



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO TEÓRICO DE CÚMULOS DE RODIO/SILICIO POR MEDIO DE
ALGORITMOS GENÉTICOS-DFT.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

Brandon Arturo Leija Chávez



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX, 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Francisco Miguel de Jesús Castro Martínez**

VOCAL: **Profesor: José Martín Carreto Cortés**

SECRETARIO: **Profesor: Marcela Regina Beltrán Sánchez**

1er. SUPLENTE: **Profesor: José Francisco Gómez García**

2º SUPLENTE: **Profesor: Laura Domínguez Dueñas**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE MÉXICO, INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, CUBÍCULO A-008

ASESOR DEL TEMA: DRA. MARCELA REGINA BELTRÁN SÁNCHEZ

SUPERVISOR TÉCNICO: DR. FERNANDO BUENDÍA ZAMUDIO

SUSTENTANTE: BRANDON ARTURO LEIJA CHÁVEZ

AGRADECIMIENTOS

A mi mamá

Por siempre apoyarme y centrarme cuando cuando era necesario. Por escucharme y darme todo lo que estuvo a su alcance, por motivarme y enseñarme a no rendirme y no quedarme conforme con las cosas y mostrarme que siempre se debe luchar hasta alcanzar tus sueños.

A mi familia

Por aguantarme, y estar cerca de mí cuando lo necesito. Por demostrarme mucho cariño y aprecio.

A mis amigos

Por siempre acompañarme en las buenas y las malas, así como por esos ratos tan divertidos.

A la Dra. Marcela Beltrán

Por ser paciente conmigo, escucharme y darme consejos, así como todos sus conocimientos que me ha brindado, no solo académicamente sino en muchos aspectos de la vida.

Al Dr. Fernando Buendía

Por apoyarme en innumerables ocasiones con el desarrollo de esta tesis, por tener una atención y amabilidad destacada conmigo.

Al IIM (Instituto de Investigaciones en materiales)

Por el uso de sus instalaciones y disponibilidad de los recursos con los que cuenta.

A DGTIC

Por dejarme hacer uso de la Supercomputadora Miztli, la cual fue de gran ayuda para el desarrollo de esta tesis.

A la Facultad de Química

Por la sólida formación química que me brindó, así como incontables experiencias que jamás olvidaré.

A la UNAM

Por permitirme ser parte de esta gran comunidad de grandes alumnos desde la preparatoria y hacerme sentir en mi hogar en todo momento.

“Las cosas difíciles requieren un largo tiempo, las cosas imposibles un poco más.”
(André A. Jackson).

“La única lucha que se pierde es la que se abandona.”
(Che Guevara).

“Lo único que se interpone entre ti y tu sueño, es la voluntad de intentarlo y la creencia de que en realidad es posible.”
(Joel Brown).

ÍNDICE

CAPÍTULO 1	1
1.1 INTRODUCCIÓN	1
1.1.1. ESCALA NANOMÉTRICA	1
1.1.2. CÚMULOS ATÓMICOS	2
CAPÍTULO 2	4
2.1. ANTECEDENTES	4
2.1.1. NÚMEROS MÁGICOS	5
2.1.2. CÚMULOS EN FASE GASEOSA	6
2.1.3. CÚMULOS SOPORTADOS EN UNA SUPERFICIE	7
2.2. MÉTODOS Y MODELOS	9
2.2.1. METODOS CLÁSICOS	10
2.2.2. MÉTODOS CUÁNTICOS	11
2.3. BASES DE ORBITALES	20
2.3.1. ORBITALES TIPO SLATER	20
2.3.2. ORBITALES GAUSSIANOS	21
2.3.3. ONDAS PLANAS	21
2.3.4. TAMAÑO DE LAS BASES	22
2.4. PSEUDOPOTENCIALES	23
2.3. CÚMULOS DE ORO	24
CAPÍTULO 3	29
3.1 METODOLOGÍA	29
3.1.1. ALGORITMO GENÉTICO (MEGA)	29
3.1.2. GENERACIÓN DE ESTRUCTURAS	30
3.1.3. REGLAS DE SELECCIÓN	34
CAPÍTULO 4	36
4.1 OBJETIVOS	36
4.1.2. OBJETIVO GENERAL	36
4.1.2. OBJETIVOS PARTICULARES	36
CAPÍTULO 5	37
5.1. ESTUDIOS PREVIOS	37
CAPÍTULO 6	40
6. RESULTADOS Y ANÁLISIS	40
6.1. VASP	40
6.2. TURBOMOLE	48
CAPÍTULO 7	64
7. CONCLUSIONES	64
CAPÍTULO 8	65
8. BIBLIOGRAFÍA	65

CAPÍTULO 1

1.1 INTRODUCCIÓN

1.1.1. Escala nanométrica

Como sabemos la palabra *nano* tiene raíces griegas y significa muy, muy pequeño. En ciencia, nano se usa como prefijo y denota la diezmillonésima parte de algo. Por ejemplo, un nanosegundo es la diezmillonésima parte de un segundo y lo denotamos como $10^{-9}s$ o $0.000000001s$, lo mismo pasa con el nanogramo ($10^{-9}g$) o el nanómetro ($10^{-9}m$), el cual también lo expresamos como 1 nm .^[1]

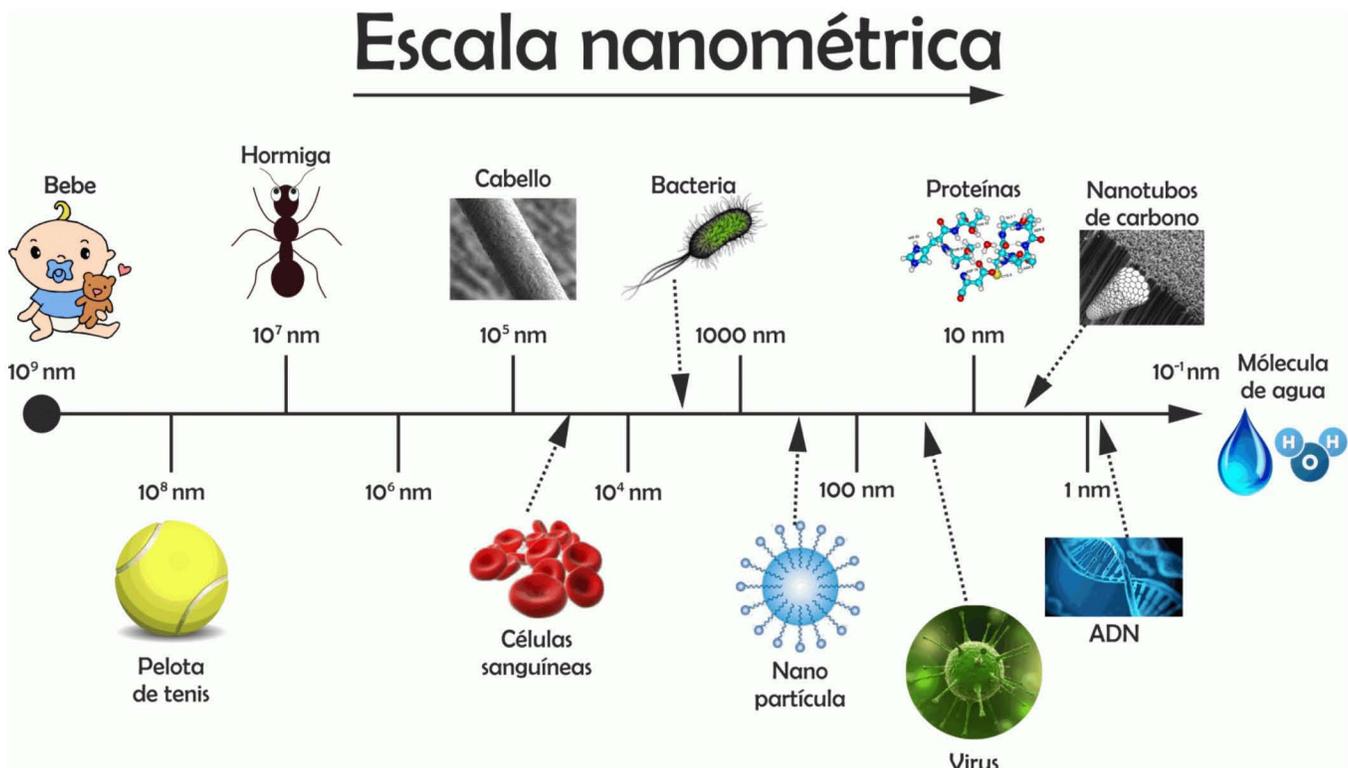


Figura 1.1. Escala nanométrica.

La química inorgánica se centra a menudo en entidades con dimensiones atómicas y moleculares que van de 0.1 nm a 10 nm , mientras que la química del estado sólido y la química

de materiales han tratado tradicionalmente con materiales sólidos que poseen dimensiones superiores a 100 nm .^[2]

En la actualidad existe un gran interés en materiales que se encuentran entre esas dos escalas, porque exhiben propiedades únicas. Por ejemplo, las propiedades fundamentales de la materia dependen del tamaño, forma y composición de los materiales nanoscópicos, además esta variación es irregular y discontinua con el tamaño y es debida a una mayor intensidad de los efectos cuánticos a esta escala, aunque hay que reconocer que muchas de las propiedades de la materia en bulto requieren de conceptos de la mecánica cuántica para su entendimiento, los efectos cuánticos son de menor intensidad.^[3]

1.1.2. Cúmulos atómicos

Los cúmulos atómicos son un conjunto de átomos o moléculas que se mantienen unidas a través de diferentes tipos de interacción. Tienen un tamaño intermedio entre una molécula y un sólido masivo. Los cúmulos existen en diversas estequiometrías y nuclearidades. Por ejemplo, los átomos de carbono y de boro forman cúmulos de fullereno y borano, los cuales están representados en la Figura 1.2. respectivamente. Los metales de transición y los principales elementos de un grupo pueden formar cúmulos especialmente robustos. Los cúmulos también pueden consistir únicamente en una cierta clase de moléculas, como los cúmulos de agua.^[4]

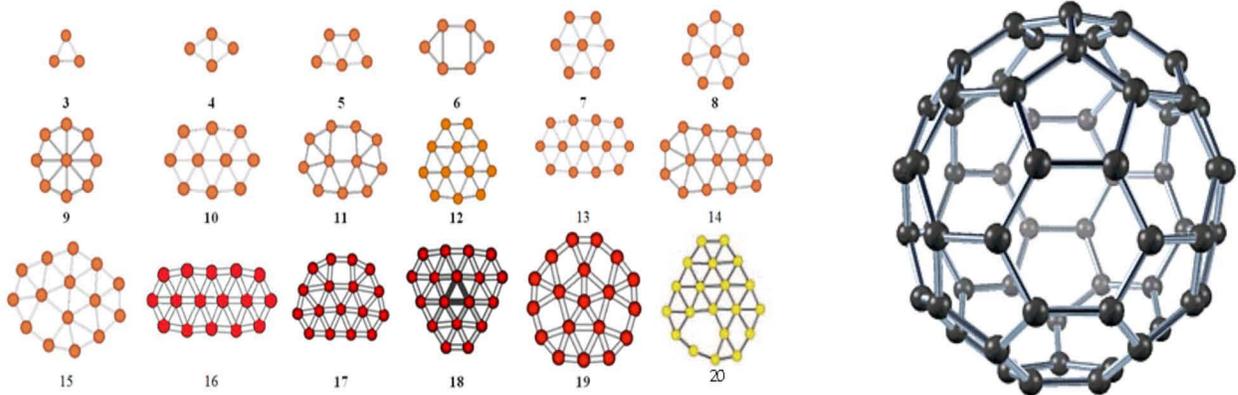


Figura 1.2. Cúmulos de boro (3 – 20) y carbono C_{60} .

1.1.2.1. Cúmulos metálicos

Los metales de la tabla periódica forman una gran variedad de cúmulos. Por ejemplo, en los metales del bloque *s* (los metales alcalinos y alcalino-térreos) el enlace es metálico, no localizado y no direccional, y están involucrados principalmente los orbitales de valencia *s*. En metales como el aluminio, donde se involucran los orbitales *s* y *p*, comienzan a aparecer características de enlace covalente. En los metales de transición el grado de covalencia es mayor y hay una mayor direccionalidad en el enlace que la que se tiene en el enlace covalente de los metales *sp*, y en éstos están involucrados los orbitales *d*.

1.1.2.1. Cúmulos iónicos

Son cúmulos derivados de sólidos iónicos, es decir, se reconocen por su fragilidad debida a que los electrones disponibles a partir de la formación de cationes se localizan para construir un anión vecino, en vez de contribuir a la formación de un mar de electrones, móvil y adaptable.^[5]

1.1.2.2. Cúmulos semiconductores

Están formados por los elementos que en su estado sólido son semiconductores (*C, Ge, Si*). El enlace en estos cúmulos es covalente, fuerte y direccional. Este tipo de cúmulos también puede estar constituido por compuestos semiconductores, con enlaces polares covalentes, por ejemplo, los que forman el galio y arsénico, Ga_xAs_y .

1.1.2.3. Cúmulos moleculares

Pueden ser fabricados al expandir vapor molecular a velocidades supersónicas. Los enlaces que presentan este tipo de cúmulos incluyen las fuerzas de Van der Waals, interacción dipolar, interacciones multipolares de alto orden y enlaces de hidrógeno.

Capítulo 2

2.1. Antecedentes

Como se vio anteriormente, existen una gran variedad de cúmulos, los cuales existen con diversas estequiometrías y nuclearidades. Los cúmulos son muy interesantes debido a que son muy diferentes al solido en bulto. Las aleaciones de Heusler, son sistemas ternarios X_2MnZ , los cuales se conocen desde 1903. Estos sistemas tienen al Mn como uno de los principales componentes y muestran una rica variedad de fases magnéticas, dependiendo de los otros dos componentes químicos y de la temperatura. Estas aleaciones parecían muy prometedoras ya que el Mn tiene un momento magnético cercano a $4 \mu_B$, pero al analizar los cúmulos de Mn_{12} a Mn_{99} , estos presentaron un comportamiento magnético muy especial; exhiben momentos magnéticos muy grandes que son característicos de los materiales ferromagnéticos (espines ordenados todos apuntando en una misma dirección)^[6], los cuales se muestran en la figura 2.1.

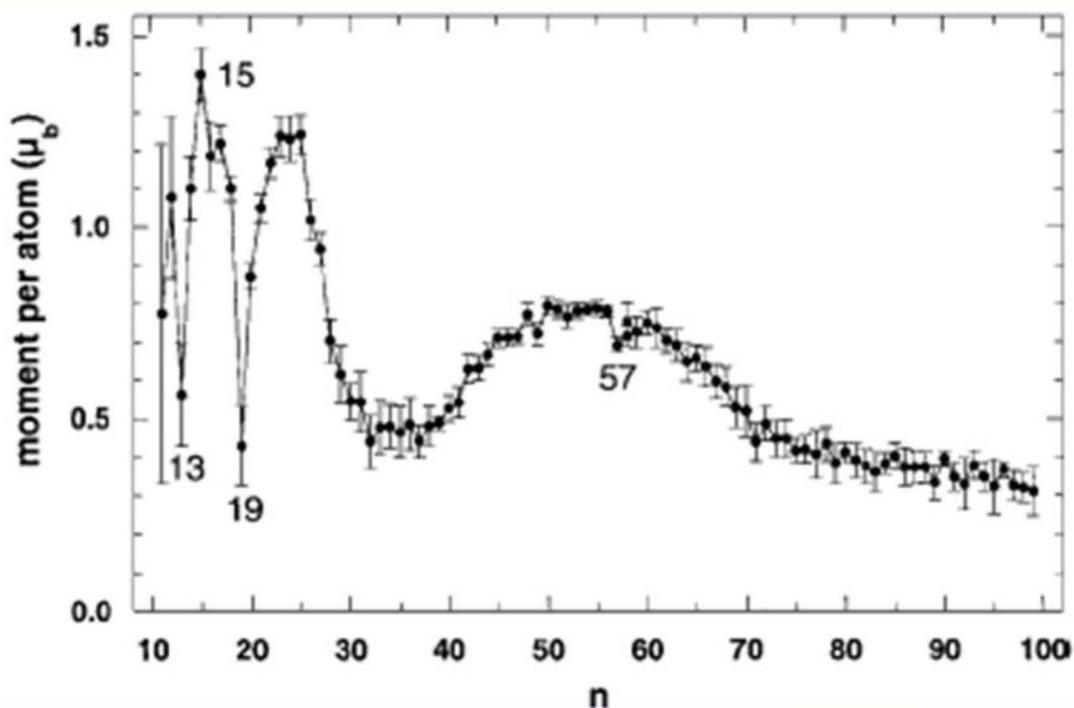


Figura 2.1. Gráfico de momento magnético por átomo vs # átomos de Mn.

En el gráfico se observa que en la región de 10 – 30 átomos de Mn el momento magnético es considerablemente diferente a cuando el número de átomos es muy grande y por lo tanto, las características entre los cúmulos de bajo tamaño y los de un tamaño más grande (mayor a

70 átomos), son demasiado distintas y los cúmulos grandes comienzan a tener características similares al sólido en bulto. Además, podemos hacer notar que en esta región de tamaños se observa lo que se conoce como región crítica o no escalable, ya que al añadir un solo átomo al sistema el momento magnético cambia bruscamente.

