.22}$$

Igual que los cúmulos de aluminio, los cúmulos de bismuto son estables ante fragmentaciones.





A continuación se muestran las energías de formación por átomo y las energías de fragmentación, los cúmulos están ordenados de mayor energía de formación a menor

Cúmulo	$E_{\text{form}}$ (eV/átomo)	Fragmentos	$E_{\text{frag}}$ (eV)
AlOBiON2	7.886	2N	15.771
AlOBiON5	7.140	N2+N3	0.034
AlOBiON3	6.632	N2+N	4.126
Al1BiON4	6.408	2(N2)+Al	0.499
AlOBiON4	6.285	2(N2)	-6.402
AlOBi1N3	5.642	Bi+N3	2.669
AlOBi1N4	5.607	Bi+N3+N	8.140
AlOBi1N2	5.598	Bi+N2	1.023
Al1BiON2	5.350	Al+N2	0.279
Al1BiON3	5.307	Al+N3	1.332
AlOBi2N3	5.120	Bi2+N3	1.341
Al2BiON3	5.062	2Al+N3	5.411
AlOBi2N2	5.040	Bi2+N2	0.027
Al1Bi1N3	4.965	Al+Bi+N3	4.929
Al1Bi1N2	4.620	Al+Bi+N2	2.710
AlOBi3N2	4.321	Bi3+N2	-0.118
Al1Bi2N2	4.262	Al+2Bi+N2	5.540
Al2Bi1N2	4.243	Al2+Bi+N2	3.702
Al3BiON2	4.231	Al3+N2	1.007
Al2BiON2	4.171	Al2+N2	-0.827
Al3BiON1	3.745	Al3+N	10.606
Al2BiON1	3.701	Al2+N	9.363
Al3Bi1N1	3.542	Al3+Bi+N	13.335
Al2Bi2N1	3.499	Al2+Bi2+N	11.392
AlOBi3N1	3.488	Bi3+N	8.002
Al2Bi1N1	3.482	Al2+Bi+N	12.188
AlOBi1N1	3.416	Bi+N	6.833

Al1Bi1N1	3.415	Al+Bi+N	10.245
Al1Bi3N1	3.386	Al+Bi3+N	10.980
Al1Bi2N1	3.379	Al+Bi2+N1	9.157
AlOBi4N1	3.365	2Bi2+N	8.105
Al4BiON1	3.357	2Al2+N	13.300
AlOBi2N1	3.201	Bi2+N	5.241
AlOBi4N0	2.975	2Bi2	3.177
Al1BiON1	2.929	Al+N	5.857
AlOBi5N0	2.791	2(Bi2)+Bi	5.236
Al1Bi4N0	2.767	Al+2(Bi2)	5.113
Al2Bi3N0	2.749	Al2+Bi3	6.052
Al1Bi3N0	2.555	Al+Bi3	4.271
Al3Bi2N0	2.460	Al3+Bi2	3.565
Al5BiON0	2.257	2(Al2)+Al	7.802
Al2Bi2N0	2.238	Al2+Bi2	2.848
Al4Bi1N0	2.212	2(Al2)+Bi	7.578
Al3Bi1N0	2.194	Al3+Bi	4.401
AlOBi2N0	2.180	Bi+Bi	4.361
Al1Bi2N0	2.144	Al+Bi2	2.070
AlOBi3N0	1.984	Bi2+Bi	1.590
Al2Bi1N0	1.845	2Al+Bi	5.535
Al4BiON0	1.700	2(Al2)	3.318
Al3BiON0	1.459	Al2+Al	2.634
Al1Bi1N0	1.283	Al+Bi	2.566
Al2BiON0	0.871	2Al	1.742

Tabla 6-10 Energías de formación ordenadas de mayor a menor

En la tabla anterior algunas fragmentaciones se consideraron por la geometría del cúmulo en estudio, en la Tabla 6-11 se muestran que la elección de los fragmentos no es determinante para la estabilidad, siendo el único caso  $\text{Bi}_1\text{N}_4$  en el cual cambiaría el signo, denotando su inestabilidad, sin embargo la geometría determina una fragmentación en  $\text{Bi} + \text{N}_3 + \text{N}$ , por esto se considera estable.

Cúmulo	Fragmentos	$E_{\text{frag}}$ (eV)	Fragmentos	$E_{\text{frag}}$ (eV)	Geometría
AlOBi1N4	Bi+N3+N	8.140	Bi+2N2	-3.506	
Al2BiON3	2Al+N3	5.411	Al2+N3	3.669	
Al1Bi2N2	Al+2Bi+N2	5.540	Al+Bi2+N2	1.180	
AlOBi4N1	2Bi2+N	8.105	Bi4+N	4.928	






Al4Bi0N1	2Al2+N	13.300	Al4+N	9.982	
Al0Bi5N0	2(Bi2)+Bi	5.236	Bi4+Bi	2.059	
Al1Bi4N0	Al+2(Bi2)	5.113	Al+Bi4	1.936	
Al5Bi0N0	2(Al2)+Al	7.802	Al3+Al2	5.168	
Al4Bi1N0	2(Al2)+Bi	7.578	Al4+Bi	4.260	

Tabla 6-11 Fragmentaciones de diversos cúmulos considerando geometrías

Para el análisis global de las energías de formación y de fragmentación se graficaron ambas en la siguiente gráfica en  $R^3$ . Los círculos se colorean según la energía de formación por átomo, a mayor energía un color más oscuro. Para la energía de fragmentación se colorean triángulos en rojo para los cúmulos con  $E_{frag} < -0.05eV$  (cúmulos que no se forman), en blanco las energías  $-0.05eV < E_{frag} < 0.05eV$  dentro del error típico de DFT (se desconoce la estructura más estable), y finalmente en verde las energías con  $E_{frag} > 0.05eV$ .

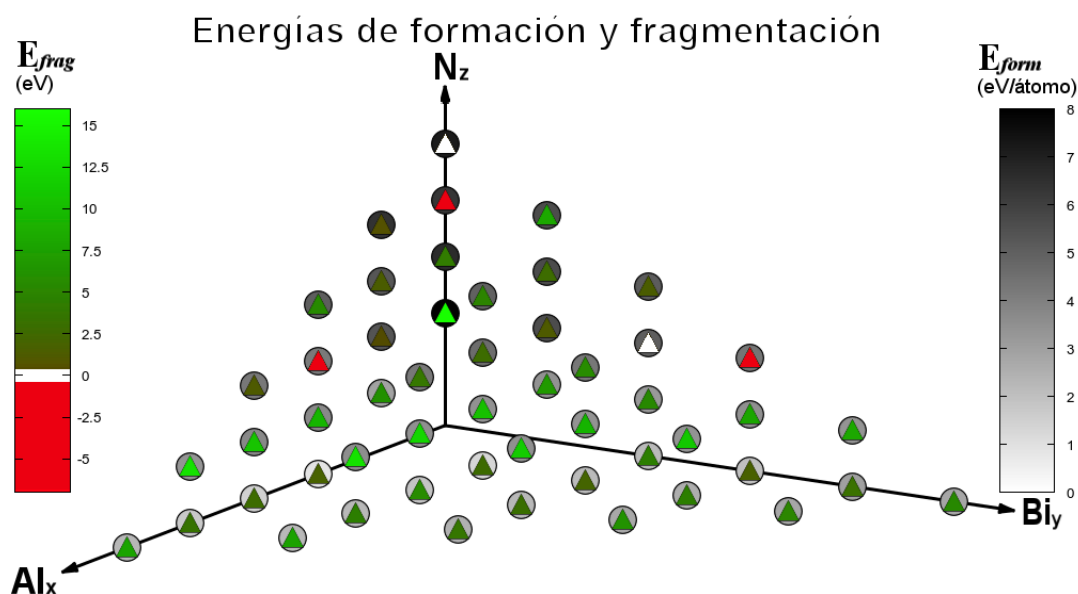


Fig. 6-14 Energías de formación y de fragmentación

Consideramos los rangos anteriores en la energía de fragmentación ya que se debe tomar en cuenta que una energía negativa indica un rompimiento espontáneo (más estable en fragmentos que en cúmulo). Entre los  $-0.05eV$  y  $0.05eV$  las diferencias de energía están dentro del error típico de métodos DFT y no se puede conocer con precisión qué estructura es la más favorable. Considerando la energía térmica, entre  $0.05eV$  y  $0.25eV$  denotan cúmulos inestables a temperatura ambiente (no encontramos



cúmulos en este rango) y finalmente energías arriba de 0.25eV los consideramos como cúmulos estables a temperatura ambiente.

En general los cúmulos que contienen átomos de nitrógeno presentan las mayores energías de formación. Sin embargo el comportamiento de las energías de fragmentación es más complejo.

Los cúmulos  $N_n$  tienen en general las mayores energías de formación (6.285-7.886eV/átomo), y como ya se reportó son altamente energéticos.  $N_2$ ,  $N_5$  y  $N_3$  encabezan las energías de formación, esto es producto de la alta estabilidad del  $N_2$  y el  $N_3$ , sin embargo el  $N_5$  (como ya se vio) en realidad está formado por un  $N_2$  y  $N_3$  débilmente enlazados, esto se refleja en la muy baja energía de fragmentación de 0.034eV. El  $N_4$  con energía de formación de 6.285eV/átomo se muestra totalmente inestable ante una fragmentación en dímeros  $N_2$  con una energía de fragmentación de -6.402eV.