2.1.1. Números mágicos

El descubrimiento de los números mágicos en cúmulos de metales alcalinos, comenzó observando que los cúmulos de átomos de Na de tamaño 2, 8, 20, 40 ... átomos fueron los más abundantes en espectrometría de masas. Se concluyó que la inusual estabilidad podrían tener el mismo origen que los números mágicos en núcleos (estructuras de capas electrónicas). Supongamos que un cúmulo puede ser pensado como un objeto esférico donde la carga iónica es distribuida uniformemente a través del cúmulo. Si la densidad de esta distribución de carga positiva es n_0 , el radio, R del cúmulo está dado por:

$$4\frac{\pi}{3}R^3n_0 = N \quad (2.1)$$

donde N es el número total de cargas positivas. Estas cargas son compensadas por N electrones de valencia. Dejando el cúmulo eléctricamente neutro.^[7]

En experimentos de espectrometría de masas, como en el mostrado en la Figura 2.2., se observaron picos que correspondían a moléculas con una masa molar exacta de 60, 70 o más átomos de carbono. Harold Kroto, de la universidad de Sussex, descubrió el C_{60} ^[8] y otros fullerenos en 1985, en un experimento que consistió en hacer incidir un rayo láser sobre un trozo de grafito. Con ello descubrieron nuevos alótropos con formas esféricas y cilíndricas. En Julio del 2010 la NASA anunció el descubrimiento de fullerenos en el espacio. Usando visión infrarroja se ha confirmado la presencia de C_{70} en la nebulosa planetaria $Tc1$.

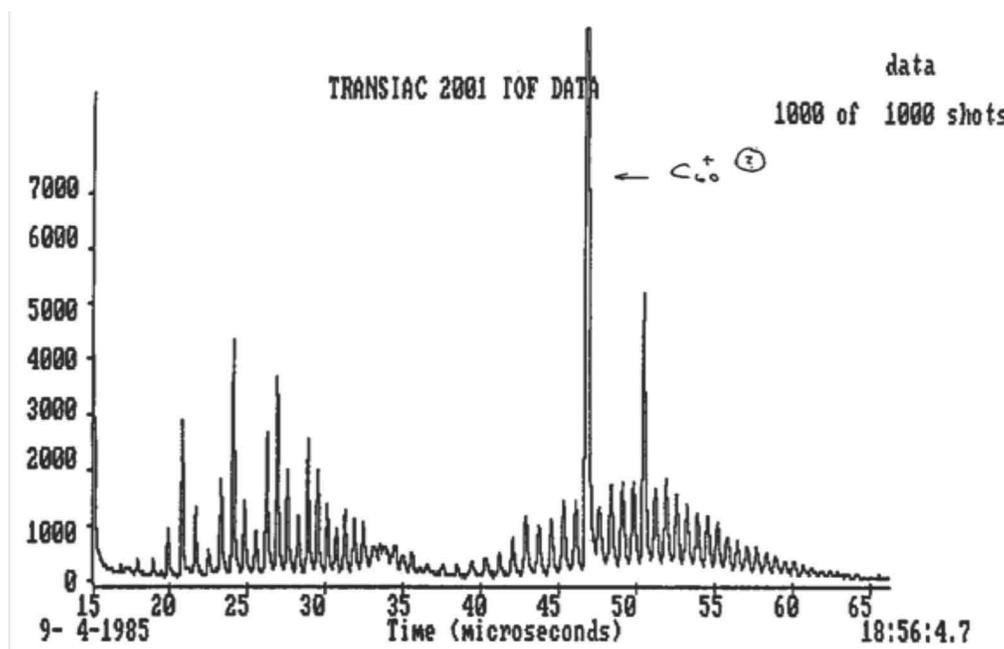


Figura 2.2. Espectrometría de masas de C_{60} .

Los cúmulos se pueden estudiar en fase gaseosa o soportados en superficies:

2.1.2. Cúmulos en fase gaseosa

Existen muchas técnicas bien establecidas para estudiar a los cúmulos atómicos en fase gaseosa. Una de las técnicas más precisas para determinar su estructura atómica corresponde a la llamada espectroscopia infrarroja vibracional. Sin embargo, la densidad del haz molecular del cúmulo es demasiado baja como para usar técnicas de absorción regulares. Después los cúmulos son creados en una fuente de ablación de laser, viajan a través de la configuración en aproximadamente 1000 m/s . La distribución producida es analizada en un tiempo de vuelo por un espectrómetro de masas que revela la masa de los cúmulos y su abundancia. Debido a que solo es posible “contar” el número de cúmulos en el haz, debemos confiar en la acción de la luz IR en el cúmulo e intentar registrar esto (“espectroscopía de acción”).

Uno de los métodos es unir un átomo mensajero inerte al cúmulo. Tras la excitación de un modo vibracional, el átomo mensajero se desprende del cúmulo, que se puede detectar utilizando el espectrometro de masas para comparar la intensidad complejo cúmulo-mensajero con el cúmulo solo. Al cambiar la frecuencia de la luz IR y monitorear el agotamiento del complejo cúmulo-mensajero y así se puede obtener un espectro vibracional.

Otro método más, que comúnmente se utiliza es combinar la excitación IR con la ionización UV. El número de cúmulos neutros en el haz molecular se obtiene por la ionización de los cúmulos utilizando una fuente de luz ultravioleta. La energía se sintoniza de manera que esté cerca del umbral de ionización del grupo de interés. Cuando los cúmulos se irradian con la luz IR, antes de la ionización UV, se observa un aumento en el rendimiento de iones cuando el IR es resonante con un modo vibracional. En este caso se absorbe un fotón IR aumentando la energía interna del cúmulo superando la energía de ionización asistida por el pulso UV.^[9]

La información sobre la estructura de los cúmulos que solamente puede extraerse del espectro de vibración, es muy limitada. El espectro de vibración es una huella dactilar de la geometría del cúmulo, una comparación con los espectros teóricos calculados, puede identificar la geometría del cúmulo. Usando métodos como DFT (Density Functional Theory), se pueden calcular todas las geometrías del cúmulo posibles. Para los isómeros más bajos en energía, se puede hacer una comparación del espectro de vibración teórico con el experimento. Por lo tanto, la espectroscopia de vibración puede proporcionarnos la estructura de los cúmulos involucrados.

Los cúmulos en fase gaseosa estudiados teóricamente tienen ciertas ventajas:

Selección de tamaño. Pueden calcularse desde el dímero (dos átomos) hasta el número de átomos que se desee.

Especies iónicas. Para hacer un análisis más sofisticados se analizan cúmulos tanto aniónicos como catiónicos para posteriormente usarlos y obtener un resultado más confiable.

Comprensión clara entre geometría y propiedades. Debido a que experimentalmente es difícil manipular la materia átomo por átomo, así como alcanzar temperaturas muy bajas, por lo que hacer cálculos teóricos, se vuelve un reto el buscar la configuración de mínima energía.

Los cúmulos en fase gaseosa no son perfectos su mayor limitación es que su potencial aplicación es casi imposible, por lo que son sólo objetos de estudio académico.

2.1.3. Cúmulos soportados en una superficie

La deposición de cúmulos soportados en una superficie abre un camino para el estudio de una rica variedad de fenómenos que tienen lugar en el cúmulo y, entre el cúmulo y el sustrato. En estos estudios, las preguntas importantes se refieren a la estabilidad, geometría y naturaleza de la interacción cúmulo-soporte. La mayoría de los cúmulos de metálicos depositados en un

sustrato podrían ser reactivos debido a la tendencia de sus electrones de valencia deslocalizados a hibridarse con el estado electrónico del sustrato disponible. Se puede esperar que esta hibridación tenga un papel mínimo si existe una gran brecha de energía entre la superficie y el estado electrónico del cúmulo, o si el cúmulo tiene una estructura de capa electrónica, que en el caso de los cúmulos libres se denomina comportamiento “mágico”.

Para tamaños de cúmulos más grandes, también el cierre de una capa geométrica en la estructura atómica hace que el cúmulo sea más estable.

El límite de una interacción cúmulo-soporte muy débil es interesante porque, en principio, es posible crear una situación en la que los estados electrónicos de los cúmulos no se mezclan con los estados del sustrato. Luego, tenemos un confinamiento de los electrones de valencia dentro de una región espacial, cuya dimensionalidad y tamaño está determinada por la disposición de los iones de los cúmulos. Particularmente, si la disposición iónica tiene una naturaleza de dos dimensiones ($2D$), los efectos de la capa difieren de los cúmulos metálicos en ($3D$) libres que pueden ser detectables. Esto debería conducir a analogías con confinamientos $2D$ finitos de electrones (o agujeros) en semiconductores.^[10]

Los cúmulos depositados en superficies son más realistas en cuanto a la comparación directa con experimentos de microscopía de transmisión electrónica, barrido o fuerza atómica, etc. Además, tienen aplicación directa en dispositivos electrónicos en diversas áreas. Sin embargo, tienen la enorme desventaja de ser mucho más complejos al simularse teóricamente en una computadora por el esfuerzo computacional extra que demanda la presencia de la superficie.

En la figura 2.3., se muestra un ejemplo de cómo se van depositando los cúmulos de Si en una superficie de grafeno la cual a su vez está sobre un cristal de Rutenio. Y donde por último se realiza una técnica térmica para eliminar cualquier tipo de impurezas y así lograr un correcto posicionamiento de los átomos.

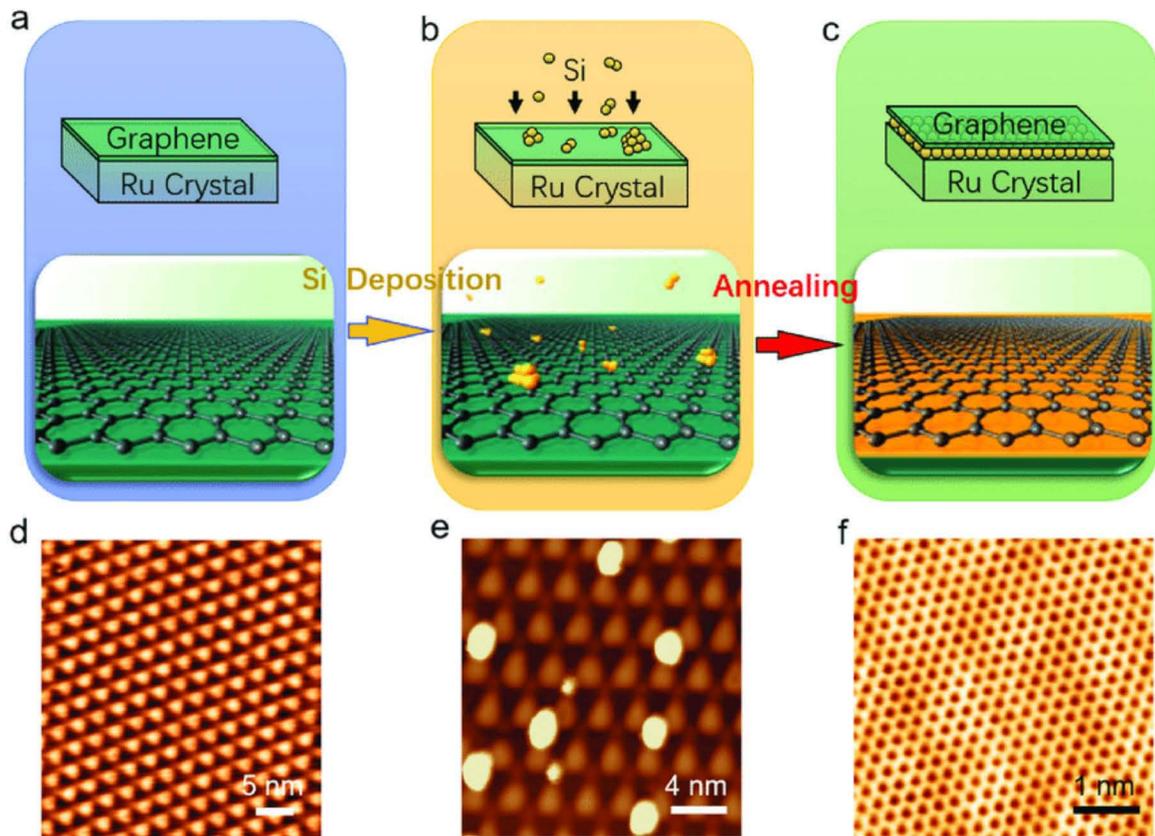


Figura 2.3. Cúmulos de Si depositados en una superficie de Grafeno y un cristal de Rutenio.

2.2. Métodos y modelos

Durante muchos años se ha trabajado en la búsqueda de diferentes métodos que nos permitan calcular la energía total de un sistema y encontrar los mínimos globales en las hipersuperficies de energía que corresponden a una estructura atómica estable. Los procesos más importantes que se realizan en estos métodos son:

- Construcción de un modelo que describa las interacciones entre los elementos que constituyen el cúmulo: esto se puede lograr resolviendo la ecuación de Schrödinger y construyendo potenciales semiempíricos, para ello no se calculan todas las integrales electrónicas, sino que se aproximan un mayor o menor número de integrales, bien por medio de ajustes a datos experimentales o bien por ajustes a cálculos teóricos parciales.
- Una búsqueda de isómeros que correspondan a los de mínima energía a través de un algoritmo de optimización global.

Para realizar el primer proceso tenemos que encontrar un buen modelo que represente de manera precisa las interacciones atómicas. Existen modelos clásicos y cuánticos que modelan la interacción entre átomos o moléculas.

2.2.1. Metodos clásicos

Consisten en resolver las ecuaciones de movimiento de Newton para cada una de las partículas utilizando un potencial de interacción entre ellas. Existen diversos potenciales que simulan estas interacciones, entre ellas están los llamados potenciales semi-empíricos, estos son funciones que contienen parámetros ajustados para reproducir las propiedades de los materiales en bulto que se han obtenido experimentalmente, o por métodos cuánticos de primeros principios. En los cúmulos metálicos hay que considerar potenciales que tomen en cuenta la interacción de muchos cuerpos. Existen varios potenciales para simular sistemas metálicos, por ejemplo, Lennard-Jones, Gupta, Sutton-Chen^[11], etc. Algunos de ellos se mencionan a continuación:

2.2.1.1. Dinámica molecular

Describe el movimiento de los átomos en un agregado aislado, originado por fuerzas internas que los mantienen unidos, este método requiere de una descripción de fuerzas de enlace, respecto del cual se determinara el movimiento de los átomos. La evolución del sistema correspondiente a las condiciones iniciales elegidas se determina resolviendo numéricamente las ecuaciones de movimiento de Newton mediante ciertos algoritmos.^[12]

2.2.1.2. Montecarlo

Es un método estadístico numérico, usado para aproximar expresiones matemáticas complejas y costosas de evaluar con exactitud. El método se llamo así en referencia al casino de Montecarlo (Mónaco) por ser “la capital del juego de azar”, al ser la ruleta un simple generador de números aleatorios. Este método proporciona soluciones aproximadas a una gran variedad de problemas matemáticos posibilitando la realización de experimentos de muestreos de números pseudoaleatorios en computadora. A diferencia de los métodos numéricos que se basan en evaluaciones en N puntos en un espacio M-dimensional para producir una solución aproximada, Montecarlo tiene un error absoluto de la estimación que decrece como $\frac{1}{\sqrt{N}}$ en virtud del teorema del límite central.^[13]

2.2.1.3. Basin Hopping

Es una técnica en la que la superficie de energía potencial es transformada en una colección de escaleras interpenetrantes. Este método sirve para explorar un paisaje energético para una relación eficiente del mínimo global. La transformación asocia cualquier punto en el espacio de configuración con el mínimo local, obtenido por una optimización de geometría comenzada desde ese punto, eliminando de forma efectiva las regiones de estado de transición del problema. Sin embargo, a diferencia de otros métodos basados en la deformación hipersuperficial, esta transformación no cambia el mínimo global.^[14]

2.2.2. Métodos cuánticos

Estos métodos consisten principalmente en encontrar la función de onda para el sistema de partículas (núcleos y electrones) y son conocidos como métodos de primeros principios o ab initio. La ventaja es que no dependen de ningún parámetro que deba ajustarse a parámetros anteriores, sin embargo, dado que en el Hamiltoniano se consideran explícitamente todas las interacciones (núcleo-electrón, electrón-electrón), se deben hacer aproximaciones ya que es un problema de muchos cuerpos.

2.2.2.1. Hartree-Fock

Es una forma aproximada de las ecuaciones de la mecánica cuántica para fermiones, muy utilizada en química teórica (donde también se conoce como método de campo autoconsistente). Esto se debe a que sus ecuaciones, basadas en orbitales de una partícula, son más accesibles computacionalmente que cuando se usan métodos basados en funciones de onda de muchas partículas.

La aproximación de Hartree-Fock es de enorme utilidad conceptual para los químicos teóricos. Este esquema de cálculo es un procedimiento iterativo para calcular la mejor solución a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, para moléculas aisladas en su estado fundamental. La interacción de un único electrón en un problema de muchos cuerpos con el resto de electrones del sistema se aproxima promediando como una interacción entre dos cuerpos (tras aplicar la aproximación de Born-Oppenheimer). De esta forma, se puede obtener una aproximación a la energía total de una molécula. Como consecuencia, se calcula la energía de intercambio de forma exacta, sin tomar en cuenta el efecto de la correlación electrónica.

La base del método Hartree-Fock es suponer que la función de onda de muchos cuerpos es un determinante de Slater de orbitales de una partícula. Esto garantiza la antisimetría de la función de onda y considera la energía de intercambio. Sin embargo, no considera efectos de correlación que no necesariamente son despreciables. A partir de esta suposición, se puede aplicar el principio variacional de la mecánica cuántica para encontrar la energía del estado base de un cúmulo. Con ello se encuentra una ecuación de autovalores para los orbitales de una partícula.^[15]

El punto de partida para el cálculo Hartree-Fock es un conjunto de orbitales aproximados. Para un cálculo atómico, estos son típicamente los orbitales de un átomo hidrogenoide (un átomo con carga nuclear cualquiera pero con un solo electrón). Para cálculos moleculares cristalinos, las funciones de onda iniciales son típicamente una combinación lineal de orbitales atómicos.

Esto da una colección de orbitales monoeléctricos, que por la naturaleza fermiónica de los electrones, debe ser antisimétrica, lo que se consigue mediante el uso del determinante de Slater. El procedimiento básico fue diseñado por Hartree, y Fock incorporó la idea de intercambio de la función de onda de fermiones del mismo espín. Una vez construida la función de onda inicial, se elige un electrón y el efecto de todos los demás electrones se concentra en un potencial efectivo, por este motivo, se llama a veces a este método un procedimiento de campo promedio.

Esto da un electrón en un campo definido, para el que se puede resolver la ecuación de Schrödinger, dando una función de onda ligeramente diferente para este electrón. Entonces, el procedimiento se repite para cada uno de los otros electrones hasta cumplir un paso de este procedimiento. De esta forma, con la nueva distribución electrónica se construye un nuevo potencial efectivo. El procedimiento se repite, hasta alcanzar la convergencia (hasta que el resultado entre un paso y el siguiente es lo suficientemente pequeño).^[16]

El Hamiltoniano asociado a la aproximación de Hartree-Fock es:

$$H = \sum_i H_0(i) + \frac{1}{2} \sum_{ij} U(i,j) \quad (2.2)$$

La parte de un electrón está compuesta de la energía cinética y del potencial de Coulomb del núcleo en unidades reducidas:

$$H_0(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_j \frac{Z_j}{|r_i - R_j|} \quad (2.3)$$

donde Z_j es la carga del núcleo asociado al j -ésimo átomo, finalmente la interacción de Coulomb entre electrones en unidades reducidas esta dada por:

$$U(i, j) = \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2.4)$$

Despues de resolver el problema variacional (solo para el estado base) tenemos la ecuación de Hartree-Fock:

$$H_{HF}(i)\psi_\lambda(i) = \epsilon_\lambda \psi_\lambda(i) \quad (2.5)$$

$$H_{HF}(i) = H_0(i) + I(i) + J(i) \quad (2.6)$$

$$I(i)\psi_\lambda(i) = \sum_{v=1}^N \sum_{s_j} \int \frac{\psi_v^*(j)\psi_v(j)}{|r_i - r_j|} dr_j \psi_\lambda(i) \quad (2.7)$$

$$J(i)\psi_\lambda(i) = -\sum_{v=1}^N \sum_{s_j} \int \frac{\psi_v^*(j)\psi_v(j)}{|r_i - r_j|} dr_j \psi_v(i) \quad (2.8)$$

El operador $I(i)$ es el operador de Hartree y $J(i)$ es el operador de Fock o de intercambio. En este esquema de cálculo no toma en cuenta que los electrones están correlacionados por la repulsión coulombiana, el termino de intercambio expresa que los electrones del mismo espín tienen poca repulsión y no toma en cuenta la correlación entre los electrones de espín opuesto, y en la realidad estos son los que están mas correacionados. Por esta razón, el método de Hartree-Fock da una sobrestimación de las energías, este método trata a los electrones de espín opuesto como si no hubiera repulsión coulombiana entre ellos, lo cual no sucede en la naturaleza, pues por el principio de exclusión de Pauli estos estados son los que de hecho se forman, y la repulsión coulombiana asociada a ellos es mayor, lo que hace bajar la energía respecto a la que se calcula con el método de Hartree-Fock.^[17]

2.2.2.2. Teoría de funcionales de la densidad

La teoría de los funcionales de la densidad (DFT) se deriva a partir de la ecuación de Schrödinger para n-cuerpos, esto sin tomar en cuenta los efectos relativistas y la dependencia de la ecuación con el tiempo:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.9)$$

Donde el Hamiltoniano y la función de onda del sistema dependen tanto de los electrones como de los núcleos atómicos:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.10)$$

Sin embargo, el número de valores esperados a encontrar es demasiado grande, por lo que se recurre a la aproximación de Born-Oppenheimer para reducir el número de operadores dentro del Hamiltoniano. Esta aproximación propone considerar a los núcleos atómicos como estáticos dada la gran diferencia de masa que existe entre estos y los electrones.

De esta forma los valores esperados para \hat{T}_N y \hat{V}_{NN} se vuelve cero y una constante aditiva respectivamente. Ahora el Hamiltoniano solo depende de los electrones y tiene la siguiente forma:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.11)$$

Mientras la función de onda Ψ se convierte en dependiente solo de los N electrones del sistema.

$$\Psi = \Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \quad (2.12)$$

Sustituyendo los operadores de (2.11) en la ecuación (2.9) tenemos que la ecuación de Schrödinger tiene la forma siguiente:

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \right) \Psi = E\Psi \quad (2.13)$$

El problema a resolver ha reducido su complejidad de manera significativa, sin embargo no incluye términos tales como la correlación electrónica dentro del Hamiltoniano e introducirlos dentro de la función de onda genera un problema que requiere mayor tiempo de cómputo y que no será revisado dentro de esta tesis. Un método alternativo para incluir la correlación electrónica y con ello encontrar de manera más precisa las propiedades de los sistemas es la

teoría de funcionales de la densidad. Esta teoría se basa en 2 teoremas descritos por Hohenberg y Kohn, los cuales se explican brevemente a continuación.^[18]

2.2.2.3. Primer Teorema de Hohenberg-Kohn

Pierre Hohenberg y Walter Kohn demostraron que para una molécula con un estado fundamental no degenerado, la energía molecular del estado fundamental, la función de onda y todas las demás propiedades electrónicas, están determinadas unívocamente por la densidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(x, y, z)$. La $\rho_0(x, y, z)$ es sólo una función de tres variables x, y, z . La energía fundamental, E_0 , es una función de ρ_0 y se escribe de la forma $E_0[\rho_0(x, y, z)]$, esta densidad debe estar normalizada a la cantidad total de electrones del sistema.

$$N = \int \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.14)$$

Seguido de esto se sugiere que:

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

De esta manera los valores esperados para el potencial externo, la energía cinética y la interacción entre electrones dependen de unos nuevos operadores dependientes de la densidad:

$$\begin{aligned} \bar{V}_{ext} &= \int \rho_0(\vec{r}) V_{ext}[\vec{r}] d\vec{r} \\ \bar{T} &= \bar{T}[\rho_0] \\ \bar{V}_{ee} &= \bar{V}_{ee}[\rho_0] \end{aligned} \quad (2.15)$$

En las ecuaciones (2.15) se muestra que $\bar{V}_{ext}[\rho_0]$ está bien definido, mientras $\bar{T}[\rho_0]$ y $\bar{V}_{ee}[\rho_0]$, son desconocidos. De esta forma E_0 queda definida de la siguiente manera:

$$E_0 = E[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{ext}[\rho_0] d\vec{r} + \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{ext}[\rho_0] d\vec{r} + \bar{F}[\rho_0] \quad (2.16)$$

Donde el funcional $F[\rho_0]$ es independiente del potencial externo y contiene a todos los términos desconocidos. La ecuación (1.16) no aún muestra una vía práctica de encontrar E_0 .

2.2.2.4. Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn

En este segundo teorema demostrado por Hohenberg y Kohn se muestra que al sugerir una densidad $\tilde{\rho}(\vec{r})$ normalizada al número de electrones del sistema, la energía obtenida será siempre mayor o igual a la energía del estado basal:

$$\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N$$

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] \quad (2.17)$$

Con $E[\rho_0]$ el funcional de la energía descrito en (2.16) .

2.2.2.5. DFT con orbitales

Una forma útil de escribir el funcional de la energía predicho por los teoremas de Hohenberg–Kohn es separándolo de la siguiente forma:

$$E[n(r)] = E_{known}[n(r)] + E_{XC}[n(r)] \quad (2.18)$$

donde el primer término E_{known} contiene a todos los términos conocidos, mientras que el segundo E_{XC} es el *funcional de intercambio y correlación* el cual incluye todos los efectos cuánticos excluidos de los términos “conocidos”, así como la complejidad inherente a un problema de muchos cuerpos. Los términos conocidos son:

$$E_{known}[n(r)] = T_s[n(r)] + \int V_a(r)n(r)dx + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dx dx' \quad (2.19)$$

que de izquierda a derecha son: la energía cinética del sistema de electrones no interactuantes, las interacciones de Coulomb entre los electrones y los núcleos, y las interacciones de Coulomb entre pares de electrones.

El éxito del DFT moderno está basado en la sugerencia que en 1965 hicieron Walter Kohn y Lu Jeu Sham de que la energía cinética electrónica, el punto débil de Thomas Fermi debería calcularse con un conjunto auxiliar de orbitales usados para representar la densidad electrónica. La introducción de orbitales complica un poco las cosas, pero la precisión ganada lo compensa con creces ya que solo una “pequeña” parte de la energía depende del funcional en principio desconocido.^[19]

2.2.2.6. Ecuaciones de Kohn y Sham

Kohn y Sham mostraron que se puede encontrar la densidad electrónica correcta resolviendo un conjunto de ecuaciones de Schrödinger que involucre cada una la función de onda de un electrón:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (2.20)$$

donde el potencial efectivo V_{eff} es:

$$V_{eff}(r) = V_a(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dx' + V_{XC}(r) \quad (2.21)$$

El primer término en (1.21) es el potencial externo, el segundo se denomina *potencial de Hartree* y describe la repulsión de Coulomb entre el electrón considerado en (1.20) y la densidad electrónica total $n(r)$, y el tercero es el potencial de intercambio y correlación el cual está definido como la derivada funcional de la energía E_{XC} :

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (2.22)$$

A las ecuaciones (2.20) y (2.21) se les denomina *ecuaciones de Kohn y Sham* y deben resolverse de forma *autoconsistente*: se propone un potencial de prueba $V_{eff}(r)$, luego se resuelve (2.20) y se encuentran las funciones de onda ψ_i con lo que se obtiene una nueva aproximación a la densidad electrónica $n(r)$, misma que puede utilizarse para generar otro potencial $V_{eff}(r)$ y repetir el proceso hasta que las funciones de onda calculadas en dos pasos sucesivos concuerden con la precisión requerida.^[20]

2.2.2.7. Aproximación de la densidad local

Para poder resolver las ecuaciones de Kohn y Sham (e iniciar el proceso autoconsistente de DFT) es preciso partir de una expresión para el funcional de la energía de intercambio y correlación E_{XC} en principio desconocido. Afortunadamente existe un caso en el que dicho funcional se puede conocer de forma exacta: el de un *gas uniforme de electrones*, en cuyo caso la densidad de electrones $n(r)$ es constante en todos los puntos del espacio.

Se denomina *aproximación de la densidad local* (LDA) a este enfoque cuya idea básica es aproximar en cada punto el potencial de intercambio y correlación V_{XC} con el valor conocido de dicho potencial para un gas uniforme de electrones:

$$V_{XC}(r) \approx V_{XC}^{electrón\ gas}[n(r)] \quad (2.23)$$

Debe tenerse en cuenta que la validez de esta aproximación depende en gran medida de la lentitud con que varíe la densidad electrónica del sistema: para sistemas extendidos como los metales da muy buenos resultados, sin embargo en el caso de sistemas moleculares la LDA suele subestimar la energía de intercambio en $\sim 10\%$, sobreestimar la correlación de los electrones y en consecuencia la fuerza de los enlaces.^[21]

2.2.2.8. Aproximación del gradiente generalizado

También conocida como *GGA*, ha sido introducida con el fin de mejorar la aproximación de la densidad local y obtener funcionales cuya validez pueda, al menos en principio, extenderse a sistemas cuyo potencial difiera notablemente de (2.23). La mejora consiste básicamente en introducir el gradiente de la densidad electrónica como una variable del funcional de intercambio y correlación, lo cual, aunque hace uso de más información física, no siempre mejora al LDA.

Entre los funcionales tipo *GGA* más utilizados se encuentran los desarrollados por John P. Perdew y colaboradores: PW86 (Perdew–Wang, 1986), PW91 (Perdew–Wang, 1991), y *PBE* (Perdew–Burke–Ernzerhof, 1996), los cuales son la evolución de un mismo modelo que, además de seguir incorporando mejoras en la teoría, ha disminuido su complejidad al reducir la cantidad de condiciones que debe cumplir el funcional; en el caso del *PBE* solo se satisfacen las condiciones energéticamente relevantes y sus parámetros son constantes fundamentales.^[22]

En el funcional *PBE* la parte de intercambio se escribe como un escalamiento de su contraparte LDA:

$$\epsilon_C^{PBE} = \epsilon_X^{LDA} + F(x), \quad F(x) = 1 + a - \frac{a}{1+bx^2} \quad (2.24)$$

mientras que la parte de correlación incorpora un término de corrección:

$$\epsilon_C^{PBE} = \epsilon_C^{LDA} + H(t), \quad H(t) = cf_3^3 \ln \left[1 + dt^2 \left(\frac{1+At^2}{1+At^2+A^2t^4} \right) \right], \quad (2.25)$$

con

$$A = d \left[\exp \left(-\frac{\epsilon_C^{LDA}}{cf_3^3} \right) - 1 \right]^{-1}, \quad f_3(\zeta) = \frac{1}{2} [(1+\zeta)^{2/3} + (1-\zeta)^{2/3}] \quad (2.26)$$

y

$$t = \left[2(3\pi^3)^{1/3} f_3 \right]^{-1} x, \quad x = \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}}, \quad \zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta}, \quad \rho = \rho_\alpha + \rho_\beta. \quad (2.27)$$

donde ζ es la polarización de espín, y los parámetros a, b, c, y d no son empíricos, sino que se deducen de ciertas condiciones.^[20] Existen variantes semiempíricas de GGA bastante exitosas con pequeñas moléculas, pero que fallan para electrones deslocalizados y por ende para metales simples.

Los funcionales tipo GGA expanden y suavizan los enlaces, y en general tienden a mejorar las energías totales, energías de atomización, barreras energéticas, y diferencias de energía estructurales.

2.2.2.9. Limitaciones del DFT

Lo principal es tener en cuenta que los cálculos realizados con *DFT* no son soluciones exactas de la ecuación de Schrödinger, esto porque se desconoce la forma exacta del funcional predicho en los teoremas de Hohenberg y Kohn. Además de esto hay una serie de limitaciones a tomar en cuenta^[23]:

- Los cálculos de *DFT* son poco precisos en el caso de estados electrónicos excitados, esto porque los teoremas de Hohenberg–Kohn son válidos solamente para el estado base.
- Las bandas prohibidas en materiales semiconductores y aislantes son subestimadas por el método *DFT*.

- Las débiles atracciones de Van der Waals entre átomos y moléculas no se calculan correctamente.
- El potencial de intercambio y correlación es inherentemente local, por lo que los métodos de *DFT* son inadecuados para describir sistemas de transferencia de carga, en los que un electrón es transferido una distancia grande.
- Usualmente las energías relativas de estados con diferente multiplicidad de espín son descritas pobremente.^[23]

Posiblemente la principal limitación de *DFT* es la cantidad de recursos computacionales que demanda, los cuales, aunque definitivamente menores que los requeridos por métodos *ab initio* y bastante manejables para sistemas compuestos por hasta cientos de átomos, son excesivos para trabajar algún sistema macroscópico.

2.3. Bases de orbitales

Hay dos tipos de funciones base (también llamados orbitales atómicos, AO) comúnmente usados en cálculos de estructura electrónica: Orbitales Tipo Slater (STO) y Orbitales Tipo Gaussianos (GTO). Los STOs tienen la forma funcional:

$$\chi_{\xi,n,l,m} = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\xi r} \quad (2.28)$$

Donde N es la constante de normalización y $Y_{l,m}$ son las conocidas funciones armónicas.^[19]

2.3.1. Orbitales tipo Slater

Este tipo de orbitales son la mejor opción para construir bases *eficientes* ya que se requieren relativamente pocos de ellos para representar adecuadamente una determinada función. Además convergen rápidamente debido a su dependencia exponencial, y solo sus combinaciones lineales tienen nodos radiales. El problema con ellos es que son difíciles de evaluar y computacionalmente demandantes, por lo que no se usan en cálculos demasiado grandes. Su expresión analítica es:

$$X_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = NY_{lm}(\theta, \phi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (2.29)$$

donde Y_{lm} son los armónicos esféricos, (n, l, m) son números cuánticos, ζ es una constante relacionada con la carga efectiva de los núcleos, y N es un factor de normalización.

2.3.2. Orbitales Gaussianos

Se trata de orbitales no tan buenos como los anteriores porque su dependencia r^2 genera problemas cerca del núcleo, así como también decaen muy rápidamente lejos de este. Es necesario usar aproximadamente 3 veces más orbitales Gaussianos que orbitales tipo Slater para igualar la precisión. No obstante a todo, los orbitales Gaussianos centrados en el núcleo se usan mucho porque es “barato” trabajar con ellos. Pueden expresarse de dos formas equivalentes:

$$X_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = NY_{lm}(\theta, \phi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2}$$

$$X_{\zeta, l_x, l_y, l_z}(r, \theta, \phi) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2} \quad (2.30)$$

donde N es un factor de normalización, y la suma $(l_x + l_y + l_z)$ determina el tipo de orbital. La cantidad de orbitales Gaussianos necesarios para describir un sistema aumenta linealmente con el tamaño.^{[19], [23]}

2.3.3. Ondas Planas

Otras bases consisten en *ondas planas*, que a diferencia de los orbitales anteriores, son funciones de “rango infinito” que pueden describir a todo el sistema, sin la necesidad de usar muchos orbitales – que son funciones localizadas. En tres dimensiones las ondas planas se representan como:

$$X_k(r) = e^{ikx}, \quad (2.31)$$

donde el vector de onda \mathbf{k} desempeña el mismo papel que la ζ de los orbitales Gaussianos y está relacionada con las soluciones a la ecuación de Schrödinger para electrones libres:

$$\phi(r) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

$$\phi(r) = A \cos kx + B \sin kx \quad (2.32)$$

$$E = \frac{1}{2}k^2. \quad (2.32)$$

La idea de usar ondas planas para construir bases se originó del hecho de que los electrones de valencia en los metales se comportan prácticamente como electrones libres, cuyas soluciones son precisamente las ondas planas. Aunque se pueden usar ondas planas para describir sistemas localizados en el enfoque que se denomina *súper celda*, lo mejor para describir este tipo de sistemas son los orbitales Gaussianos; la utilidad de las ondas planas radica en su capacidad de describir sistemas grandes y periódicos, ya que el tamaño de la base necesaria es independiente del tamaño del sistema y solamente depende del tamaño de la celda periódica.^[19]

2.3.4. Tamaño de las bases

Luego de elegir el tipo de funciones que compondrán la base y la ubicación de los núcleos, es importante definir el tamaño que tendrá la misma. Dependiendo de la cantidad de funciones que tenga una base, y de la forma en que esta represente al sistema en cuestión, existen varias formas de clasificar las bases.