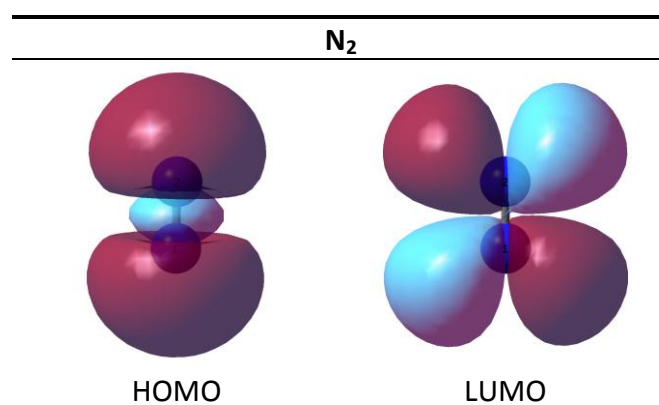
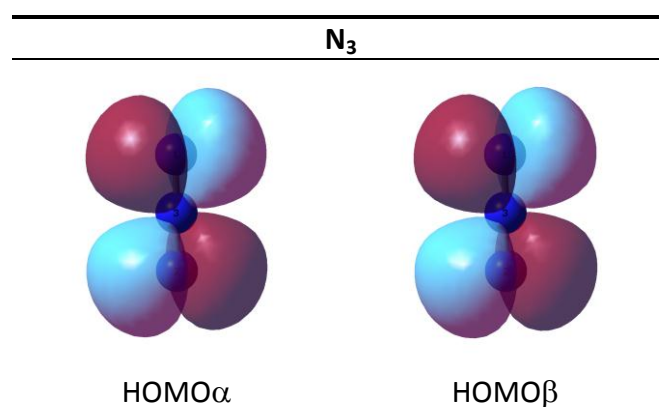


Fig. 6-15 Orbitales HOMO y LUMO del  $N_2$

El  $N_2$  muestra ser el más estable con formación de 7.886eV/átomo y de fragmentación de 15.771eV ( $2N$ ), con un enlace  $\sigma$  en el HOMO y un  $\pi$  antienlazante en el LUMO.



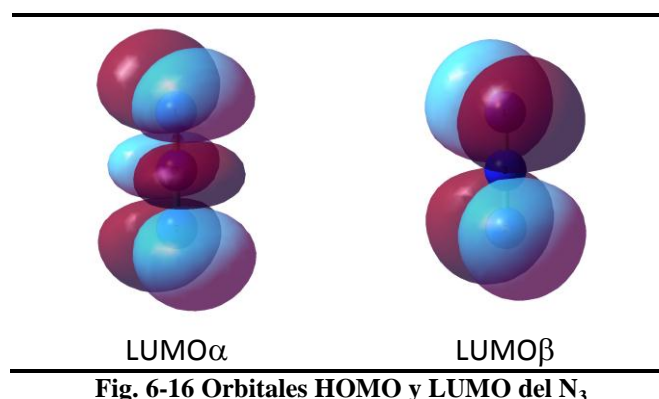


Fig. 6-16 Orbitales HOMO y LUMO del N<sub>3</sub>

En el N<sub>3</sub> menos estable con energía de formación de 6.632eV/átomo y de fragmentación de 4.126eV (N<sub>2</sub>+N) pero muy importante en la formación de los cúmulos con Bi, se observan orbitales *p* en los HOMO $\alpha,\beta$  y LUMO $\beta$  sobre los N de los extremos y *p*'s en todos los N en el LUMO $\alpha$ . Si bien de las energías de formación y de fragmentación el N<sub>3</sub> resulta muy estable, los orbitales no muestran contribuciones para formar enlaces fuertes entre los nitrógenos.

Los cúmulos Bi<sub>n</sub>N<sub>m</sub> (como ya vimos antes) tienden a tener brechas en el rango visible y UV, siendo muy duros, también con energías de formación grandes (3.201-5.642eV/átomo). Por las energías de fragmentación el Bi<sub>2</sub>N<sub>2</sub> no se puede considerar como estable, así como el Bi<sub>3</sub>N<sub>2</sub> que es inestable. Se puede concluir que los cúmulos con mayor potencial en la opto-electrónica o en los materiales energéticos son los formados por bismuto y nitrógeno.

Las estructuras estables reportadas para los binarios de bismuto-nitrógeno muestran azidas alrededor de un bismuto central, similar a la azida de sodio. Para comparar este comportamiento se muestran a continuación los orbitales de los cúmulos BiN<sub>m</sub>.

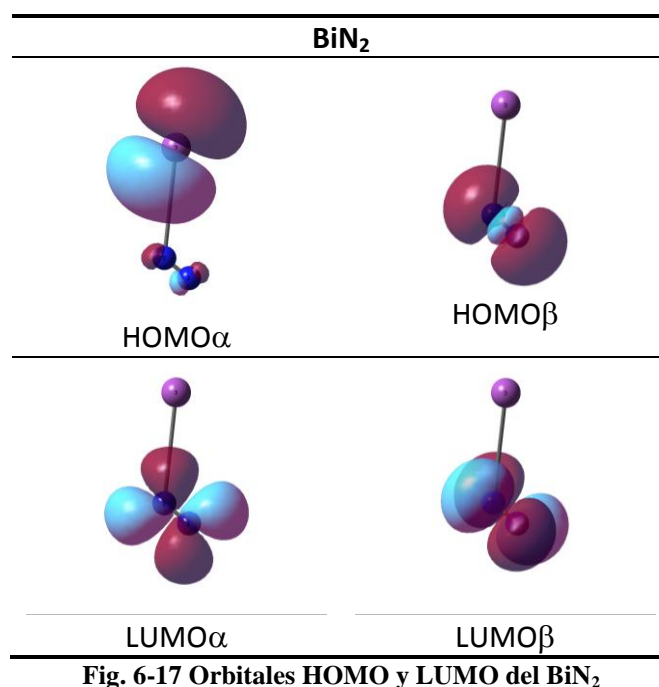


Fig. 6-17 Orbitales HOMO y LUMO del BiN<sub>2</sub>

El orbital HOMO $\alpha$  del BiN<sub>2</sub> muestra contribuciones de los orbitales  $p$  de los nitrógenos y el bismuto, en el beta se observa un enlace  $\sigma$  entre los nitrógenos y en los LUMOs se observan  $\pi$  antienlazantes. Su elevada energía de formación (5.598eV/átomo) y la energía de fragmentación (Bi+N<sub>2</sub>) de 1.023 eV denotan estabilidad a temperatura ambiente.

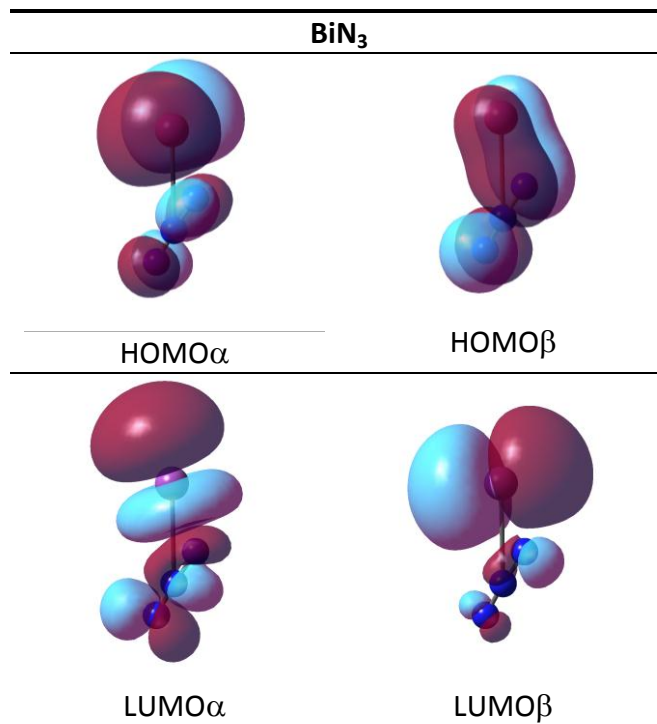


Fig. 6-18 Orbitales HOMO y LUMO del BiN<sub>3</sub>

En el HOMO $\alpha$  del BiN<sub>3</sub> encontramos un  $\pi$  de enlace sobre dos nitrógenos y  $p$ 's sobre los demás átomos, en el HOMO $\beta$  encontramos un  $\pi$  de enlace que une el Bi con un N. En los LUMO encontramos varios  $p$  y  $\pi$  antienlazantes. De los orbitales enlazantes podemos esperar que sea más estable, esto se confirma con las energías de formación 5.643eV/átomo y de fragmentación 2.669eV (Bi+N<sub>3</sub>) superiores a las del BiN<sub>2</sub>, denotando ser muy estable en el ambiente.