Un *conjunto base mínimo* solo tiene las funciones indispensables para representar a los electrones de los átomos neutros: para los elementos de la primera fila, por ejemplo, una base de este tipo contiene dos funciones *s* ($1s$ y $2s$), y tres funciones *p* ($2p_x, 2p_y, 2p_z$); se trata de la representación más rudimentaria que puede tener un sistema.

Si se duplica el conjunto base mínimo se obtiene lo que se denomina base *doble zeta* (*DZ*), lo que incrementa la calidad de la representación al permitir enlaces diferentes en direcciones distintas. Dado que usualmente solo es de interés el comportamiento de los orbitales de valencia, con el fin reducir el esfuerzo computacional a veces solo se duplican estos últimos en lo que se denomina base *doble zeta de valencia* (*VDZ*); en ocasiones se usa indistintamente el acrónimo *DZ* para referirse al caso *VDZ*. Análogamente puede hablarse de bases triples (*TZ*), cuádruples (*QZ*), etc.

Muchas veces se añaden a la base funciones con momento angular mayor al requerido las cuales se denominan *funciones de polarización*. Estas funciones adicionales no representan a ningún electrón pero permiten enriquecer la representación del sistema en cuestión al almacenar información sobre su polarización. De esta manera es posible tener, por ejemplo, una base *doble zeta con polarización* (*DZP*), o una base *triple zeta con doble polarización* (*TZ2P*).^[19]

2.4. Pseudopotenciales

Los electrones contenidos en los elementos químicos pueden dividirse en electrones de *coraza* y electrones de *valencia*, siendo comúnmente estos últimos los únicos que juegan un papel importante en las reacciones químicas.

Existen dos problemas al trabajar con elementos de la parte inferior de la tabla periódica: la representación de los electrones de coraza, aunque necesaria para describir adecuadamente a los electrones de valencia, es costosa computacionalmente porque se necesitan muchas funciones base, y la existencia de efectos relativistas que es preciso tomar en cuenta. Una solución a estos problemas puede conseguirse modelando los electrones de coraza por medio de una función que haga las veces de potencial efectivo, de forma que solo sea necesario representar explícitamente a los electrones de valencia.

Un *pseudopotencial* es precisamente la función que modela a los electrones de coraza, y su uso permite obtener resultados razonablemente exactos sin tanto esfuerzo computacional así como incorporar parte de los efectos relativistas (especialmente los escalares). El tipo de funciones con que se construye suele coincidir con las funciones usadas de base.

El diseño de un pseudopotencial involucra los siguientes cuatro pasos:

- 1 - Generar una función de onda atómica de buena calidad que describa a todos los electrones.
- 2 - Reemplazar los orbitales de valencia por un conjunto de *pseudo-orbitales* sin nodos. Los orbitales de valencia tienen nodos radiales para hacerlos ortogonales a los orbitales del carozo.
- 3 - Reemplazar los electrones de coraza por un potencial parametrizado expandiendo en un conjunto adecuado de funciones analíticas de la distancia núcleo-electrón. Este potencial puede incluir relatividad y ser distinto para cada momento angular.
- 4 - Ajustar los parámetros del potencial de modo que al resolver la ecuación de Schrödinger con el mismo se obtengan pseudo-orbitales que coincidan con los orbitales de valencia del caso con todos los electrones.

Dado que las funciones Gaussianas son continuas, no hay una distancia fija para caracterizar la extensión del pseudopotencial, por lo que la calidad de este último está determinada por el

número de electrones representados por el mismo. En el caso de ondas planas, los pseudopotenciales son caracterizados típicamente por un “radio de coraza” r_c , por lo que en el contexto de ondas planas los pseudopotenciales tienen un sentido físico finito.

A distancias menores de r_c el potencial es descrito por una función analítica adecuada, misma que debe coincidir en r_c (así como sus dos primeras derivadas) con la pseudo función de onda. A los pseudopotenciales con r_c pequeño (grande) se les denomina *duros* (*suaves*), un pseudopotencial con r_c demasiado grande deteriorará la calidad de los resultados y lo hará menos “transferible”.

Los pseudopotenciales que *preservan la norma* son aquellos que además de las condiciones de continuidad en r_c requieren que la integral del cuadrado de la pseudo función de onda de 0 a r_c coincida con aquella de la función de onda de referencia, esto es, que se conserve la norma de la función de onda. Si se ignora este último requisito se obtienen pseudopotenciales *ultrasuaves*, con lo que se reduce el número de ondas planas necesarias para expandir los orbitales de valencia.

A una fracción del costo de hacer un cálculo explícito con todos los electrones, el enfoque de los pseudopotenciales permite obtener resultados razonablemente exactos, si bien en el caso de los efectos relativistas no hay muchos resultados con qué comparar, el ajuste a datos experimentales observado justifica el uso de pseudopotenciales.

Entre las limitaciones que tienen los pseudopotenciales se encuentra su incapacidad para describir propiedades moleculares que dependen directamente de los electrones de coraza (como en la espectroscopía fotoelectrónica con rayos X), o la densidad electrónica cerca de los núcleos.

Una idea relacionada con los pseudopotenciales es la *aproximación del núcleo congelado*, en la cual se consideran explícitamente los electrones de coraza, pero sus orbitales están fijos en sus valores atómicos y son representados por una expansión fija en una base adecuada. Este enfoque preserva completa la interacción electrón–electrón pero ignora el cambio en los orbitales del coraza debido al entorno molecular.^[19]

2.3. Cúmulos de oro

Los cúmulos de oro son probablemente los sistemas más extensamente estudiados por sus fuertes efectos relativistas y la hibridación $s - d$ significativa lo cual conduce a estructuras y propiedades atípicas.^[24-26]

Se han dedicado una gran cantidad de estudios para una comprensión más profunda de las estructuras en los cúmulos de oro seleccionados por tamaño y su evolución de tamaño. Este conocimiento es crítico para la determinación precisa de sus propiedades electrónicas y ópticas, así como de la relación estructura-actividad catalítica. En resumen, en la última década se han resuelto muchos problemas estructurales de los pequeños cúmulos de oro. El estudio de la transición de estructuras bidimensionales a tridimensionales para cúmulos de oro tiene una larga historia y ha sido llevado a cabo por diferentes metodologías.^[27-33] Hasta la fecha, se reconoce que la transición $2D \rightarrow 3D$ para Au_N ocurre en $N = 12, 11,$ y 8 para los cúmulos aniónicos,^[34-37] neutros^[38,39] y catiónicos,^[40] respectivamente. Los cúmulos más pequeños con las estructuras de jaula o de tipo cáscara también dependen de la carga. Han sido reportados para aniones ($N = 16, 17, 18$), neutros ($N = 17, 18$) y cationes ($N = 18, 19$).^[41]

La determinación estructural del cúmulo Au_{20} ^[42] es un hito que desencadenó muchos otros estudios de cúmulos de oro medianos. Es una pirámide tetraédrica altamente simétrica con una gran brecha entre el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) y el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO). Además, tiene un espectro infrarrojo de pico único.^[43] Es muy estable para los sistemas aniónicos y neutros, mientras que para el catión se informa una mezcla de dos isómeros. La siguiente transición estructural para los grupos de oro aniónicos y neutros ocurre en $N = 24$, un tamaño para el que se han propuesto estructuras de caja hueca. Algunos de ellos se pueden considerar como nanotubos. Otro tamaño que ha atraído algo de atención es el Au_{28} desde el pionero estudio de Garzón et al. propuso que se tratara de un cúmulo quiral y desordenado. Estudios teóricos más recientes afirman que Au_{27} y Au_{28} tienen motivos tubulares para los sistemas neutros, mientras que para los aniones, las estructuras núcleo-capa se adaptaron mejor a los datos experimentales así como para Au_{30} .^[44] Hasta donde sabemos, no hay estudios teóricos de los clústeres Au_{29} .

Como se mencionó anteriormente, los cúmulos de oro exhiben geometrías muy inusuales, lo que hace necesario realizar una buena búsqueda del mínimo global (GM) de la superficie de energía potencial para encontrar las estructuras correctas. Hace aproximadamente dos décadas, se comenzaron a desarrollar técnicas de búsqueda global de energías mínimas en una superficie de potencial (PES), éstos se llevaron a cabo utilizando potenciales semiempíricos.^[45-49]

Desafortunadamente, a pesar del hecho de que esos métodos hicieron un progreso importante, los potenciales semiempíricos son incapaces de reproducir la complejidad de la estructura electrónica en oro puro y pueden inducir a error la búsqueda de los isómeros más estables incluso cuando los isómeros de energía más bajos se refinaron utilizando métodos ab initio.^[45] Sin embargo, debemos señalar que recientemente se han realizado importantes esfuerzos para mejorar la parametrización dentro del funcional de densidad de unión ajustada, por ejemplo.^[46] Por esa razón, la búsqueda de GM comenzó a llevarse a cabo a través de códigos de búsqueda global tipo: Algoritmos Genéticos los cuales están ya directamente acoplados a los cálculos de la teoría de la función de densidad (DFT), utilizando métodos como salto de cuencas o algoritmos genéticos. Las ideas principales y estudios de casos, fueron hechas por Heiles y Johnston.^[50]

El desarrollo más reciente de estos métodos corresponde a el método de búsqueda global que utiliza un Algoritmo Genético ligado a un método inicialmente desarrollado por el grupo de Birmingham (BPGA) (Johnston et al.,^[52]) que comparte varias características con el método utilizado en este trabajo de tesis. Sin embargo, el código fue completamente rediseñado en mi grupo de investigación para hacerlo más eficiente y flexible, así como para facilitar el análisis de salida. Por lo tanto, comenzamos con una descripción detallada del algoritmo genético empleado en la siguiente sección. Cabe mencionar que nuestro método no es único y que, en la literatura hay varios algoritmos genéticos implementados y aplicados al problema de la optimización de la geometría de una amplia gama de especies químicas.^[51]

Nuestro método llamando MEGA^[53] ha evolucionado por el bien de la eficiencia y exactitud. Algunas ideas principales fueron tomadas de diferentes fuentes. Sin embargo, otras características son el resultado de nuestro esfuerzo por mejorarlo. Por lo tanto, decidimos llamarlo Mexican Enhanced Genetic Algorithm (MEGA). En el desarrollo de MEGA, muchas pruebas se llevaron a cabo, en el que se informaron las estructuras más estables en la literatura para los cúmulos Au_N ($N \leq 20$). Se obtuvieron demostrando la adecuación de la metodología descrita en la próxima sección.

El código MEGA comparte las funcionalidades principales con el de el BPGA47^[52] en el sentido de que ambos (escritos en Python), son capaces de llevar a cabo relajaciones paralelas e independientes sincronizado con una base de datos o grupo global, que contiene la energía y las posiciones atómicas de la corriente más estable para cúmulos con una composición dada y es el objeto central de estas implementaciones. El tamaño del grupo se establece al principio, y se

mantiene fijo durante todo el proceso. En la metodología de esta tesis se detallará el proceso que sigue el algoritmo genético MEGA.

En este trabajo, informamos varios isómeros de energía más bajos de oro, concentrándonos en una región que no está suficientemente explorada (27 – 30 átomos), donde solo los datos teóricos experimentales de Shao et al.³² están disponibles. Las nuevas geometrías informadas aquí se basan en el hecho de que la búsqueda GA se realiza en la superficie de energía potencial en el nivel DFT.

De nuestros resultados, lo primero a destacar es que para estos cúmulos de tamaño intermedio la elección de funcional (PBE / TPSS) conduce a resultados bastante diferentes, con algunos identificables tendencias. En más de la mitad de los casos estudiados aquí, las mismas estructuras se encontraron como los isómeros de energía más bajos con ambos funcionales. Sin embargo, discrepancias importantes fueron observadas en la clasificación de energía y las diferencias de energía de las geometrías obtenidas. Sin embargo, se observa una evolución de tamaño.

Para los aniones, podemos decir que los clústeres Au_{27} y Au_{28} tienen la tendencia a formar nanotubos, mientras que esa geometría cambia en estructuras tipo jaula para Au_{29}^- y Au_{30}^- con una o dos átomos centrales altamente coordinados. Por el contrario, para neutrales, la tendencia observada es hacia un fragmento FCC para Au_{27} y Au_{28} y una estructura estrechamente relacionada para Au_{29} , mientras que se obtuvo la transición a una jaula SAC para Au_{30} .^[53]

Capítulo 3

3.1 METODOLOGÍA

El estudio teórico realizado en esta tesis se hizo utilizando la teoría de los funcionales de la densidad (DFT), junto con la técnica de algoritmos genéticos (MEGA), la cual, se detallará a continuación.

3.1.1. Algoritmo genético (MEGA)

Inicialmente se trabajaba con un código llamado BPGA del investigador Roy Johnston y su grupo de trabajo. Posteriormente en nuestro grupo se desarrollaron varias mejoras y cambios en el código original que dieron origen a MEGA, el cual será explicado a continuación. El diagrama de flujo de la figura muestra el funcionamiento del código.

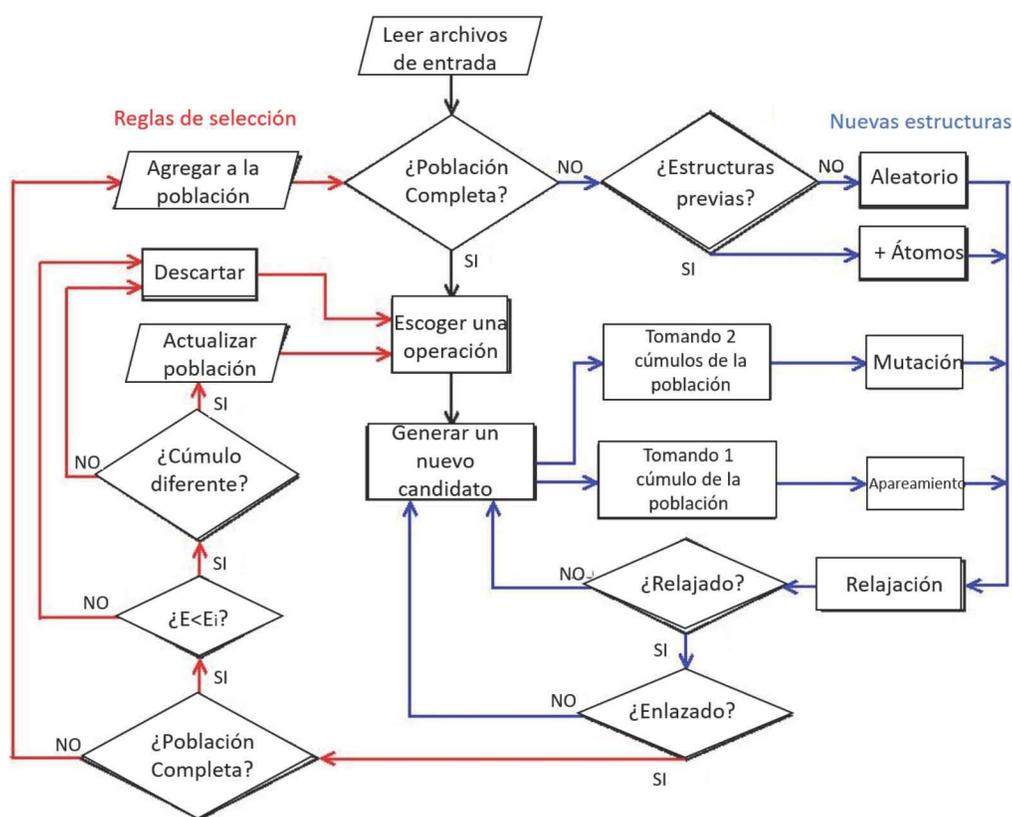


Figura 3.1. Diagrama del algoritmo genético el cual muestra la sección que genera nuevas estructuras (azul) y las reglas de selección para estas nuevas estructuras relajadas (rojo).

En el diagrama de flujo se muestra que el código está formado por 2 partes, la primera es la parte con flechas azules que es la sección del código encargada de generar nuevos cúmulos, mientras la sección con flechas rojas es la parte donde se encuentran las reglas de selección para saber si el nuevo cúmulo minimizado formará parte de la población.

3.1.2. Generación de estructuras

Primero prestaremos atención en la sección azul, si el reservorio donde se colocan los cúmulos es nuevo o aún no está lleno, existen 2 formas de generar nuevos cúmulos. La primer forma de obtener cúmulos es colocando átomos de manera aleatoria dentro de una esfera de radio $R = 2N^{1/3}r_a$ con N el número de átomos y r_a el radio atómico, de esta manera se obtendrá un factor de empaquetamiento de $1/8$, lo cual permitirá a los cúmulos iniciales explorar la sabana de potencial de energía durante el proceso de minimización.

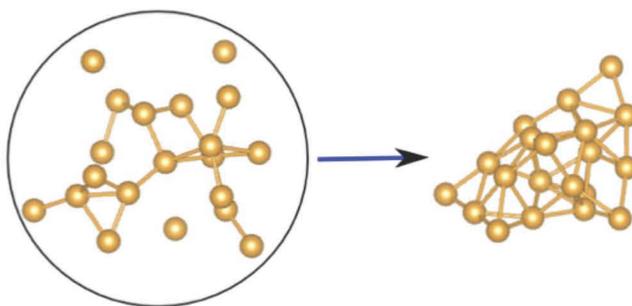


Figura 3.2. Representación de la generación de nuevas estructuras al azar dentro de una esfera de un radio $R = 2N^{1/3}r_a$ (izquierda) y tras la minimización (derecha).

La segunda forma es dando al programa estructuras previas de cúmulos de menor tamaño. El código adhiere átomos en posiciones al azar respetando la regla de que el cúmulo no sobrepase en tamaño al radio de la esfera arriba mencionada. En ambos casos después de la generación del nuevo cúmulo se procede a minimizarlo y encontrar su energía con el paquete DFT llamado VASP.

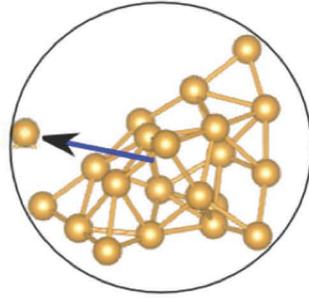


Figura 3.3. Generación de una nueva estructura a partir de una de menor tamaño por medio de la adición al azar de un nuevo átomo.

Una vez que el reservorio está lleno de estructuras que se obtuvieron de la forma descrita arriba, el algoritmo genera nuevas estructuras, la manera de obtener las nuevas estructuras estará basado en dos procesos que a continuación se describen:

- I. Apareamiento.- Este proceso se lleva a cabo seleccionando dos estructuras, de éstas se toma una parte de cada una, el número de átomos que se toman de cada estructura estará dado por la siguiente función:

$$f_i = \frac{[1 - \tanh(2\rho_i - 1)]}{2} \quad (3.1)$$

$$\text{Donde } \rho_i = \frac{V_i - V_{\min}}{V_{\max} - V_{\min}} \quad (3.2)$$

De esta forma, el cúmulo con menor energía de los seleccionados contribuirá en mayor medida a la nueva estructura, después de esto se rotarán ambas estructuras por un ángulo aleatorio, y finalmente se colocarán juntas para formar el nuevo cúmulo que será minimizado. El apareamiento es el proceso más importante de los 2 aquí descritos y será utilizado del 80% al 90% de las veces que generemos un nuevo cúmulo.

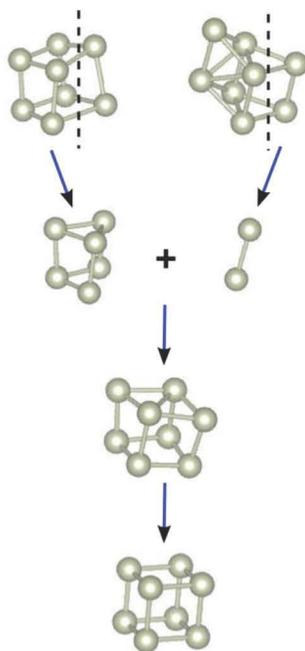


Figura 3.4. Representación del proceso de apareamiento entre 2 cúmulos.

- II. Mutación.- Este proceso solo representa entre el 10% y el 20% de las estructuras generadas, sin embargo da una exploración de puntos lejanos en la sabana de potencial que el proceso de apareamiento no nos permite explorar. Existen muchas formas de realizar un cambio aleatorio a un cúmulo. Entre las empleadas en el código se encuentran “rotar”, donde se toma una parte del cúmulo y se rota por un ángulo al azar, otra es “mover”, donde se toma una parte del cúmulo y se mueve por una cierta distancia que es un submúltiplo del radio atómico, otra mutación que también se emplea es “túnel” donde se mueve un átomo del cúmulo de un extremo de la estructura al otro. Finalmente para cúmulos bimetalicos se emplea la mutación “homótopo” donde se cambia la ubicación de dos átomos de distinta especie. Éstas son solo las mutaciones que existen en el código ya que existen otros grupos que han explorado muchas más.

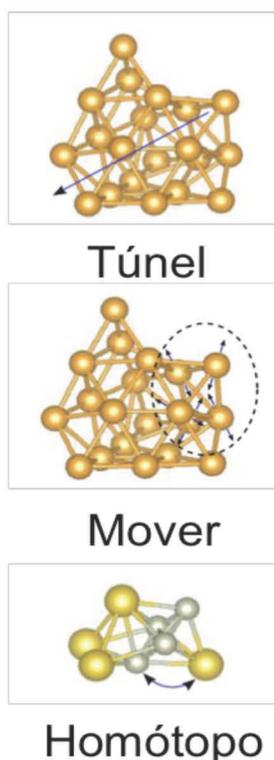


Figura 3.5. Representación de los 3 ejemplos de procesos de mutación.

Finalmente antes de concluir cómo generar estructuras dentro del algoritmo debemos tomar en cuenta un punto que es muy importante y que a veces parece imperceptible, el proceso de minimización con cualquier funcional de DFT será un proceso largo que empleará el 99% del tiempo dentro del diagrama. Por esto, debemos evitar introducir estructuras que no estén bien enlazadas, esta primera cuestión se resuelve con el hecho de introducir el cúmulo en una esfera de un radio no tan grande comparado con el radio atómico, el otro problema que será tratado a continuación es cuando la estructura generada tiene dos átomos muy cercanos con $r < 0.8r_a$. Este problema de traslape puede generar que el proceso de minimización sea muy lento o incluso que el cúmulo no pueda ser minimizado de manera correcta, por lo que hay que evitarlo.

El método que desarrollamos para lograr eliminar el traslape es el siguiente:

1. Se localiza el centro de masa de la estructura.
2. Las coordenadas de los átomos se ordenan de menor a mayor respecto a su distancia al centro de masa.
3. Se calcula la distancia del i –ésimo átomo más cercano al centro de masa con los $j = i - 1$ átomos previos.

4. Si la distancia $d_{ij} = r_i - r_j$ es menor que un cierto umbral el i -ésimo átomo se desplaza radialmente hasta un valor en el que se evite el traslape.
5. Después de realizar el proceso 3 y 4 para los N átomos realizando el chequeo de $N(N - 1)/2$ distancias todos los traslapes habrán sido reparados.

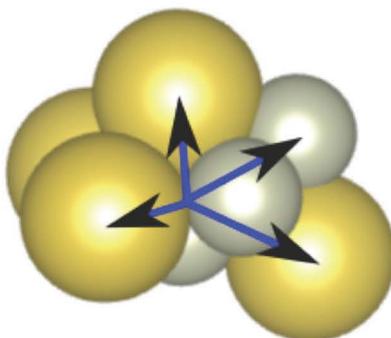


Figura 2.6. Representación de la expansión radial del cúmulo para evitar que exista traslape entre los átomos y esto lleve a procesos de relajación muy lentos.

Tras la generación de los nuevos cúmulos y arreglar los traslapes generados se procede a minimizar la nueva estructura con VASP.

3.1.3. Reglas de selección

Ya que sabemos cómo generar estructuras, nos enfocaremos en la parte con flechas rojas del diagrama. El proceso de selección comienza analizando si la población del reservorio está completa, si ésta no está completa el cúmulo relajado pasa directamente a formar parte del reservorio, en caso contrario pasará al primer criterio de selección. El primer criterio es la energía del cúmulo, si la nueva estructura tiene una energía mayor a la de todos los cúmulos en el reservorio, éste será rechazado y se volverá al punto de generar un nuevo cúmulo, en caso contrario, el nuevo cúmulo pasará al segundo y más importante punto de selección. En este último paso de selección se analiza si tiene una estructura diferente a los que se encuentran en el reservorio. Este análisis podría parecer fácil, sin embargo es bastante complicado ya que existen estructuras ligeramente distorsionadas que son difíciles de discernir. Nuestro criterio para discriminar estructuras diferentes se basa en las distancias entre los átomos. Se toman todas las posibles $N(N - 1)/2$ distancias entre los átomos del nuevo cúmulo, se ordenan de menor a mayor en forma de lista y se compara con la misma lista de los cúmulos del reservorio, si todos los elementos de la lista divergen en menos de 5% con un cúmulo pre-existente se

considera que esta estructura ya está presente en el reservorio por lo que se guarda la estructura que sea más baja en energía de las dos consideradas similares, mientras que la otra se deshecha. Por último, si las listas divergen en más del 5% con todos los cúmulos existentes se considera diferente y esta nueva estructura desplaza la estructura preexistente de más alta energía dentro del reservorio.

Existen diversos grupos que consideran dos cúmulos iguales si su diferencia de energía es menor que un umbral, sin embargo esto no siempre es cierto ya que existen isómeros muy cercanos en energía con geometrías muy distintas. Esto sucede con mayor frecuencia conforme el cúmulo aumenta de tamaño dado que las posibles formas de colocar átomos en el espacio aumenta.

El hecho de emplear como criterio la diferencia geométrica es muy importante ya que ayuda a mantener la diversidad en el reservorio, su importancia radica en 2 puntos principales, el primero es que existen en algunos experimentos no solo se observa el mínimo global si no también algunos isómeros cercanos en energía. El otro punto importante es que si minimizamos los isómeros del reservorio final con otra aproximación aún más refinada puede haber reordenamientos en las energías mínimas de los distintos isómeros dentro del reservorio, pero muy probablemente el mínimo global con esa nueva aproximación se encuentre ya dentro del depósito.

Capítulo 4

4.1 Objetivos

4.1.2. Objetivo General

- Lograr una nano-aleación a partir de dos elementos no magnéticos como lo es el rodio y el silicio.
- Hacer una propuesta a un equipo de trabajo experimental sobre los tamaños composición y geometría en específico de aquellas nano-aleaciones mejores candidatos a nano-magnetos.
- Para lograr los objetivos anteriores es indispensable la exploración de la superficie de energía potencial y finalmente:
- Encontrar las estructuras de mínima energía de los cúmulos de Rh_nSi_m , con $n = 0 - 8$ y $m = 0 - 8$, mediante la técnica de Algoritmos Genéticos- DFT.

4.1.2. Objetivos Particulares

- Conocer la estabilidad de los cúmulos de Rh_nSi_m mediante el cálculo de la energía de enlace y de fragmentación.
- Analizar como afecta la presencia del Silicio en los cúmulos de Rodio.
- Mostrar la eficiencia de los algoritmos genéticos; en particular MEGA.
- Comparar las geometrías y multiplicidades de los cúmulos de Rh_nSi_m con los programas VASP y TURBOMOLE.
- Cotejar un funcional puro (PBE) con uno híbrido (PBE₀) para su uso en cúmulos de Rh.

Capítulo 5

5.1. Estudios previos

A continuación, se mostrará un estudio de cúmulos de Au_mRh_n para ayudar a justificar los resultados obtenidos en esta tesis y mostrar el porqué se debe usar otro programa y un funcional híbrido. En este trabajo, se utilizó el algoritmo Mexican Enhanced Genetic Algorithm (MEGA)^[54] para la búsqueda de los isómeros de menor energía. La minimización estructural se realizó con el paquete VASP,^[56-59] utilizando la aproximación de gradiente generalizada (GGA) con el intercambio y correlación de Perdew-Burke-Erzenhof (PBE)^[60] y pseudopotencial de onda aumentada proyectada (PAW)^[61]. El corte de energía para las ondas planas se ha tomado a 400 eV para una convergencia adecuada. Methfessel-Paxton frotis, con un valor sigma de 0.01 eV, se llevó a cabo para mejorar la convergencia de SCF de los sistemas metálicos^[62]. Se realizó un cálculo de polarización de espín para obtener la multiplicidad del cúmulo, VASP obtiene esta cantidad como resultado de minimizar de forma independiente los orbitales de espín α y β y los llena según su energía ascendente, minimizando la energía total del sistema. La población inicial se genera a través de una optimización de gradiente conjugado (usando VASP) de 10 estructuras generadas aleatoriamente. La búsqueda se considera finalizada cuando los isómeros de menor energía de la agrupación permanecen sin cambios durante al menos 50 pasos.

Dentro de MEGA, la aplicación de operadores de cruce y mutación a una geometría dada y su relajación local es gestionada por subprocesos paralelos independientes con una base de datos global (pool) o conjunto de estructuras. Para el cruce, se toma un par de estructuras del conjunto usando una selección de rueda de ruleta ponderada^[55]. Los descendientes se producen luego a través de un punto de cruce ponderado. Es una variante del método de "corte y empalme" de Deaven y Ho^[63]. Para la mutación, dos átomos de diferentes elementos se intercambian generando un nuevo homótopo. En nuestro caso, el 90% de los nuevos candidatos se obtuvieron por cruce, mientras que el 10% se generó aplicando el operador de mutación "homótopo" a una estructura del conjunto. Una característica clave de MEGA es la capacidad de mantener la diversidad en el grupo^[54]. Esto se logra a través de un procedimiento de dos pasos. Primero, se comparan las listas ordenadas de distancias interatómicas y, en el caso de que todas las distancias difieran en menos del 5%, se realiza una comparación directa de las geometrías estableciendo el centro de masa de ambos grupos en el origen. y medir las

distancias entre los átomos de los diferentes grupos mientras una estructura se gira sucesivamente. MEGA se ejecutó varias veces. Cuando dicha metodología (utilizando PBE) se aplicó en grupos de rodio puro con 4 a 12 átomos, a veces el isómero de menor energía en el grupo no coincide con el mínimo global informado en estudios combinados previos de teoría y experimentación^[64,65] hecho con PBE0 y B3LYP respectivamente. Este hecho demuestra que el uso de funcionales híbridos (como PBE0) es necesario para obtener los isómeros correctos de menor energía.

No obstante, hemos encontrado que el grupo, conjunto o pool final contiene el mínimo verdadero^[66] en todos los casos, pero no necesariamente como isómero de menor energía. Este comportamiento se muestra en la Fig. 4.1 para el caso Rh_8 , comparando los resultados obtenidos con PBE y el híbrido PBE0. En otros estudios previos, se encontró que en cúmulos de Rh_2Si_n también se usan Funcionales híbridos para el análisis de estos cúmulos.^[67]

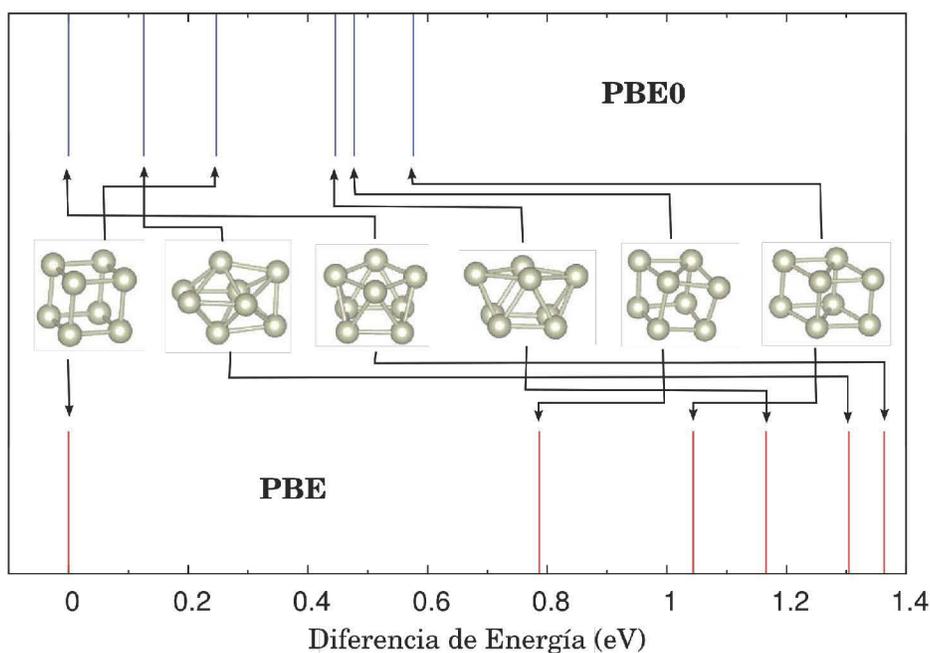


Figura 5.1. Comportamiento de los isómeros de Rh_8 .

Este resultado llevó a una minimización posterior utilizando el paquete Turbomole^[68] con la función híbrida PBE0^[69] de todos los isómeros presentes en nuestro conjunto final. Estos cálculos se realizaron utilizando un conjunto de bases def2-TZVP^[70] y estudiando cada composición posible y luego para cada una se estudiaron cuatro multiplicidades de los isómeros vecinos alrededor del estado fundamental en cada caso. Finalmente, para confirmar que las estructuras son mínimos locales, calculamos los modos normales de vibración. Posteriormente

se calculó la densidad de carga utilizando la aproximación orbital del enlace natural ^[55]. Hemos calculado ciertos valores energéticos que ayudan a comprender la estabilidad de los grupos. La energía de enlace por átomo se obtiene como:

$$E_b/\text{átomo} = [mE(\text{Au}) + nE(\text{Rh})] - E(\text{Au}_m\text{Rh}_n) / (n + m) \quad (5.1)$$

También hemos utilizado el término conocido como energía de exceso (ΔE) para determinar la estabilidad de los grupos bimetálicos con respecto a los grupos de oro puro y rodio. Esta cantidad se define como:

$$\Delta E = E(\text{Au}_m\text{Rh}_n) - [(m/N)E(\text{Au}_N) + (n/N)E(\text{Rh}_N)] \quad (5.2)$$

donde $N = n + m$. El significado físico de este valor es fácil de entender, es la energía del grupo mixto con respecto a los grupos puros del mismo tamaño, un valor negativo de ΔE implica una mezcla favorable energéticamente ^[71,72].