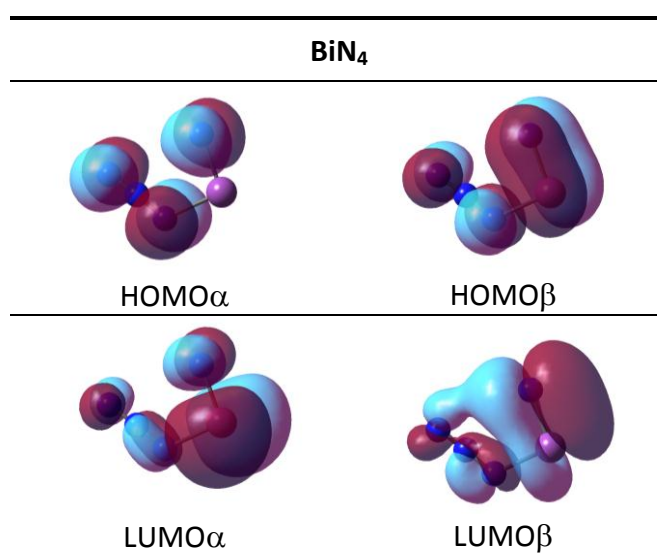
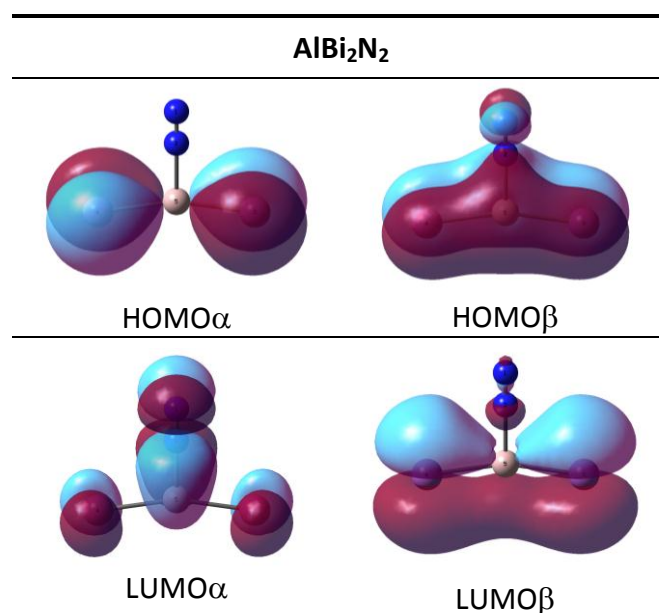


Fig. 6-19 Orbitales HOMO y LUMO del BiN<sub>4</sub>

En el  $\text{BiN}_4$  de manera similar al  $\text{BiN}_3$ , en el  $\text{HOMO}\beta$  se encuentra un  $\pi$  enlazante entre el Bi y el N individual, en el  $\text{HOMO}\alpha$  se observan orbitales  $p$  y  $\pi$  antienlazantes. Se puede esperar que no sea tan estable como el  $\text{BiN}_3$ , su energía de formación ( $5.607\text{eV}/\text{átomo}$ ) en efecto es menor que la del  $\text{BiN}_3$  ( $5.642\text{eV}/\text{átomo}$ ), pero su fragmentación en  $\text{Bi}+\text{N}_3+\text{N}$  tiene una energía de  $8.140\text{eV}$ , mucho más alta que la del  $\text{BiN}_3$  ( $2.669\text{eV}$ ), por lo que podríamos considerarlos más estables aun.

De los datos anteriores se puede ver que los átomos de nitrógeno confieren estabilidad (con mayores energías de formación) a los cúmulos. Esto puede relacionarse con los compuestos de nitrógeno que son altamente endotérmicos.

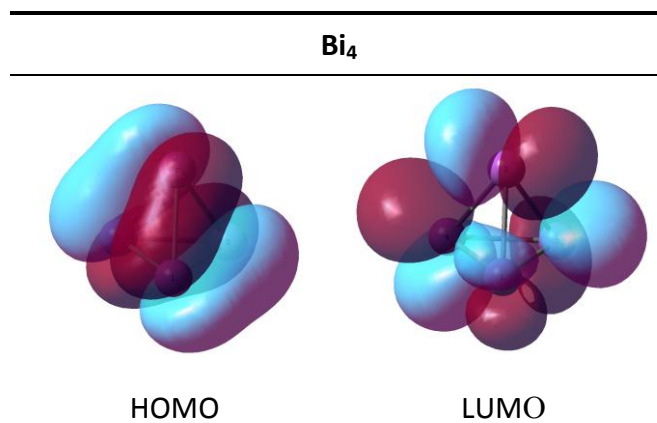
Los ternarios  $\text{Al}_x\text{Bi}_y\text{N}_z$  tienen energías de formación intermedias ( $3.379$ - $4.965\text{eV}/\text{átomo}$ ), pero son más blandos teniendo en cuenta sus brechas HOMO-LUMO y la dureza química. Pero con las mayores energías de fragmentación, podríamos considerarlos como los más estables en el ambiente.



**Fig. 6-20 Orbitales HOMO y LUMO del  $\text{AlBi}_2\text{N}_2$**

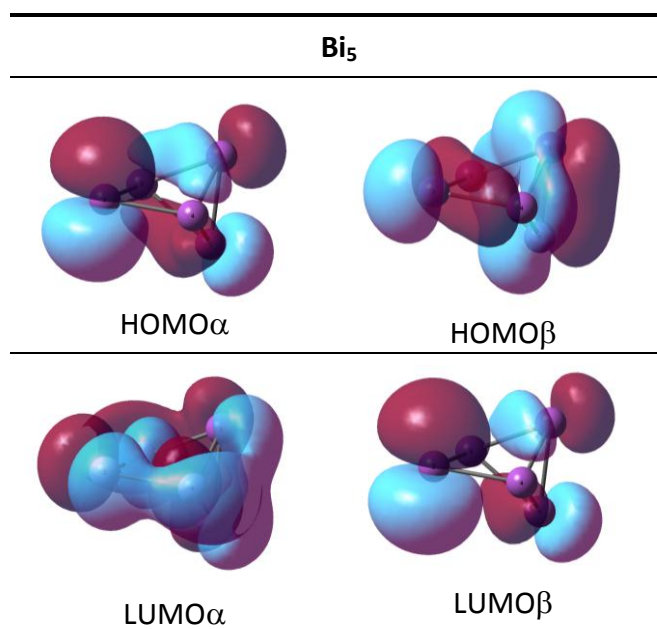
En el  $\text{AlBi}_2\text{N}_2$  encontramos enlaces  $\pi$  extendidos sobre casi todo el plano tanto en el  $\text{HOMO}\beta$  como en el  $\text{LUMO}\beta$  y orbitales  $p$  sobre los Bi en el  $\text{HOMO}\alpha$  y en el  $\text{LUMO}\alpha$  sobre los Bi y N. Como ya se había discutido, la tendencia a formar planos en los cúmulos ternarios y la disponibilidad de orbitales  $p$  para formar enlaces  $\pi$  le brindan estabilidad a estos cúmulos.

Los cúmulos  $\text{Bi}_n$  tienen energías de formación más bajas ( $1.984$ - $2.975\text{eV}/\text{átomo}$ ), brechas ópticas en el visible y momentos magnéticos arriba de  $1\mu_B$ . Estos cúmulos son estables tomando en cuenta las energías de fragmentación y de formación.



**Fig. 6-21 Orbitales HOMO y LUMO del Bi<sub>4</sub>**

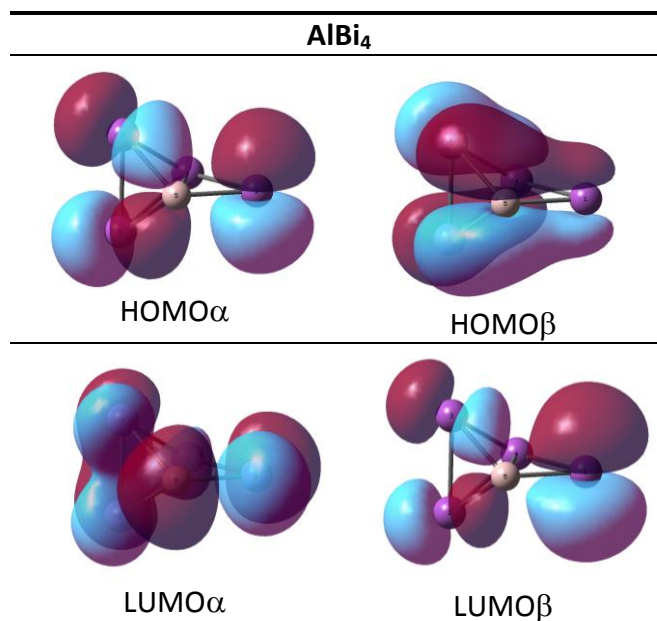
En el Bi<sub>4</sub> el HOMO presenta enlaces  $\pi$  sobre sus aristas, de aquí su estabilidad así como  $\pi$  antienlazantes en el LUMO, con energía de formación de 2.975eV/átomo y de fragmentación en dímeros de 3.177eV.



**Fig. 6-22 Orbitales HOMO y LUMO del Bi<sub>5</sub>**

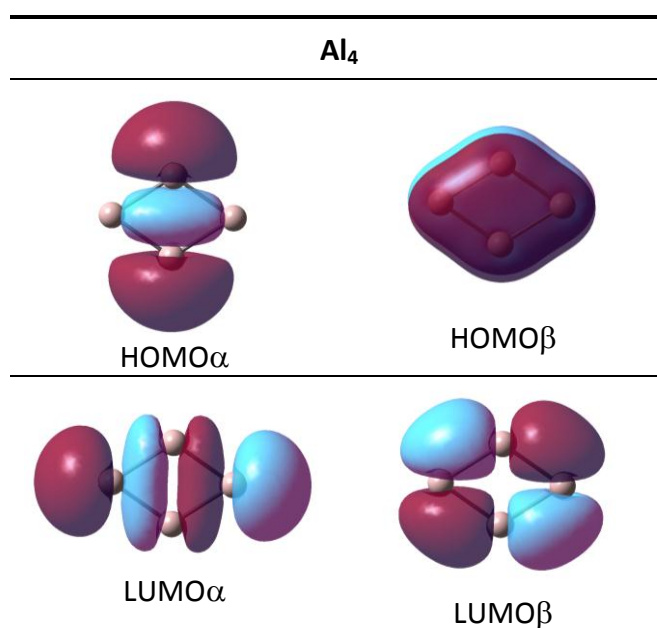
Por otro lado los orbitales del Bi<sub>5</sub> muestran múltiples enlaces  $\pi$  tanto en los HOMO como en los LUMO y se puede esperar que sea más estable que el Bi<sub>4</sub>, esto se demuestra con una mayor energía de fragmentación de 5.236eV en fragmentos de Bi+2Bi<sub>2</sub>.

Los cúmulos binarios Al<sub>n</sub>Bi<sub>m</sub> y los cúmulos Al<sub>n</sub> muestran las menores energías de formación entre 1.283-2.767eV/átomo y 0.871-2.257eV/átomo respectivamente, estos se esperan menos estables, aunque con propiedades magnéticas más importantes (Al<sub>2</sub>, Al<sub>4</sub>, AlBi) y estables ante las fragmentaciones



**Fig. 6-23 Orbitales HOMO y LUMO del AlBi<sub>4</sub>**

El AlBi<sub>4</sub> es una sustitución de un aluminio en la geometría del Bi<sub>5</sub>, en sus orbitales se muestran menos enlaces  $\pi$  (excepto en el HOMO $\beta$ ), por esto se espera menos estable que el Bi<sub>5</sub>. Las energías de formación y de fragmentación son menores a las del Bi<sub>5</sub> con 2.767eV/átomo y 5.113eV (Al + 2Bi<sub>2</sub>) respectivamente.



**Fig. 6-24 Orbitales HOMO y LUMO del Al<sub>4</sub>**

Como las estructuras de los cúmulos que contienen aluminio o aluminio-nitrógeno son planas y tienen orbitales  $p$  disponibles para enlazarse se puede esperar que en muchos cúmulos se encuentren enlaces  $\pi$  extendidos sobre todo el plano. Como ejemplo el orbital HOMO $\beta$  del Al<sub>4</sub> tiene un enlace extendido sobre todo el plano y un enlace  $\sigma$  que lo atraviesa en el HOMO $\alpha$ .

Finalmente los cúmulos binarios  $Al_nN_m$  muestran las energías de formación de rango más amplio (2.929-6.408eV/átomo) y se pueden considerar estables, estos no tienen propiedades magnéticas relevantes, y tienen brechas energéticas debajo del visible, por lo que son muy blandos. El  $Al_2N_2$  se obtuvo con energía de fragmentación negativa, por lo que no debería formarse, el resto de los cúmulos son estables.

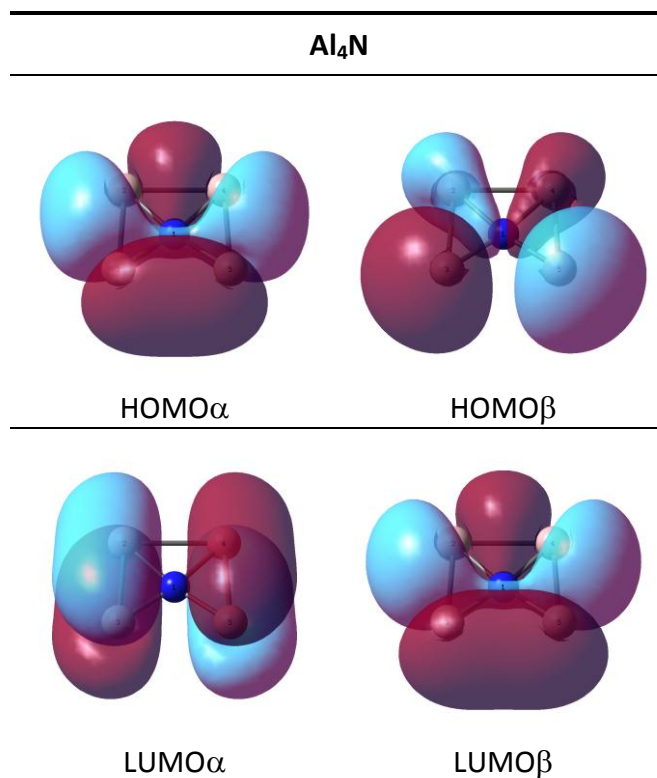


Fig. 6-25 Orbitales HOMO y LUMO del  $Al_4N$

Del mismo modo que el  $Al_4$  se encuentra enlaces  $\pi$  sobre el plano y  $\sigma$  en los orbitales del  $Al_4N$ , si bien ésta es una tendencia general entre los cúmulos de aluminio y aluminio-nitrógeno, los orbitales del  $Al_3N$  no muestran enlaces  $\pi$  sobre el plano.

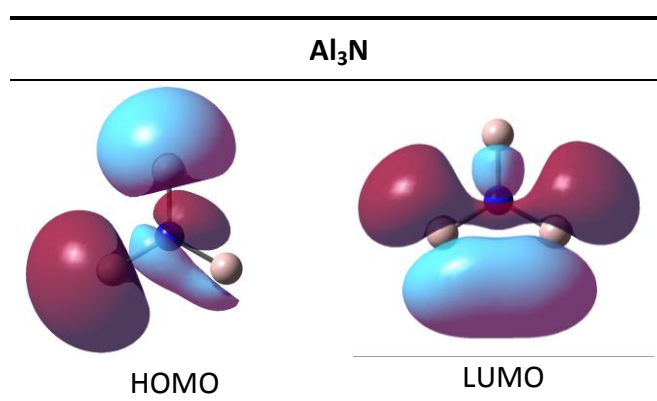


Fig. 6-26 Orbitales HOMO y LUMO del  $Al_3N$

Se puede esperar que el  $Al_3N$  se pueda romper más fácilmente que el  $Al_4N$ , en términos de sus energías de formación ambas son comparables, con 3.745eV/átomo y 3.357eV/átomo respectivamente, sin embargo las diferencias más importantes están en las fragmentaciones, donde claramente el  $Al_4N$  es más estable con 13.300eV ( $2Al_2+N$ )

que el  $\text{Al}_3\text{N}$  ( $\text{Al}_3+\text{N}$ ) con 10.606eV, si bien ambos cúmulos los podemos considerar muy estables en condiciones ambiente.

Se puede decir que existen tendencias generales en los diferentes cúmulos de  $\text{Al}_x\text{Bi}_y\text{N}_z$ . Los cúmulos binarios más estables son los que contienen átomos de nitrógeno, de los cúmulos puros los más estables son los cúmulos de bismuto, con geometrías tridimensionales al contrario de los cúmulos de aluminio que son planos. Los cúmulos ternarios son estables en el ambiente y ante fragmentaciones.

Los momentos magnéticos pueden ser mayores en los cúmulos que contienen átomos de aluminio y de bismuto, los átomos de nitrógeno no parecen aportar a las altas multiplicidades.

Por otro lado los cúmulos de nitrógeno y bismuto-nitrógeno presentan brechas HOMO-LUMO muy grandes, lo que los hace muy duros y con brechas correspondientes al espectro visible y el ultravioleta, además sus energías de formación son muy grandes.

Los cúmulos ternarios y de aluminio-nitrógeno tienen brechas pequeñas debajo del infrarrojo, blandos pero muy estables en el ambiente ante fragmentaciones.



## 7 Conclusiones

### Equation Section (Next)

Se encontró que el método (M06L/LANL2DZdp/6-311+G(3df)) de funcionales de la densidad es apropiado para estudiar la estructura electrónica de elementos ligeros como el aluminio y el nitrógeno, así como también con elementos pesados como el bismuto. El funcional M06L mostró ser apropiado para estudiar las propiedades energéticas de elementos metálicos (como el bismuto o el aluminio). En particular se comprobó que la base LANL2DZdp es apropiada para estudiar el bismuto.

Se encontraron los cúmulos estables de  $Al_xBi_yN_z$ , desde 2 hasta 5 átomos, con energías mínimas globales. Para esto se empleó un método simple de Monte Carlo seguido de una optimización con DFT según el método ya mencionado.

En términos geométricos, los cúmulos con átomos de aluminio tienden a formar estructuras planas (en especial los cúmulos binarios  $Al_nN_m$ ), con enlaces  $\pi$  extendidos, los átomos de bismuto deforman los cúmulos y provocan una transición hacia geometrías tridimensionales, la naturaleza estable del  $N_2$  dificulta que los cúmulos que contienen nitrógeno formen estructuras compactas.

Los cúmulos de  $Al_xBi_yN_z$  mostraron varias tendencias según los átomos que los conforman. Los cúmulos que incluyen átomos de nitrógeno muestran altas estabilidades según sus energías de formación, estas energías disminuyen conforme el número de nitrógenos en los cúmulos disminuye.

Los cúmulos binarios  $Bi_nN_m$  y los puros  $Bi_n$  se pueden esperar como estables, con posibles aplicaciones opto-electrónicas, debido a sus brechas HOMO-LUMO en el visible o el ultravioleta.

Los cúmulos de  $Al_nN_m$  resultan altamente estables, con tendencia a formar geometrías planas.

Los cúmulos binarios  $Al_nBi_m$  y los cúmulos  $Al_n$  muestran las menores energías de formación y se esperan menos estables, aunque con propiedades magnéticas más importantes debido a sus estados de alta multiplicidad.