Capítulo 6

6. Resultados y análisis

Primero analizaremos los cúmulos de Rh_nSi_m calculados mediante el programa VASP, con la técnica de algoritmos genéticos (MEGA). Se usó un funcional puro Perdew-Burke-Erzenhof (PBE) para el cálculo de las energías. El programa VASP te proporciona la energía de enlace del cúmulo, pero hay que hacer una ligera corrección, así como calcular la energía de enlace por átomo. La ecuación que se usó fue la siguiente:

$$Eb_{Rh_nSi_m} = \left[\frac{n(E_{Rh}) + m(E_{Si}) - E_{Rh_nSi_m}}{n+m} \right] \quad (6.1)$$

6.1. VASP

6.1.1. Sistema de 2 átomos

Para el sistema de 2 átomos se obtuvo que la energía de enlace por átomo va aumentando conforme aumenta la presencia de los átomos de rodio. La multiplicidad de los cúmulos es relativamente baja y en este caso llama la atención que la multiplicidad del cúmulo de Si_2 sea mayor que la de los otros cúmulos, puesto que el rodio al tener más electrones libres en su capa de valencia, esto implicaría una multiplicidad mayor en los cúmulos con mayor concentración de rodio. Con respecto a la búsqueda global, nuestro programa MEGA el número de generación del conjunto final de resultados (pool) de salida fue de 1, ya que solo existe una sola forma de acomodar dos átomos, la cual es la que se muestra en estos cúmulos.

Tabla 6.1.1. Sistema de 2 átomos: Cúmulo en cuestión, energía de enlace (eV), generación en el pool de MEGA y concentración con respecto a la cantidad de átomos de rodio.

<i>Combinaciones</i>	<i>Eb (eV)</i>	$\mu = 2s + 1$	<i># Generación</i>	<i>Concentración %</i>
Rh_2	4.27	1.00	1.00	100.00
$RhSi$	3.90	2.00	1.00	50.00
Si_2	3.36	3.00	1.00	0.00

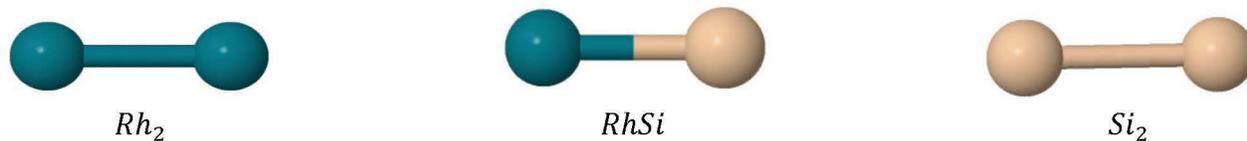


Figura 6.1.1. Geometrías de mínima energía para los dimeros y sus posibles concentraciones.

6.1.2. Sistema de 3 átomos

En el sistema de 3 átomos se obtuvieron energías de enlace por átomo mayores a la de los cúmulos de 2 átomos. La multiplicidad de los cúmulos aumentó en mayor medida en el cúmulo con 100% de concentración de rodio lo cual es esperado por lo mencionado anteriormente. Las estructuras fueron planas y con forma triangular. Pero es de notar, una aleación Rh-Si sin importar la concentración ya tiene un momento magnético distinto de cero. El número de generación en el conjunto de datos de salida de MEGA (pool) ocurrió de manera muy variada en los cúmulos con menor concentración de rodio, el cual creció demasiado con respecto a los otros del mismo tamaño.

Tabla 6.1.2. Sistema de 3 átomos: Cúmulo en cuestión, energía de enlace (eV), generación en el pool de MEGA y concentración con respecto a la cantidad de átomos de rodio.

<i>Combinaciones</i>	<i>E_b (eV)</i>	$\mu = 2s + 1$	<i># Generación</i>	<i>Concentración %</i>
Rh_3	5.39	6.00	3.00	100.00
Rh_2Si	5.49	3.00	8.00	66.67
$RhSi_2$	5.20	2.00	21.00	33.34
Si_3	4.26	3.00	35.00	0.00

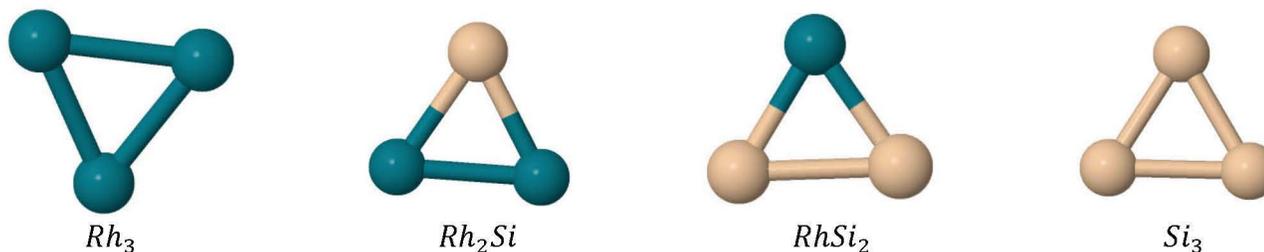


Figura 6.1.2. Geometrías de mínima energía para los trimeros y sus posibles concentraciones.

6.1.3. Sistema de 4 átomos

Lo primero que resalta en estas estructuras es que hay una mezcla entre cúmulos en dos dimensiones y cúmulos en tres dimensiones, así como un aumento en el número de generación del pool de datos lo cual es de esperarse, puesto que al aumentar el número de átomos el número de posiciones en las que pueden estar los átomos aumenta, lo cual implica que se necesite mas generaciones hasta llegar a una mejor estructura. La multiplicidad siguió una tendencia similar a la de los cúmulos de 3 átomos, en la cual el cúmulo con 100% de átomos de rodio tiene la mayor multiplicidad. La energía de enlace tiene pequeñas oscilaciones con la concentración de silicio. Este comportamiento es típico en materiales en escala sub-nanométrica y nanométrica y es conocida como zona crítica o no escalable.

Tabla 6.1.3. Sistema de 4 átomos: Cúmulo en cuestión, energía de enlace (eV), generación en el pool de MEGA y concentración con respecto a la cantidad de átomos de rodio.

<i>Combinaciones</i>	<i>E_b (eV)</i>	$\mu = 2s + 1$	<i># Generación</i>	<i>Concentración %</i>
<i>Rh₄</i>	5.81	7.00	59.00	100.00
<i>Rh₃Si</i>	5.95	2.00	76.00	75.00
<i>Rh₂Si₂</i>	6.13	1.00	47.00	50.00
<i>RhSi₃</i>	5.39	2.00	9.00	25.00
<i>Si₄</i>	4.79	1.00	66.00	0.00

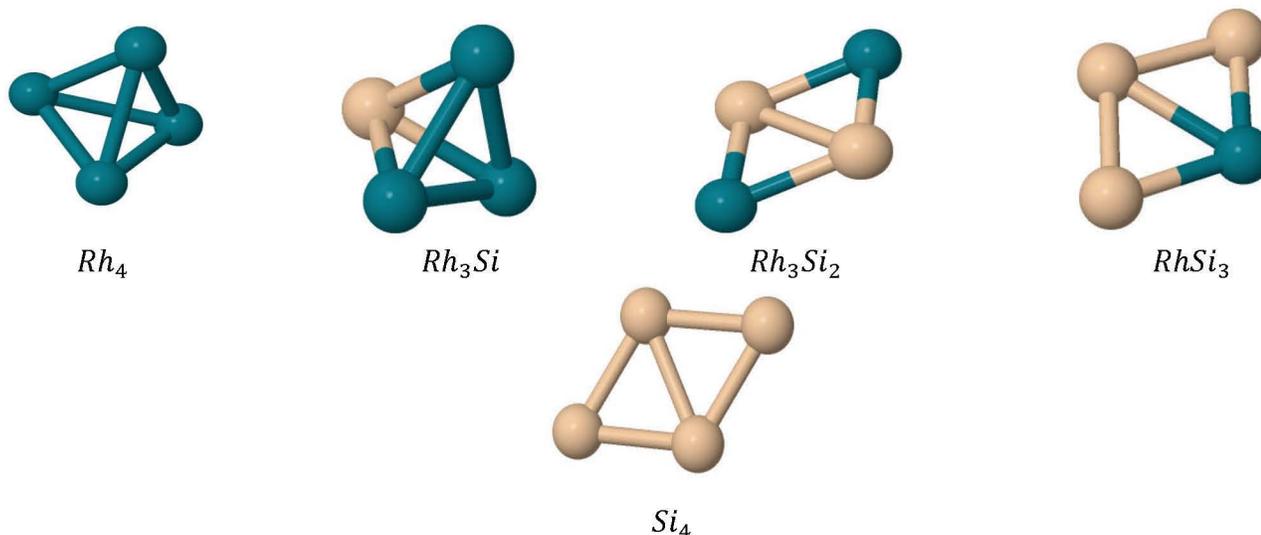


Figura 6.1.3. Geometrías de mínima energía para los tetrámeros y sus posibles concentraciones.

6.1.4. Sistema de 5 átomos

En este caso, desaparecen las estructuras en dos dimensiones y se forman estructuras compactas romboédricas. Los dos cúmulos con mayor concentración de rodio tienen una geometría similar (pirámide de base cuadrada), así como los demás cúmulos que también tienen una geometría similar entre sí (bipirámide triangular). La multiplicidad comenzó a crecer en el segundo cúmulo con más rodio, lo cual indica que la presencia de muchos rodios comienza a incrementar la multiplicidad del cúmulo aun estando unido con un átomo de silicio. Por otro lado, la energía de enlace sigue a la alza conforme más átomos se van añadiendo con respecto al caso anterior.

Tabla 6.4. Sistema de 5 átomos: Cúmulo en cuestión, energía de enlace (eV), generación en el pool de MEGA y concentración con respecto a la cantidad de átomos de rodio.

<i>Combinaciones</i>	<i>E_b (eV)</i>	$\mu = 2s + 1$	<i># Generación</i>	<i>Concentración %</i>
<i>Rh₅</i>	6.10	6.00	41.00	100.00
<i>Rh₄Si</i>	6.19	5.00	44.00	80.00
<i>Rh₃Si₂</i>	6.37	2.00	30.00	60.00
<i>Rh₂Si₃</i>	6.12	1.00	17.00	40.00
<i>RhSi₄</i>	5.48	2.00	47.00	20.00
<i>Si₅</i>	4.92	3.00	61.00	0.00

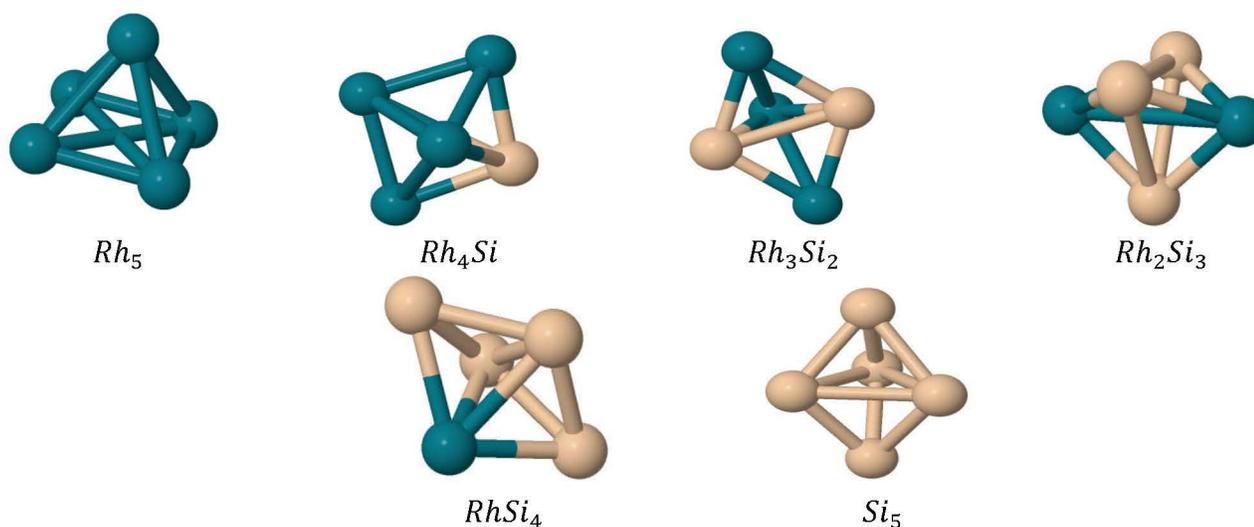


Figura 6.1.4. Geometrías de mínima energía para los cúmulos de 5 átomos y todas las posibles concentraciones.

6.1.5. Sistema de 6 átomos

Lo primero que resalta en los cúmulos de seis átomos es la multiplicidad del cúmulo con 100% de rodio, la cual es demasiado baja considerando la tendencia que se venía encontrando en los tamaños anteriores. Esto nos hace pensar que el programa VASP puede llegar a ser deficiente al estimar la multiplicidad de un cúmulo, sobretodo para aquellos cúmulos en los cuales las multiplicidades sean altas como en el caso de los de rodio. Por lo tanto, se realiza un segundo análisis por medio de un funcional híbrido (PBE₀) y el programa Turbomole. En la segunda parte de los resultados se corrigen todos estos datos. Mientras tanto nuestro análisis encontramos para este tamaño que las geometrías obtenidas comienzan a ser mas distintas entre sí y comienza haber una distorsión en la geometría por la presencia de los átomos de silicio.

Tabla 6.1.5. Sistema de 6 átomos: Cúmulo en cuestión, energía de enlace (eV), generación en el pool de MEGA y concentración con respecto a la cantidad de átomos de rodio.

<i>Combinaciones</i>	<i>E_b (eV)</i>	$\mu = 2s + 1$	<i># Generación</i>	<i>Concentración %</i>
<i>Rh₆</i>	6.23	3.00	74.00	100.00
<i>Rh₅Si</i>	6.38	8.00	40.00	83.34
<i>Rh₄Si₂</i>	6.52	5.00	46.00	66.65
<i>Rh₃Si₃</i>	6.47	2.00	51.00.	50.00
<i>Rh₂Si₄</i>	6.02	3.00	20.00	33.34
<i>RhSi₅</i>	5.60	2.00	70.00	16.67
<i>Si₆</i>	5.98	1.00	23.00	0.00

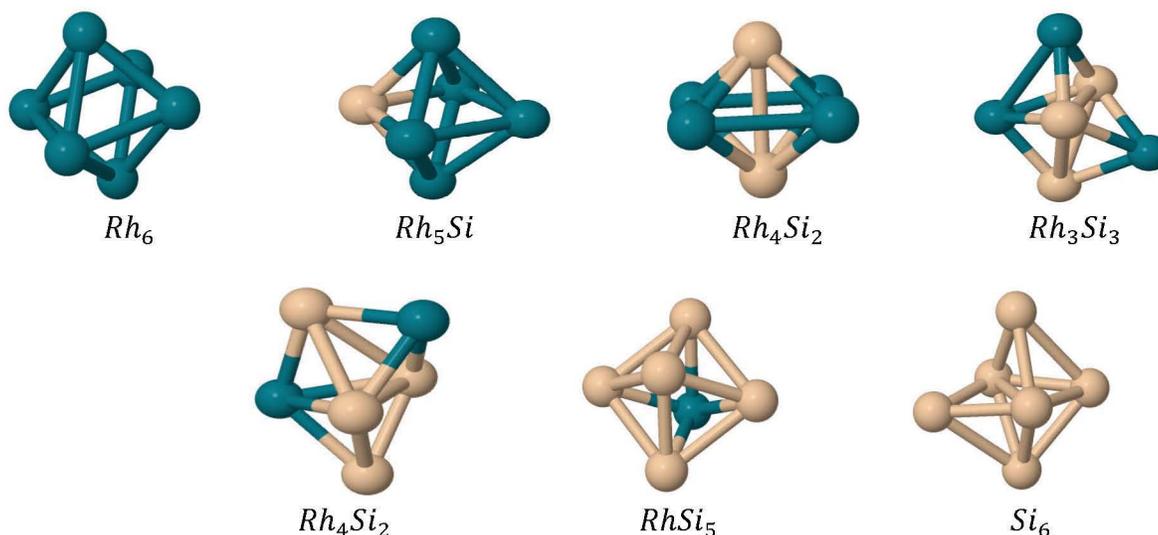


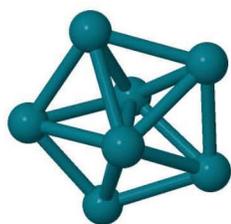
Figura 6.1.5. Geometrías de mínima energía para los cúmulos de 6 átomos y todas las posibles concentraciones.

6.1.6. Sistema de 7 átomos

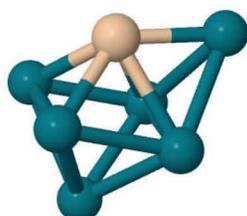
Desde los cúmulos de 6 átomos comienza haber un crecimiento mas constante y sin tantos cambios en la energía de enlace. En este caso la multiplicidad aumento de una forma importante en el cumulo con 100% de rodio, pasó de 3 a 14, lo cual sigue nos sigue llevando a pensar que el programa no es muy eficiente al estimar las multiplicidades. También comienza a verse que la presencia de los átomos de silicio hace que la multiplicidad se mantenga baja, en especial con los cúmulos en las que las concentraciones de rodio y silicio son similares. Además, se puede notar como algunas de las estructuras con mayor concentración de rodio tienen geometrías muy distorsionadas y que al ir aumentando la presencia de silicio esas geometrías van siendo mas regulares y forman estructuras parecidas entre sí (bipirámide pentagonal). Por ultimo, notamos como el rodio se distribuye homogéneamente conforme aumenta su concentración y no se agrupa.

Tabla 6.1.6. Sistema de 7 átomos: Cúmulo en cuestión, energía de enlace (eV), generación en el pool de MEGA y concentración con respecto a la cantidad de átomos de rodio.