Los cúmulos ternarios de  $Al_xBi_yN_z$  muestran las energías de fragmentación más elevadas, se puede esperar que sean estables en el ambiente, con geometrías mayormente planas y deben ser blandos por sus brechas HOMO-LUMO pequeñas.

Finalmente, lo encontrado en este trabajo puede aplicarse a otras investigaciones que incorporen nanocúmulos de cualquiera de los tres elementos estudiados (aluminio, bismuto y nitrógeno), así mismo se han estudiado cúmulos nunca antes reportados, los ternarios  $Al_xBi_yN_z$ , los cuales se esperan como estables y muy blandos.

# 8 Apéndices

## 8.1 Código

### Equation Section (Next)

A continuación se presenta el código que se implementó usando el método de Monte Carlo, y los métodos de mecánica molecular y Hartree-Fock para la búsqueda de geometrías con energía mínima global. Este código se compiló con Gfortran en un ambiente GNU/Linux.

Código AlBiN	
<pre> program Montecarlo_AlBiN   implicit none   integer i,j,k,nelem,n,eof,cyc,maxcyc,ndim   real r0,Lx,Ly,Lz,r1,r2,r3,emin   integer   z1,z2,z3,nmin,rep,maxrep,nelemin,nelemax   integer cmm1,cmm2,cmm3,chf1,chf2,chf3   integer method,theory,nproc   character*1 ii,jj,kk   character*6 stat   character*5 snmin,snelem,scyc   character*2 srep   real renergy   character*15 energy   integer :: dim   integer, dimension(1) :: seed   real rando1,rando2,rando3   !bucles principales y dimensiones del cluster 1-   3D   !Dimensiones    !Metodo 1 MM = UFF 2 MQ = HF   read(*,*)theory   !numero de procesadores   read(*,*)nproc   !numero de dimensiones   read(*,*)ndim   !Numero maximo de elementos en los clusters   read(*,*)nelemin   !   read(*,*)nelemax   !constantes de escala en el numero de pasosen   cada metodo y dimension   read(*,*)chf1   read(*,*)chf2   read(*,*)chf3   !   read(*,*)cmm1   read(*,*)cmm2   read(*,*)cmm3    !!!!!!!!!!!!!!!   do k=0,9   do j=0,9   do i=0,9   nmin=0 </pre>	<pre> emin=9999. rep=1   write(ii,'(i1)')i   write(jj,'(i1)')j   write(kk,'(i1)')k    !!!!!!!!!!!!!!!   !!!!!!!!!!!!!!!1   !numero total de elementos en el compuesto   nelem=i+j+k   !escalamiento para las diferentes dimensiones   !y repeticiones maximas si no hay resultado   if(theory.eq.1)then     if(ndim.eq.1)then       maxcyc=cmm1       maxrep=2     elseif(ndim.eq.2)then       maxcyc=cmm2*nelem       maxrep=2     elseif(ndim.eq.3)then       maxcyc=cmm3*(nelem**2)       maxrep=2     endif   else     if(ndim.eq.1)then       maxcyc=chf1       maxrep=2     elseif(ndim.eq.2)then       maxcyc=chf2*nelem       maxrep=2     elseif(ndim.eq.3)then       maxcyc=chf3*(nelem**2)       maxrep=2     endif     endif    !conficiones inciaales IF principal!!!!!!   !Si hay n atomos y es mayor al minimo necesario   y menor al maximo dado   if((nelem.le.nelemax).and.(nelem.ge.nelemin))then     call system('rm -f Al'//ii//'Bi'//jj//'N'//kk//'.out')     call system('rm -f Al'//ii//'Bi'//jj//'N'//kk//'.xyz')    !inicializar variables aleatorias con seed en base a la fecha   call system("date -R   cut -c18-19,21-22,24-25 &gt; dum")   open(2,file="dum")   read(2,*)seed(1)   close(2)   seed(1)=seed(1)+321*cyc   call system("rm -f dum")   call system("rm -f Gau*")    !inicializa con seed, en un arreglo de dimension dim   (depende del cpu)   call random_seed   call random_seed(size=dim)   call random_seed(PUT=seed(1:dim))    100   do cyc=1,maxcyc   !radios caracteristicos   r1=1.1   r2=1.4   r3=.6   !numero Z para cada elemento   z1=13   z2=83   z3=7   write(scyc,'(i5)')cyc </pre>

```

write(srep,'(i2)')rep

!numero de atomos en el arreglo
!radio medio
r0=((r1*REAL(i)+r2*REAL(j)+r3*real(k))/nelem)
!numero de dimensiones
if(ndim.eq.1)then
  Lx=2*r0*real(nelem-1)
  Ly=0.
  Lz=0.
elseif(ndim.eq.2)then
  Lx=1.70*r0*(real(nelem)**.5)
  Ly=1.70*r0*(real(nelem)**.5)
  Lz=0.
elseif(ndim.eq.3)then
  Lx=1.57*r0*(real(nelem)**(1./3.))
  Ly=1.57*r0*(real(nelem)**(1./3.))
  Lz=1.57*r0*(real(nelem)**(1./3.))
endif
if ((cyc.eq.1).and.(rep.eq.1))then
call system('echo "***** Montecarlo de
MM/MQ***** >> Al'//ii'/'Bi'//jj'/'N'//kk'/''.out')
call system('echo Molecula:
Al'//ii'/'Bi'//jj'/'N'//kk'/' >> Al'//ii'/'Bi'//jj'/'N'//kk'/''.out')
call system('echo Inicio >>
Al'//ii'/'Bi'//jj'/'N'//kk'/''.out')
call system('date -R | cut -c1-25 >>
Al'//ii'/'Bi'//jj'/'N'//kk'/''.out')
endif

!guarda las coordenadas en el archivo .xyz
open(3,file="montecarlo.xyz",status="replace")

!describe los datos para gaussian
open(1,file="montecarlo.com")
write(1,*)"mem=900MW"
write(1,(A,i2))"%nproc =",nproc
if (theory.eq.1)then
  write(1,*)"#T uff"
else
  write(1,*)"#T hf lanl2dz
scf=(maxcycle=20,conver=1)"
endif

write(1,*)
write(1,*)Cumulo Al'//ii'/'Bi'//jj'/'N'//kk'/'
Ciclo:'//scyc//&
&:'//srep
write(1,*)
if(mod(z1*i+z2*j+z3*k,2).eq.0)then
write(1,*)"0 1"
else
write(1,*)"0 2"
endif

!describe los atomos en el cumulo
do n=1,i
call random_number(rando1)
call random_number(rando2)
call random_number(rando3)

write(1,*)"Al ",rando1*Lx,rando2*Ly,rando3*Lz
write(3,*)"Al ",rando1*Lx,rando2*Ly,rando3*Lz
enddo

do n=1,j
call random_number(rando1)
call random_number(rando2)
call random_number(rando3)

write(1,*)"Bi ",rando1*Lx,rando2*Ly,rando3*Lz

```

```

write(3,*)"Bi ",rando1*Lx,rando2*Ly,rando3*Lz
enddo

do n=1,k
call random_number(rando1)
call random_number(rando2)
call random_number(rando3)

write(1,*)"N ",rando1*Lx,rando2*Ly,rando3*Lz
write(3,*)"N ",rando1*Lx,rando2*Ly,rando3*Lz
enddo

write(1,*)
close(1)

call system("g09 montecarlo.com")
!checa el estado del archivo, si termino bien acepta la
config y escribe la energia
call system("tac montecarlo.log > montecarlo-
i.log")
call system("grep termination montecarlo-i.log |
sed s/terminarion.*// > status")
open(2,file="status")
read(2,*,Iostat=eof)stat
close(2)
if(eof.GT.0)then
stat="Error"
endif
if(stat.eq."Normal")then
if(theory.eq.1)then
call system('grep "Energy="
montecarlo-i.log -m 1 | cut -c13-27 > energy')
else
call system('grep "SCF
Done:" montecarlo-i.log -m 1 | cut -c22-36 > energy')
endif

open(4,file="energy")
read(4,*)energy
close(4)
read(energy,'(E15.8E3)')renergy
if(renergy.le.emin)then
emin=renergy
nmin=cyc
endif

write(3,(A,i5,A,i2,A,A))"Configuration:",cyc,"/",rep,"
Energy(u.a.)=",energy
call system('tac montecarlo.xyz >>
Al'//ii'/'Bi'//jj'/'N'//kk'/''.xyz')
else
Endif
Close(3)

!busca el minimo global de las energías y las coordenadas,
guarda en -.out"
enddo
if ((nmin.eq.0).and.(rep.lt.maxrep))then
rep=rep+1
goto 100
endif

call system('echo Finalizado >>
Al'//ii'/'Bi'//jj'/'N'//kk'/''.out')
call system('date -R | cut -c1-25 >>
Al'//ii'/'Bi'//jj'/'N'//kk'/''.out')

open(6,file='Al'//ii'/'Bi'//jj'/'N'//kk'/''.out',position='append
')
write(6,(A,i5,A,i2,A))"Despues de ",maxcyc,"
ciclos por ",rep," repeticiones"
write(6,*)"Buscando en ',ndim,' dimensiones'