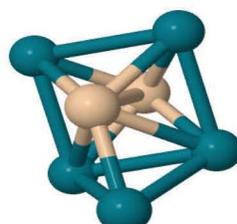
<i>Combinaciones</i>	<i>E_b (eV)</i>	$\mu = 2s + 1$	<i># Generación</i>	<i>Concentración %</i>
<i>Rh₇</i>	6.40	14.00	42.00	100.00
<i>Rh₆Si</i>	6.51	9.00	48.00	85.71
<i>Rh₅Si₂</i>	6.60	6.00	36.00	71.43
<i>Rh₄Si₃</i>	6.71	1.00	69.00	57.14
<i>Rh₃Si₄</i>	6.46	2.00	61.00	42.86
<i>Rh₂Si₅</i>	6.05	1.00	29.00	28.57
<i>RhSi₆</i>	5.68	2.00	56.00	14.29
<i>Si₇</i>	5.35	1.00	66.00	0.00



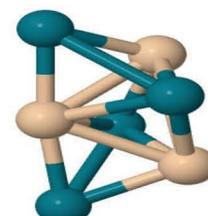
Rh₇



Rh₆Si



Rh₅Si₂



Rh₄Si₃

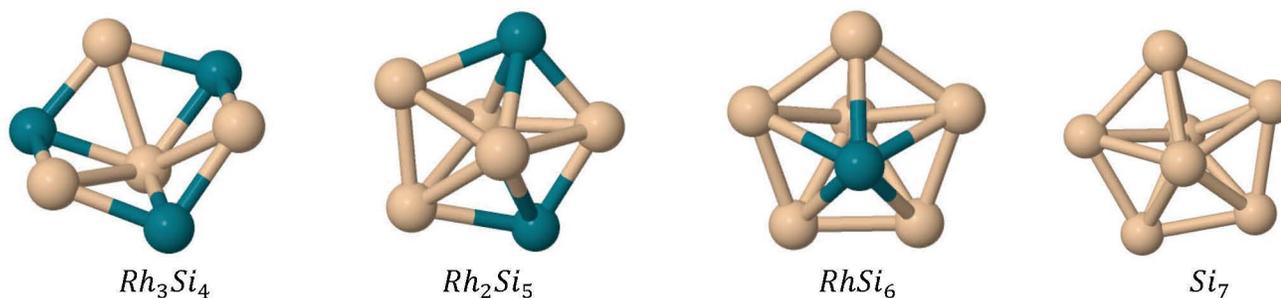


Figura 6.1.6. Geometrías de mínima energía para los cúmulos de 7 átomos y todas las posibles concentraciones.

6.1.7. Sistema de 8 átomos

Finalmente, tenemos el sistema de 8 átomos en el cual se observa que en los cúmulos donde la concentración de rodio y silicio es similar la energía de enlace es mayor, lo cual podría indicar una mayor estabilidad en esos cúmulos. En estos cúmulos continua la tendencia de los cúmulos anteriores como; una multiplicidad alta en los cúmulos de mayor concentración de rodio, incremento en el numero de generación conforme aumenta el número de átomos en los cúmulos, geometría distorsionada en los cúmulos de en medio y haciéndose mas regular conforme disminuye la concentración de rodio, así como un crecimiento controlado y constante de la energía de enlace, siendo mas alta en los cúmulos de concentración similar de rodio y silicio.

Tabla 6.1.7. Sistema de 8 átomos: Cumulo en cuestión, energía de enlace (eV), generación en el pool de MEGA y concentración con respecto a la cantidad de átomos de rodio.

<i>Combinaciones</i>	<i>E_b (eV)</i>	$\mu = 2s + 1$	<i># Generación</i>	<i>Concentración %</i>
Rh_8	6.50	12.00	21.00	100.00
Rh_7Si	6.10	8.00	77.00	87.50
Rh_6Si_2	6.69	7.00	40.00	75.00
Rh_5Si_3	6.79	2.00	57.00	62.50
Rh_4Si_4	6.71	1.00	46.00	50.00
Rh_3Si_5	6.39	2.00	49.00	37.50
Rh_2Si_6	6.10	1.00	59.00	25.00
$RhSi_7$	5.65	2.00	61.00	12.50

Si_8	5.28	1.00	58.00	0.00
--------	------	------	-------	------

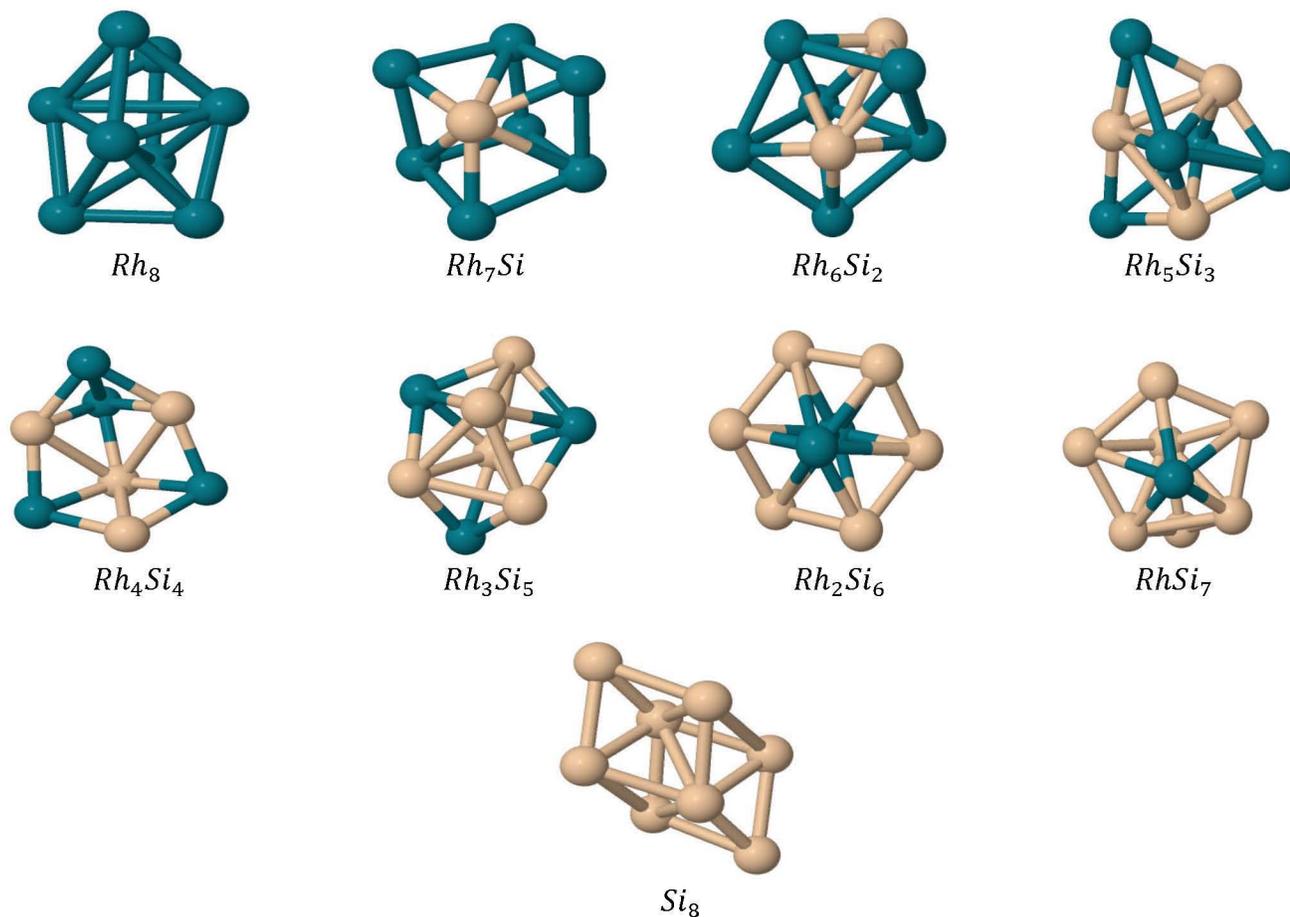


Figura 6.1.7. Geometrías de mínima energía para los cúmulos de 8 átomos y todas las posibles concentraciones.

Como se puede notar hubo algunas anomalías en el estudio de los cúmulos de Rh_nSi_m con el programa VASP, por lo cual se tuvo que hacer más pruebas con otro programa para ver si la tendencia de esas anomalías cambia o persisten. Estos programas son muy distintos puesto que uno usa base de orbitales de ondas planas (VASP) y el otro usa base de orbitales gaussianos (Turbomole). Se trabajó con un funcional híbrido como se mencionó anteriormente ya que tenemos la prueba irrefutable de que reproduce los resultados experimentales^[66] y se usó la base def2-TZVP^[69] para hacer la estimación de las energías de los cúmulos de Rh_nSi_m , así como el estudio de las multiplicidades y comparar las geometrías.

El procedimiento que se siguió es estimar de manera inicial las posibles geometrías de los cúmulos, mediante el programa VASP y el programa de búsqueda global (MEGA) seguido de un refinamiento de cálculo mediante el uso del programa Turbomole el cual fue alimentado por

las coordenadas obtenidas mediante VASP y MEGA tomando como punto de partida los resultados de VASP, esto puede implicar que los resultados pudieran tener o no geometrías similares, así como las multiplicidades y energías de enlace por átomo. Cabe aclarar que se exploró

- a) Todos los isómeros del pool, no solo el mas bajo en energía
- b) Para todos los isómeros y en cada tamaño y composición se exploró el multiplete del espín.

6.2. TURBOMOLE

Para el caso de este programa se usó el funcional PBE0^[69] el cual es un funcional híbrido con 25% de Hartree-Fock de energía de intercambio, así como la base def2-TZVP^[70], y como se mencionó anteriormente se usarán los resultados de VASP como punto de partida. Tanto las geometrías, su ordenamiento energético y/o las multiplicidades no necesariamente se van a conservar con respecto a la sección anterior, por lo tanto, serán reportados en esta sección como resultados conclusivos de ésta tesis.

En este apartado, también se estimaron las energías de fragmentación para los átomos de *Rh* y *Si* para saber cuanta energía cuesta quitar un átomo de *Rh* ó *Si* del cúmulo, por medio de la siguiente ecuación:

$$EF_{Rh} = E(Rh_n Si_m) - E(Rh_{n-1} Si_m) - E(Rh_{átomo}) \quad (6.2.1)$$

$$EF_{Si} = E(Rh_n Si_m) - E(Rh_n Si_{m-1}) - E(Si_{átomo})$$

6.2.1. Sistema de 2 átomos

En este sistema no es posible tener algún cambio en la geometría del cúmulo con respecto a la geometrías obtenidas en VASP, puesto que al ser al dímero solo existe una forma de representarlos la cual esta representada en la figura 6.2.1. Por otro lado, se puede notar que las diferencias de energía son algo grandes entre los dímeros y en este caso se puede notar que es más estable el dímero de *Si*₂ que los demás ya que su energía de enlace es mayor. En el caso de la energía de fragmentación, las energías de los dímeros con concentración idéntica es la misma, tanto para *Rh* como para *Si*, puesto que al hacer la sustitución de sus respectivos valores de energía en las ecuaciones 6.2.1., los valores son los mismos porque en ambos casos se usan únicamente las energías de los átomos. Posteriormente, si vemos las multiplicidades, se

puede notar la enorme diferencia entre el cúmulo con 100% de Rh y los demás, lo cual era de esperarse por lo mencionado anteriormente (mayor número de electrones desapareados en la capa de valencia). En este caso, no es necesario hablar mucho de la energía de exceso porque no hay otro cúmulo con el cual compararlo.

Tabla 6.2.1. Cúmulo, energía total (eV), energía de exceso del cúmulo (eV), energía de enlace (eV), energía de fragmentación para los átomos de rodio (eV), energía de fragmentación para los átomos de silicio (eV), multiplicidad y concentración con respecto a la cantidad de átomos de rodio.

Combinación	$E(Rh_nSi_m)$	ΔE	E_b	$EF(Rh)$	$EF(Si)$	$\mu = 2s + 1$	Concentración %
Rh_2	-6012.09	0.00	0.18	-0.36	-	5.00	100.00
$RhSi$	-10880.79	-4.05	2.03	-4.05	-4.05	2.00	50.00
Si_2	-15744.95	0.00	1.60	-	-3.20	3.00	0.00

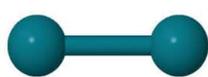
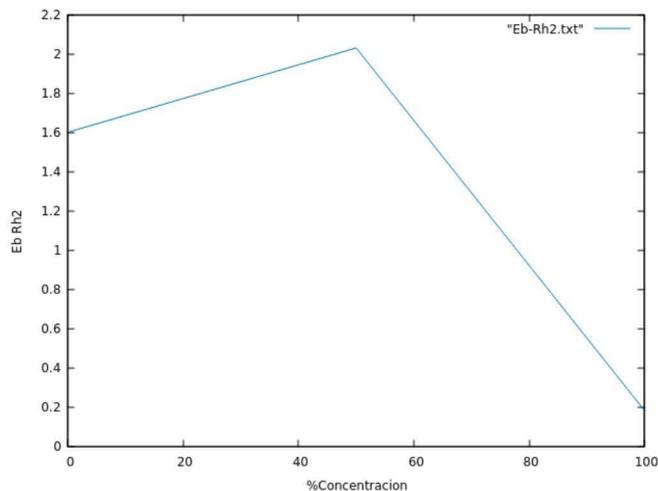
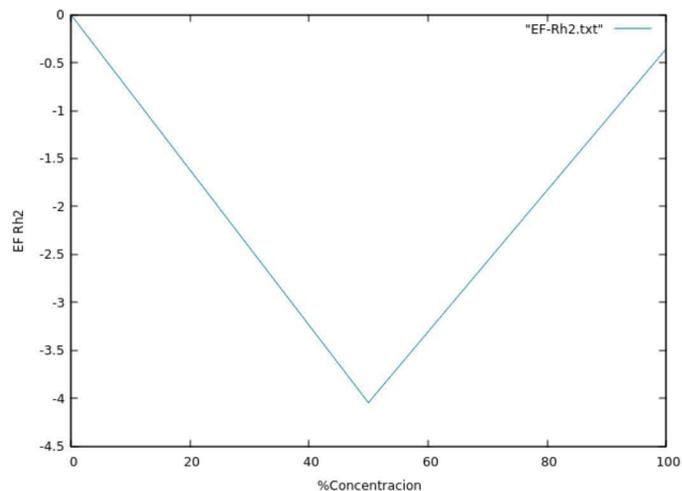
 Rh_2  $RhSi$  Si_2

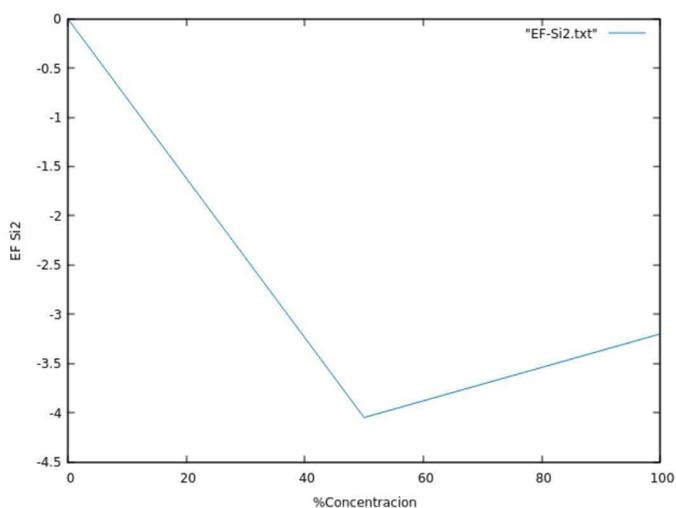
Figura 6.2.1. Geometrías de mínima energía del sistema de 2 átomos y sus posibles concentraciones.



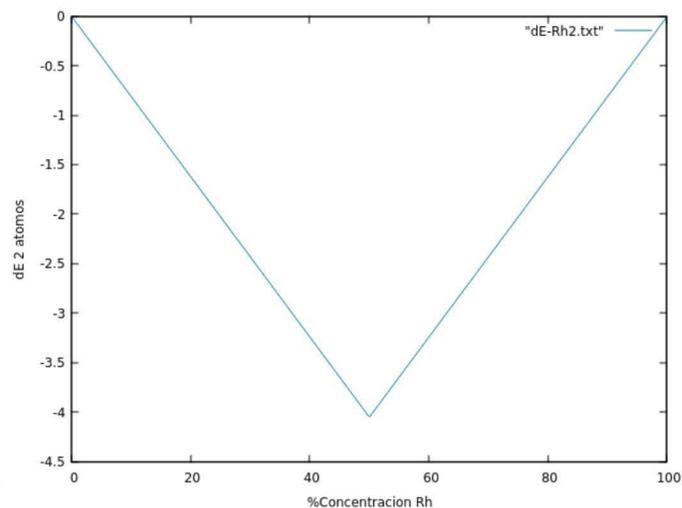
Gráfica.6.2.1. Energía de enlace por átomo.



Gráfica.6.2.2. Energía de fragmentación de Rh_2 .



Gráfica.6.2.3. Energía de fragmentación de Si_2 .



Gráfica.6.2.4. Energía de exceso del sistema de 2 átomos.