```

```

if(nmin.eq.0)then
  write(6,*)"No se obtuvo un resultado"
  close(6)
else
  write(6,'(A,i5,A,ES15.8)')"La energía más baja se
  obtuvo en el ciclo ",nmin," con energía ",emin
  close(6)
  write(snmin,'(i5)')nmin
  write(snelem,'(i2)')nelem
  call system&
  ("grep 'Configuration: '//&
  &snmin/' '//srep/'"
  Al"//ii/"Bi"//jj/"N"//kk/"'.xyz -A " //snelem/" >>
  Al"//ii/"Bi"//jj/"N"//kk/"'.out")
  endif
endif
call system("rm -f datos.xyz")
call system("rm -f energy")
call system("rm -f status")
call system("rm -f dum")
call system("rm -f montecarlo.xyz")
call system("rm -f montecarlo-i.log")
enddo
enddo
stop
end program
  
```


















**Tabla 8-1 Código del programa “AlBiN”**








## 8.2 Mínimos locales

A continuación se listan las multiplicidades, energías totales, diferencias de energías respecto el mínimo global, simetría y geometría para cada estequiometría  $Al_xBi_yN_z$  desde 2 hasta 5 átomos









Cúmulo	M	Energía (eV)	$\Delta E$ (eV)	Sim	Geometría
AlOBiON 2	1	-2981.048	0.000	D* h	
	3	-2974.566	6.483	D* h	
AlOBiON 3	2	-4467.813	0.000	D* h	
	2	-4466.173	1.639	C2v	
	4	-4462.743	5.069	C2v	
AlOBiON 4	1	-5955.694	0.000	Td	
	1	-5954.415	1.279	D2 h	
	3	-5953.297	2.397	C2v	
AlOBiON 5	2	-7448.895	0.000	Cs	

	4	-7447.781	1.114	C1	
AlOBi1N 1	1	-1635.674	0.000	C*v	
	3	-1633.351	2.323	C*v	
AlOBi1N 2	2	-3127.479	0.795	C*v	
	2	-3127.080	1.194	C2v	
	4	-3128.274	0.000	Cs	
	6	-3121.019	7.255	Cs	
AlOBi1N 3	1	-4615.239	1.446	C2v	
	1	-4614.739	1.946	C3v	
	3	-4616.685	0.000	Cs	
	5	-4615.061	1.623	C2v	
AlOBi1N 4	2	-6104.794	0.000	Cs	
	2	-6103.690	1.104	Cs	
	4	-6103.791	1.004	C1	
AlOBi2N 0	1	-296.767	0.000	D* h	
	3	-295.424	1.342	D* h	
AlOBi2N 1	2	-1784.646	0.000	C2v	

	2	-1784.405	0.241	D* <sub>h</sub>	
	4	-1783.835	0.812	C2v	
AlOBi2N <sub>2</sub>	1	-3277.842	0.000	Cs	
	1	-3275.099	2.743	C2v	
	3	-3276.610	1.232	C2	
AlOBi2N <sub>3</sub>	2	-4765.920	0.000	Cs	
	2	-4765.840	0.080	C2v	
	4	-4764.972	0.949	Cs	
AlOBi3N <sub>0</sub>	2	-444.099	0.461	D* <sub>h</sub>	
	4	-444.560	0.000	C2v	
	6	-443.167	1.393	C2v	
AlOBi3N <sub>1</sub>	1	-1935.201	0.000	C3v	
	3	-1933.881	1.320	Cs	
AlOBi3N <sub>2</sub>	2	-3425.491	0.000	C2v	
	2	-3425.440	0.050	Cs	
	4	-3421.683	3.807	C2v	
AlOBi4N <sub>0</sub>	1	-596.710	0.000	Td	

	1	-594.818	1.892	C2v	
	3	-595.275	1.435	C2v	
AlOBi4N <sub>1</sub>	2	-2084.276	0.000	C2v	
	2	-2083.900	0.376	C1	
	4	-2083.021	1.255	C2v	
AlOBi5N <sub>0</sub>	2	-744.972	0.000	C2v	
	4	-743.615	1.357	Cs	

**Tabla 8-2 Geometrías, diferencias de energía, multiplicidades y simetrías de los cúmulos Al<sub>0</sub>Bi<sub>y</sub>N<sub>z</sub>**

Cúmulo	M	Energía (eV)	ΔE(eV)	Sim	Geometría
Al1Bi0N1	1	-8082.018	1.085	C* <sub>v</sub>	
	3	-8083.104	0.000	C* <sub>v</sub>	
	5	-8080.676	2.428	C* <sub>v</sub>	
Al1Bi0N2	2	-9575.935	0.000	C2 <sub>v</sub>	
	4	-9572.929	3.005	C2 <sub>v</sub>	
Al1Bi0N3	1	-11063.752	0.000	Cs	
	1	-11063.452	0.300	Cs	
	3	-11062.905	0.847	Cs	

Al1Bi0 N4	2	-	12557.203	0.000	Cs	
	2	-	12553.884	3.319	Cs	
	4	-	12555.626	1.577	C2 v	
Al1Bi1 N0	1	-6742.528	0.849	C* v		
	3	-6743.377	0.000	C* v		
	5	-6741.815	1.562	C* v		
Al1Bi1 N1	2	-8233.694	0.000	Cs		
	2	-8231.670	2.025	C* v		
	4	-8231.690	2.005	C* v		
Al1Bi1 N2	1	-9724.569	0.000	Cs		
	1	-9724.557	0.012	C* v		
	3	-9724.471	0.098	Cs		
Al1Bi1 N3	2	-	11213.552	0.000	Cs	
	2	-	11212.920	0.632	Cs	
	4	-	11213.041	0.511	Cs	
Al1Bi2 N0	2	-6893.445	0.000	C2 v		
	2	-6893.298	0.147	C2 v		
	4	-6892.682	0.763	C2 v		
Al1Bi2 N1	1	-8383.170	0.000	Cs		
	1	-8382.989	0.181	C2 v		
	3	-8383.055	0.115	Cs		
Al1Bi2 N2	2	-9873.458	0.144	Cs		
	2	-9872.882	0.721	Cs		
	4	-9873.603	0.000	C2 v		
	6	-9872.413	1.189	Cs		
Al1Bi3 N0	1	-7043.439	0.000	Cs		
	1	-7043.406	0.032	C2 v		
	3	-7043.101	0.337	Cs		
Al1Bi3 N1	2	-8532.786	0.000	Cs		
	2	-8532.739	0.047	C1		
	4	-8531.828	0.957	C1		
Al1Bi4 N0	2	-7193.254	0.000	Cs		
	2	-7192.966	0.287	Cs		
	4	-7192.081	1.173	C1		












Tabla 8-3 Geometrías, diferencias de energía, multiplicidades y simetrías de los cúmulos  $Al_1Bi_yN_z$

Cúmulo	M	Energía (eV)	ΔE(eV)	Sim	Geometría
Al2Bi0N0	1	-13190.246	0.710	D*h	
	3	-13190.957	0.000	D*h	
	5	-13189.392	1.565	D*h	
Al2Bi0N1	2	-14682.958	0.000	D*h	
	4	-14679.893	3.066	C2v	
Al2Bi0N2	1	-16170.879	0.299	D2h	
	3	-16171.178	0.000	D2h	
	5	-16170.711	0.467	D2h	
Al2Bi0N3	2	-17662.439	0.000	Cs	
	2	-17662.316	0.121	C2v	
	4	-17660.098	2.340	C2v	
Al2Bi1N0	2	-13340.953	0.000	C2v	
	4	-13340.357	0.595	C2v	
Al2Bi1N1	1	-14831.775	0.211	C2v	
	3	-14831.986	0.000	C2v	
	5	-14829.960	2.025	C2v	





Al2Bi1N2	2	-16321.910	0.000	C1	
	2	-16321.445	0.465	Cs	
	4	-16321.536	0.374	C1	
Al2Bi2N0	1	-13490.572	0.000	C2v	
	3	-13490.480	0.092	C2v	
Al2Bi2N1	2	-14981.754	0.000	C2v	
	2	-14981.526	0.228	C1	
	4	-14980.403	1.350	C2v	
Al2Bi3N0	2	-13641.569	0.000	D3h	
	2	-13641.392	0.178	Cs	
	4	-13639.907	1.662	Cs	








**Tabla 8-4 Geometrías, diferencias de energía, multiplicidades y simetrías de los cúmulos Al<sub>2</sub>Bi<sub>y</sub>N<sub>z</sub>**

Cúmulo	M	Energía (eV)	ΔE(eV)	Sim	Geometría
Al3Bi0N0	2	-19788.199	0.000	D3h	
	4	-19787.902	0.297	C2v	
Al3Bi0N1	1	-21281.443	0.000	D3h	
	3	-21279.818	1.624	C2v	

Al <sub>3</sub> Bi <sub>0</sub> N <sub>2</sub>	2	-22770.254	0.000	C2v	
	2	-22770.033	0.221	C2v	
	4	-22768.439	1.815	C2v	
Al <sub>3</sub> Bi <sub>1</sub> N <sub>0</sub>	1	-19938.803	0.000	C2v	
	3	-19937.805	0.998	Cs	
Al <sub>3</sub> Bi <sub>1</sub> N <sub>1</sub>	2	-21430.375	0.000	C2v	
	2	-21429.582	0.794	Cs	
	4	-21429.666	0.709	C2v	
Al <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> N <sub>0</sub>	2	-20088.531	0.000	Cs	
	2	-20088.486	0.045	C1	
	4	-20087.963	0.568	C2v	

**Tabla 8-5 Geometrías, diferencias de energía, multiplicidades y simetrías de los cúmulos Al<sub>3</sub>Bi<sub>y</sub>N<sub>z</sub>**

Cúmulo	M	Energía (eV)	ΔE(eV)	Sim	Geometría
Al <sub>4</sub> Bi <sub>0</sub> N <sub>0</sub>	1	-26385.037	0.196	C <sub>2h</sub>	
	1	-26384.664	0.570	C <sub>2v</sub>	
	3	-26385.232	0.000	D <sub>2h</sub>	
	5	-26384.918	0.314	C <sub>2v</sub>	

Al <sub>4</sub> Bi <sub>0</sub> N <sub>1</sub>	2	-27877.852	0.000	C2v	
	4	-27876.314	1.538	C1	
Al <sub>4</sub> Bi <sub>1</sub> N <sub>0</sub>	2	-26535.695	0.000	Cs	
	2	-26535.449	0.246	C1	
	4	-26534.416	1.279	C2v	
Al <sub>5</sub> Bi <sub>0</sub> N <sub>0</sub>	2	-32984.324	0.000	C2v	
	4	-32982.262	2.063	C2	

**Tabla 8-6 Geometrías, diferencias de energía, multiplicidades y simetrías de los cúmulos Al<sub>4</sub>Bi<sub>y</sub>N<sub>z</sub> y Al<sub>5</sub>**



### 8.3 Energías de los orbitales y brechas HOMO-LUMO

A continuación se listan las energías totales, brechas HOMO-LUMO, los orbitales que se consideraron para su cálculo y sus energías respectivas para todos los cúmulos  $Al_xBi_yN_z$ .

Cúmulo	M	Energía total (eV)	Brecha HOMO-LUMO (eV)	Orbitales de la brecha	HOMO $\alpha$ (eV)	LUMO $\alpha$ (eV)	HOMO $\beta$ (eV)	LUMO $\beta$ (eV)
AlOBi0N2	1	-2981.048	8.889	Ha-La	-10.533	-1.644	0.000	0.000
AlOBi0N3	2	-4467.813	1.028	Hb-Lb	-7.638	-1.472	-7.138	-6.110
AlOBi0N4	1	-5955.694	9.952	Ha-La	-10.046	-0.094	0.000	0.000
AlOBi0N5	2	-7448.895	1.022	Hb-Lb	-7.570	-1.724	-7.071	-6.049
AlOBi1N1	1	-1635.674	3.405	Ha-La	-6.508	-3.103	0.000	0.000
AlOBi1N2	4	-3128.274	3.537	Ha-Lb	-5.238	-1.668	-10.550	-1.701
AlOBi1N3	3	-4616.685	0.836	Ha-Lb	-5.182	-2.348	-6.651	-4.346
AlOBi1N4	2	-6104.794	1.986	Hb-Lb	-6.684	-3.934	-6.141	-4.154
AlOBi2N0	1	-296.767	2.425	Ha-La	-5.456	-3.031	0.000	0.000
AlOBi2N1	2	-1784.646	0.865	Ha-La	-4.415	-3.550	-5.178	-3.286
AlOBi2N2	1	-3277.842	2.419	Ha-La	-5.466	-3.047	0.000	0.000
AlOBi2N3	2	-4765.920	1.255	Hb-Lb	-5.635	-3.641	-5.484	-4.229
AlOBi3N0	4	-444.560	0.774	Ha-Lb	-4.712	-3.206	-5.599	-3.937
AlOBi3N1	1	-1935.201	3.138	Ha-La	-5.188	-2.050	0.000	0.000
AlOBi3N2	2	-3425.491	0.766	Hb-Lb	-4.695	-2.981	-4.643	-3.877
AlOBi4N0	1	-596.710	3.449	Ha-La	-5.036	-1.587	0.000	0.000
AlOBi4N1	2	-2084.276	1.667	Ha-Lb	-4.850	-2.130	-4.959	-3.183
AlOBi5N0	2	-744.972	1.034	Ha-Lb	-4.234	-2.380	-4.915	-3.200
Al1Bi0N1	3	-8083.104	1.088	Hb-Lb	-6.257	-1.996	-5.379	-4.291
Al1Bi0N2	2	-9575.935	1.276	Ha-Lb	-4.182	-2.248	-6.427	-2.906
Al1Bi0N3	1	-11063.752	2.993	Ha-La	-6.269	-3.276	0.000	0.000
Al1Bi0N4	2	-12557.203	0.565	Ha-La	-3.911	-3.346	-6.431	-3.193
Al1Bi1N0	3	-6743.377	0.156	Hb-Lb	-4.625	-2.127	-4.283	-4.127
Al1Bi1N1	2	-8233.694	0.356	Ha-La	-4.126	-3.769	-5.128	-3.581
Al1Bi1N2	1	-9724.569	1.957	Ha-La	-4.742	-2.785	0.000	0.000
Al1Bi1N3	2	-11213.552	0.338	Hb-Lb	-4.645	-3.160	-4.498	-4.161
Al1Bi2N0	2	-6893.445	0.927	Hb-Lb	-4.685	-3.521	-4.602	-3.675
Al1Bi2N1	1	-8383.170	1.329	Ha-La	-4.617	-3.288	0.000	0.000
Al1Bi2N2	4	-9873.603	0.765	Hb-Lb	-4.918	-3.099	-4.822	-4.058
Al1Bi3N0	1	-7043.439	1.417	Ha-La	-4.798	-3.381	0.000	0.000
Al1Bi3N1	2	-8532.786	0.509	Ha-Lb	-4.412	-3.159	-5.240	-3.903
Al1Bi4N0	2	-7193.254	0.859	Ha-Lb	-4.415	-2.852	-4.827	-3.556
Al2Bi0N0	3	-13190.957	0.678	Ha-La	-4.128	-3.450	-6.102	-3.205
Al2Bi0N1	2	-14682.958	0.906	Ha-Lb	-5.266	-1.691	-5.656	-4.360
Al2Bi0N2	3	-16171.178	0.987	Ha-Lb	-5.513	-4.088	-5.516	-4.527
Al2Bi0N3	2	-17662.439	1.029	Ha-Lb	-4.472	-2.771	-5.473	-3.443
Al2Bi1N0	2	-13340.953	0.866	Ha-Lb	-4.615	-3.704	-4.824	-3.749
Al2Bi1N1	3	-14831.986	0.816	Ha-Lb	-4.675	-1.961	-5.507	-3.860
Al2Bi1N2	2	-16321.910	0.489	Hb-Lb	-4.794	-3.069	-4.668	-4.179
Al2Bi2N0	1	-13490.572	0.947	Ha-La	-4.713	-3.766	0.000	0.000
Al2Bi2N1	2	-14981.754	0.912	Ha-Lb	-4.499	-2.457	-4.892	-3.587

---

Al <sub>2</sub> Bi <sub>3</sub> N <sub>0</sub>	2	-13641.569	0.918	Ha-Lb	-4.250	-2.189	-5.340	-3.332
Al <sub>3</sub> Bi <sub>0</sub> N <sub>0</sub>	2	-19788.199	0.812	Ha-Lb	-4.282	-3.414	-4.320	-3.471
Al <sub>3</sub> Bi <sub>0</sub> N <sub>1</sub>	1	-21281.443	2.910	Ha-La	-5.146	-2.236	0.000	0.000
Al <sub>3</sub> Bi <sub>0</sub> N <sub>2</sub>	2	-22770.254	0.838	Hb-Lb	-5.129	-3.802	-5.105	-4.267
Al <sub>3</sub> Bi <sub>1</sub> N <sub>0</sub>	1	-19938.803	1.974	Ha-La	-5.168	-3.194	0.000	0.000
Al <sub>3</sub> Bi <sub>1</sub> N <sub>1</sub>	2	-21430.375	0.691	Ha-Lb	-4.650	-3.437	-4.665	-3.959
Al <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> N <sub>0</sub>	2	-20088.531	0.454	Hb-Lb	-4.847	-3.244	-4.720	-4.266
Al <sub>4</sub> Bi <sub>0</sub> N <sub>0</sub>	3	-26385.232	0.536	Ha-Lb	-4.502	-3.476	-4.605	-3.966
Al <sub>4</sub> Bi <sub>0</sub> N <sub>1</sub>	2	-27877.852	0.942	Ha-Lb	-4.951	-2.566	-5.484	-4.008
Al <sub>4</sub> Bi <sub>1</sub> N <sub>0</sub>	2	-26535.695	0.785	Ha-Lb	-4.320	-3.525	-4.643	-3.534
Al <sub>5</sub> Bi <sub>0</sub> N <sub>0</sub>	2	-32984.324	0.770	Hb-Lb	-4.560	-3.651	-4.550	-3.780

---

## 9 Referencias

### Equation Section (Next)

- [1] W. D. Knight, et al., “Electronic shell structure and abundances of sodium clusters” *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2141 (1984).
- [2] A. W. Castleman, et al., “Thermal metal cluster anion reactions: Behavior of aluminum clusters with oxygen” *J. Chem. Phys.* **91**, 2753 (1989).
- [3] D. R. Lide, *Handbook of chemistry and physics 85 Ed.* CRC (2004).
- [4] Mineralogy database <http://www.mindat.org/min-684.html>
- [5] J. S. Thayer, “Relativistic effects and the chemistry of the heaviest main-group elements” *J. Chem. Educ.* **82**(11), 1721 (2005).
- [6] H. Sun, *Biological chemistry of arsenic, antimony and bismuth* Wiley (2011).
- [7] M. G. Mitch, S. J. Chase, J. Fortner, R. Q. Yu, and J. S. Lannin, “Phase transition in ultrathin Bi films” *Phys. Rev. Lett.* **67**, 875 (1991).
- [8] M. E. Geusic, R. R. Freeman, M. A. Duncan, “Neutral and ionic clusters of antimony and bismuth: A comparison of magic numbers” *J. Chem. Phys.* **89**, 223 (1988).
- [9] R. Kelting, A. Baldes, U. Schwarz, et al., “Structures of small bismuth cluster cations” *J. Chem. Phys.* **136**, 154309 (2012).
- [10] H. K. Yuan, H. Chen, A. L. Kuang, Y. Miao, Z. H. Xiong, “Density-functional study of small neutral and cationic bismuth clusters  $\text{Bi}_n$  and  $\text{Bi}_n^+$  ( $n = 2-24$ )” *J. Chem. Phys.* **128**, 094305 (2008).
- [11] S. Yin, X. Xu, R. Moro, W. A. de Heer, “Measurement of magnetic moments of free  $\text{Bi}_N\text{Mn}_M$  clusters” *Phys. Rev. B.* **72**, 174410 (2005).
- [12] X. Gonze, et al., “Ab initio calculations of bismuth properties, including spin-orbit coupling” *Phys. Scr.* **37**, 785 (1988).
- [13] J. F. Cochran, D. E. Mapother, “Superconducting transition in aluminum” *Phys. Rev.* **111** (1), 132 (1958).
- [14] D. M. Cox, D. J. Trevor, R. L. Whetten, E. A. Rohlfing, A. Kaldor, “Aluminum clusters: Magnetic properties” *J. Chem. Phys.* **84**, 4651 (1986).
- [15] L. Hanley, S. L. Anderson, “Reactions of bare aluminum cluster ions” *Chem. Phys. Lett.* **129**, 429 (1986).

- [16] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, "Organic Azides: An Exploding Diversity of a Unique Class of Compounds" *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 5188 (2005).
- [17] B. P. Aduiev, E. D. Aluker, G. M. Belokurov, Y. A. Zakharov, A. G. Krechetov, "Explosive decomposition of heavy-metal azides" *J. Exp. Theor. Phys.* **89** (5), 906 (1999).
- [18] K. O. Christe, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, "N<sub>5</sub><sup>+</sup>: A novel homoleptic polynitrogen ion as a high energy density material" *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 2004 (1999).
- [19] X. Wang, H. Hu, A. Tian, N. B. Wong, S. Chien, W. Li, "An isomeric study of N<sub>5</sub><sup>+</sup>, N<sub>5</sub>, and N<sub>5</sub><sup>-</sup>: a Gaussian-3 investigation" *Chem. Phys. Lett.* **329** (5), 483 (2000).
- [20] L. Gagliardi, G. Orlandi, S. Evangelisti, B. O. Roos, "A theoretical study of the nitrogen clusters formed from the ions N<sub>3</sub><sup>-</sup>, N<sub>5</sub><sup>+</sup>, and N<sub>5</sub><sup>-</sup>" *J. Chem. Phys.* **114**, 10733 (2001).
- [21] A. Vij, J. G. Pavlovich, W. W. Wilson, V. Vij, K. O. Christe, "Experimental detection of the pentaazacyclopentadienide (pentazolate) anion, cyclo-N<sub>5</sub><sup>-</sup>" *Angew. Chem.* **114**, 3177 (2002).
- [22] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohan, "Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys" *J. Appl. Phys.* **89**, 5815 (2001).
- [23] P. Ruterana, M. Albrecht, J. Neugebauer, *Nitride semiconductors handbook on materials and devices* Wiley VCH (2003).
- [24] L. Guo, H. S. Wu, Z. H. Jin, "First-principles investigation of structure and stability of Al<sub>n</sub>N<sub>m</sub> clusters" *Int. J. Quantum Chem.*, **103**, 291 (2005).
- [25] V. F. Curotto, R. P. Diez, "Density functional study on the geometric features and growing pattern of Al<sub>n</sub>N<sub>m</sub> clusters (n=1-4, m=1-4, n + m ≤ 5)" *Com. Mat. Sci.* **50** (12), 3390 (2011).
- [26] C. E. Jones, Jr., Péné A. Clayborne, et al., "Al<sub>n</sub>Bi clusters: transitions between aromatic and jellium stability." *J. Phys. Chem. A*, **112** (51), 13316 (2008).
- [27] Z. Sun, Q. Zhu, Z. Gao, Z. Tang, "Experimental and theoretical investigation on binary anionic clusters of Al<sub>m</sub>Bi<sub>n</sub><sup>-</sup>." *Rapid. Commun. Mass Spectrom.*, **23**, 2663 (2009).
- [28] K. Wade, "Skeletal electron counting in cluster species. Some generalisations and predictions" *Inorg. Nuclear Chem. Lett.*, **8** (6), 559 (1972).
- [29] A. Villinger, A. Schulz, "Binary Bismuth(III) Azides: Bi(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, [Bi(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, and [Bi(N<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sub>3</sub><sup>-</sup>" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 8017 (2010).

- [30] F. Jensen, *Introduction to computational chemistry*, Wiley (1999).
- [31] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. M. Skiff, "UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations" *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10024 (1992).
- [32] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry*, Dover (1996).
- [33] R. Parr, W. Yang, *Density functional theory of atoms and molecules*, OUP (1989).
- [34] P. Hohenberg, W. Kohn. "Inhomogeneous electron gas" *Phys. Rev. B*, **136**, 864 (1964).
- [35] W. Kohn, L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects" *Phys. Rev. A*, **140** (4), 1133 (1965).
- [36] C. Guet, P. Hobza, F. Spiegelman, F. David *Atomic clusters and nanoparticles*, Springer (2001).
- [37] H. Stoll, C. M. E. Pavkidou, H. Preuss, "On the calculation of correlation energies in the spin-density functional formalism" *Theor. Chim. Acta*, **49**, 143 (1978).
- [38] O. Gunnarsson, B. I. Lundqvist, "Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism" *Phys. Rev. B*, **13**, 4274 (1976).
- [39] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, "Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations" *J. Chem. Phys.* **105**, 9982 (1996).
- [40] Y. Zhao and D. G. Truhlar, "A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions" *J. Chem. Phys.*, **125**, 194101 (2006).
- [41] I. N. Levine, *Química cuántica 5ª Ed.* Prentice Hall (2001).
- [42] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger and J. A. Pople, "Self - consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions" *J. Chem. Phys.* **72**, 650 (1980).
- [43] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. von R. Schleyer. "Efficient diffuse function-augmented basis sets for anion calculations III. The 3-21+G set for first-row elements, Li-F" *J. Comp. Chem.* **4**, 294 (1983).
- [44] P. M. W. Gill, B. G. Johnson, J. A. Pople, M. J. Frisch, "The performance of the Becke-Lee-Yang-Parr (B-LYP) density functional theory with various basis sets" *Chem. Phys. Lett.* **197**, 499 (1992).

- [45] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley "Self - consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets" *J. Chem. Phys.* **80**, 3265 (1984).
- [46] P. J. Hay, W. R. Wadt, "Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi" *J. Chem. Phys.* **82**, 284 (1985).
- [47] C. E. Check, T. O. Faust, J. M. Bailey, et al., " Addition of polarization and diffuse functions to the LANL2DZ basis set for P-block elements" *J. Phys. Chem. A.* **105**, 8111 (2001).
- [48] Gaussian 09, Revision A.1, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [49] GaussView, Version 5, Dennington, R.; Keith, T.; Millam, J. Semichem Inc., Shawnee Mission KS, 2009.
- [50] T. Weise, *Global optimization algorithms - Theory and application*, <http://www.itweise.de/projects/book.pdf>
- [51] A. Zhigljavsky, *Stochastic global optimization*, Springer (2007).
- [52] C. Effantin et al., "Electronic states of Bi<sub>2</sub> studied by laser-excited fluorescence" *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **15** 3829 (1982).
- [53] L. S. Wang, Y. T. Lee, D. A. Shirley, K. Balasubramanian, P. Feng, "Photoelectron spectroscopy and electronic structure of clusters of the group V elements. I. Dimers" *J. Chem. Phys.* **93**, 6310 (1990).
- [54] J. C. Rienstra-Kiracofe, G. S. Tschumper, H.F. III Schaefer, S. Nandi, G. B. Ellison, "Atomic and molecular electron affinities: photoelectron experiments and theoretical computations" *Chem. Rev.*, **102**, 231 (2002).
- [55] R. Santamaria, I. G. Kaplan, O. Novaro, "A comparative theoretical study of stable geometries and energetic properties of small silver clusters" *Chem. Phys. Lett.* **218**, 395 (1994).

- [56] R. O. Jones, "Simulated annealing study of neutral and charged clusters:  $Al_n$  and  $Ga_n$ " *J. Chem. Phys.* **99**, 1194 (1993).
- [57] L. Candido, J. N. Teixeira, J. L. F. Da Silva, G. Q. Hai, "Quantum Monte Carlo study of small aluminum clusters  $Al_n$  ( $n=2-13$ )" *Phys. Rev. B*, **85**, 245404 (2012).
- [58] F. Cacace, G. de Petris, A. Troiani, "Experimental detection of tetranitrogen" *Science* **295**, 480 (2002).
- [59] G. Zhang and C. B. Musgrave, "Comparison of DFT methods for molecular orbital eigenvalue calculations" *J. Phys. Chem. A* **111**, 1554 (2007).
- [60] R. G. Pearson, "Chemical hardness and density functional theory" *J. Chem. Sci.* **117**(5), 369 (2005).