6.2.2. Sistema de 3 átomos

Para este sistema, las geometrías se mantuvieron algo similares con excepción del cúmulo $RhSi_2$ en el cual se perdió el enlace $Si - Si$, además de que se distorcionaron las demás estructuras. Las energías de enlace aumentaron, y es más notorio en los cúmulos de 0-66.67% de Rh y entre ellos son relativamente cercanas. En el caso de las energías de fragmentación se puede ver que energéticamente hablando cuesta más trabajo quitar un átomo de Si del cúmulo y esto puede explicar el porque la energía de enlace aumenta al introducir átomos de Si al cúmulo ya que de esta manera aumenta la estabilidad del cúmulo y por ende su energía de fragmentación de Si es mayor. En cuanto a las multiplicidades, se muestra un comportamiento similar al dímero, en el que el cúmulo con 100% de Rh tiene la mayor multiplicidad. La energía de exceso muestra que el cúmulo más favorecido es el que contiene menos concentración de átomos de Rh .

Tabla 6.2.2. Cúmulo, energía total (eV), energía de exceso del cúmulo (eV), energía de enlace (eV), energía de fragmentación para los átomos de rodio (eV), energía de fragmentación para los átomos de silicio (eV), multiplicidad y concentración con respecto a la cantidad de átomos de rodio.

Combinación	$E(Rh_nSi_m)$	ΔE	E_b	$EF(Rh)$	$EF(Si)$	$\mu = 2s + 1$	Concentración %
Rh_3	-9022.85	0.00	1.75	-4.90	-	6.00	100.00
Rh_2Si	-13889.92	-1.37	2.44	-3.27	-6.96	3.00	66.67

$RhSi_2$	-18755.89	-1.64	2.76	-5.07	-4.22	2.00	33.34
Si_3	-23619.95	0.00	2.44	-	-4.12	3.00	0.00

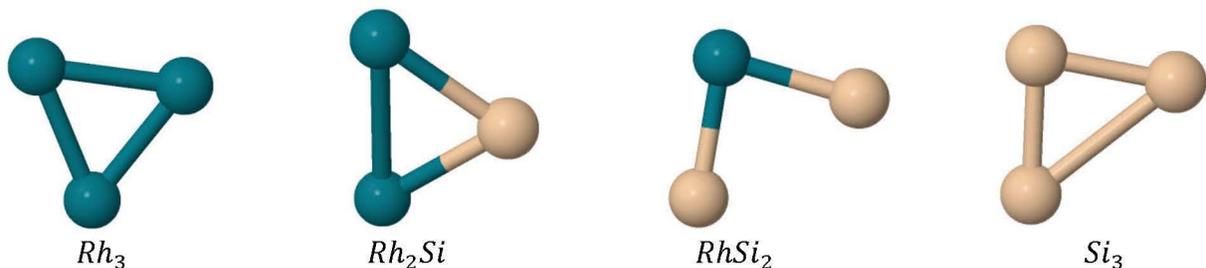
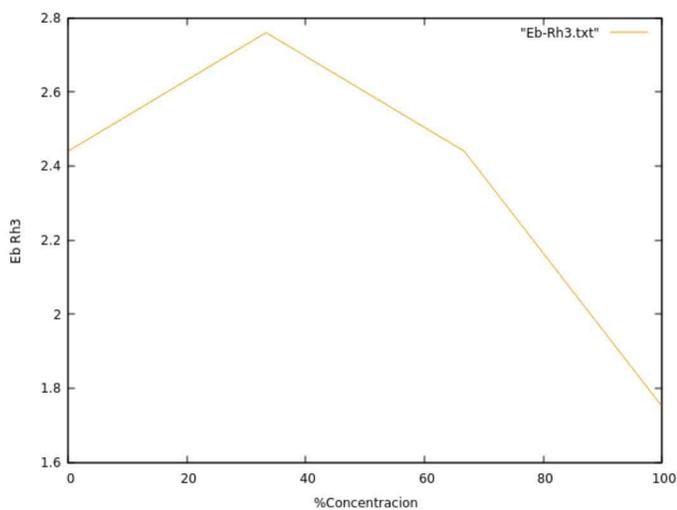
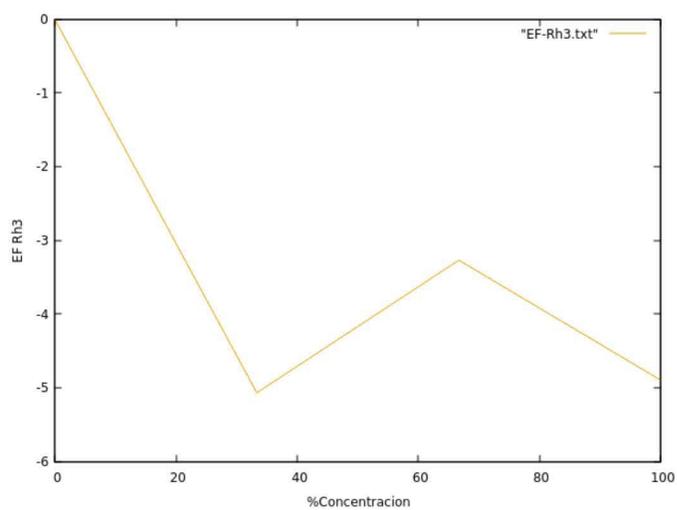


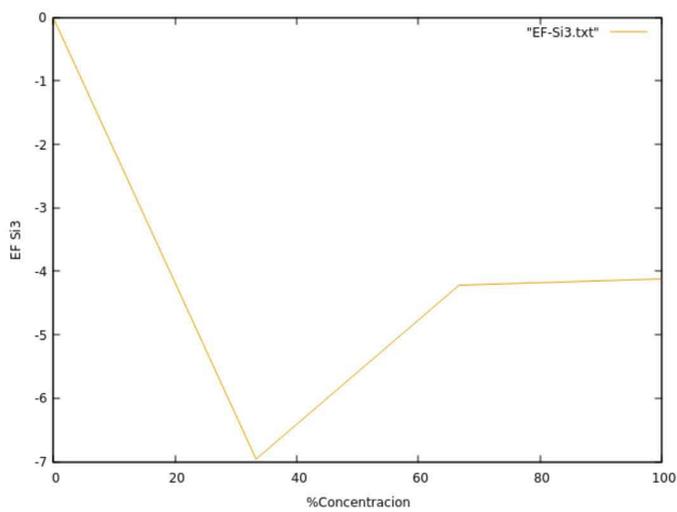
Figura 6.2.2. Geometrías de mínima energía del sistema de 3 átomos y sus posibles concentraciones.



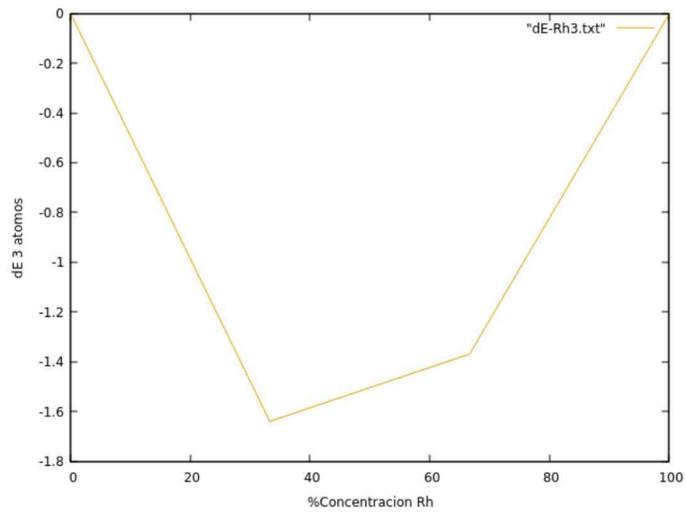
Gráfica.6.2.5. Energía de enlace por átomo.



Gráfica.6.2.6. Energía de fragmentación de Rh_3 .



Gráfica.6.2.7. Energía de fragmentación de Si_3 .



Gráfica.6.2.8. Energía de exceso del sistema de 3 átomos.

6.2.3. Sistema de 4 átomos

La geometría de estos cúmulos cambiaron más drásticamente en los cúmulos con menor concentración de *Rh* con respecto a los de VASP ya que ahora son tridimensionales y no planos. En este caso, las energías de enlace no son tan diferentes entre sí, pero comienza a verse una mayor estabilidad en los cúmulos con menor concentración de *Rh* y todavía mayor en los cúmulos con concentración similar. Esto se confirma al mirar las energías de fragmentación, en especial en el cúmulo Rh_2Si_2 , pero cabe mencionar que sigue siendo más difícil remover un átomo de *Si*. La multiplicidad se tornó algo similar en la mayoría en los cúmulos, siendo el de 100% concentración *Rh* el que cuenta con la multiplicidad más alta y sale de esa secuencia. La energía de exceso, nos muestra también que el cúmulo más estable es el Rh_2Si_2 seguido por el que tiene menos átomos de *Rh*.

Tabla 6.2.3. Cúmulo, energía total (eV), energía de exceso del cúmulo (eV), energía de enlace (eV), energía de fragmentación para los átomos de rodio (eV), energía de fragmentación para los átomos de silicio (eV), multiplicidad y concentración con respecto a la cantidad de átomos de rodio.

Combinación	$E(Rh_nSi_m)$	ΔE	E_b	$EF(Rh)$	$EF(Si)$	$\mu = 2s + 1$	Concentración %
Rh_4	-12032.06	0.00	2.15	-3.35	-	7.00	100.00
Rh_3Si	-16899.38	-1.45	2.73	-3.59	-5.65	2.00	75.00
Rh_2Si_2	-21766.90	-3.10	3.35	-5.15	-6.10	1.00	50.00
$RhSi_3$	-26630.17	-2.50	2.92	-4.35	-3.40	2.00	25.00
Si_4	-31495.54	0.00	3.01	-	-4.71	1.00	0.00

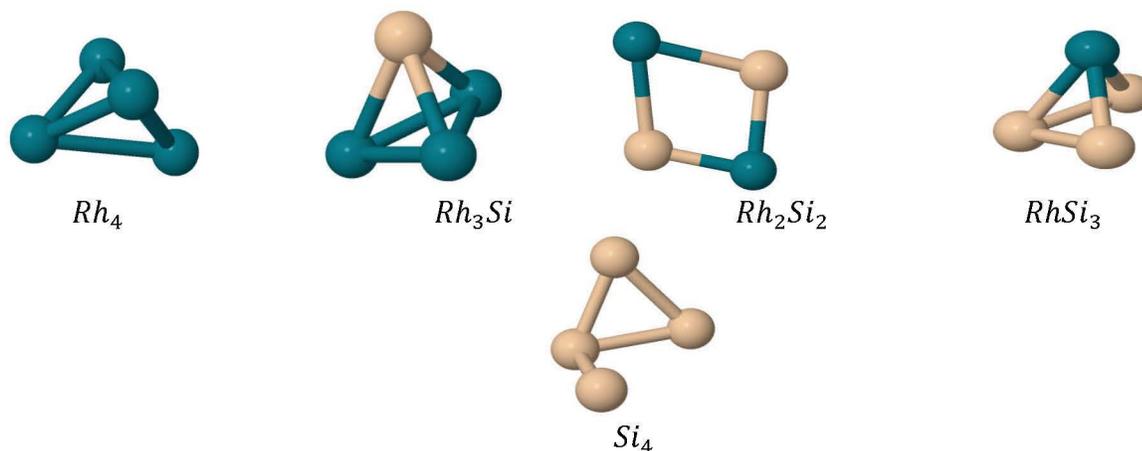
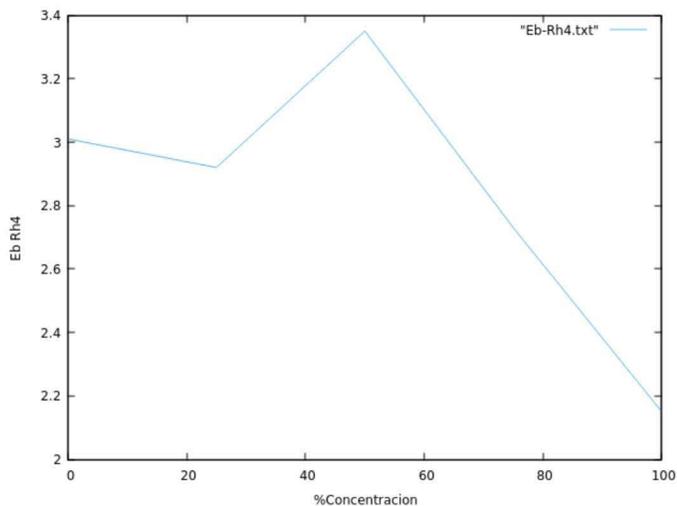
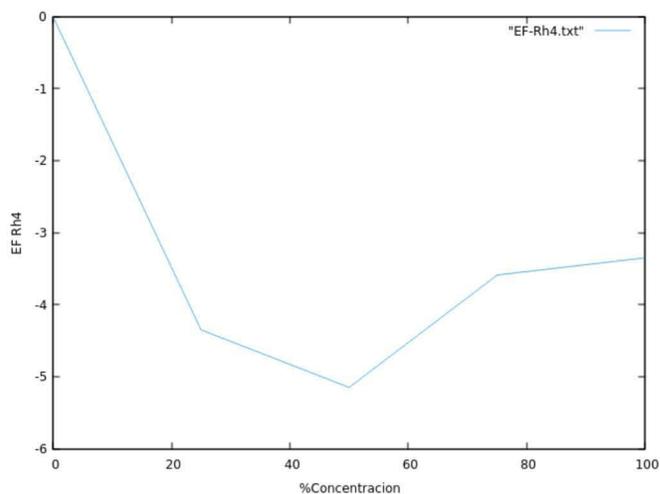
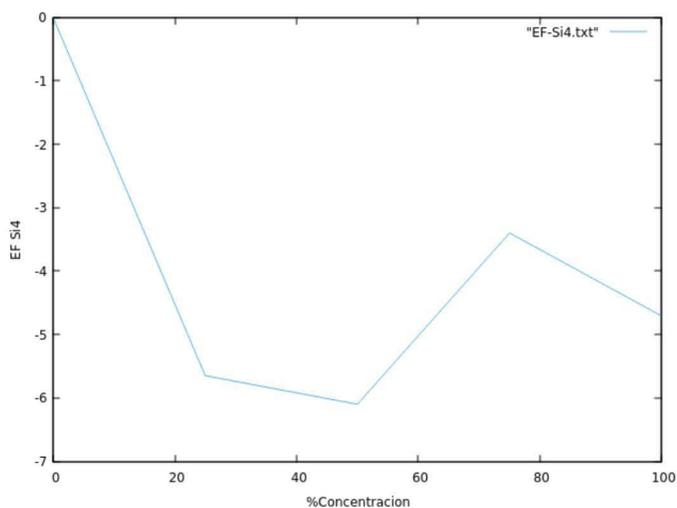
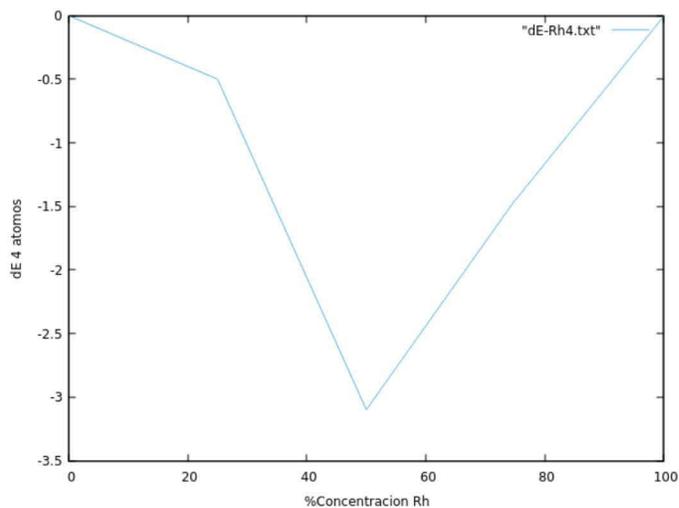


Figura 6.2.3. Geometrías de mínima energía del sistema de 4 átomos y sus posibles concentraciones.



Gráfica.6.2.9. Energía de enlace por átomo.

Gráfica.6.2.10. Energía de fragmentación de Rh_4 .Gráfica.6.2.11. Energía de fragmentación de Si_4 .

Gráfica.6.2.12. Energía de exceso del sistema de 4 átomos.

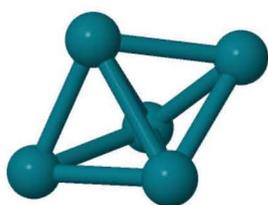
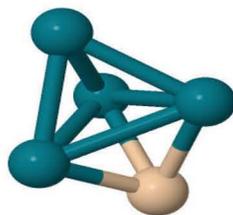
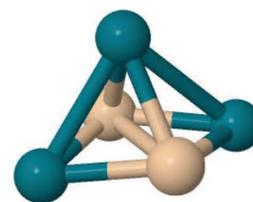
6.2.4. Sistema de 5 átomos

Las geometrías en este sistema se muestran algo similares a las propuestas anteriormente, con la excepción del cúmulo Rh_2Si_3 en el cual se deformó mucho la estructura, pasando de una bipirámide triangular a una figura, que podría asemejarse ligeramente a una pirámide de base cuadrada. Comienza a haber una tendencia en cuanto a los valores de energía de enlace, en la que los cúmulos se ven favorecidos al disminuir la concentración de Rh , pero el pico de estabilidad está en el cúmulo Rh_2Si_3 con un valor similar al cúmulo con 60.00% de Rh , lo cual indica la mayor estabilidad en los cúmulos con concentraciones equiparables de ambos átomos.

La energía de fragmentación vuelve a confirmar esta afirmación, puesto que se obtuvieron los valores más altos en los cúmulos con las características mencionadas anteriormente. En donde si empieza a haber una ligera diferencia es en la multiplicidad, ya que ahora no sólo el cúmulo con 100% de *Rh* tiene una multiplicidad mucho mayor a la de los demás, sino que el cúmulo con 80% de *Rh* también tiene una multiplicidad muy distinta a la de los otros, esto porque a pesar de que la presencia de los átomos de *Si* disminuyen en gran medida la multiplicidad, hay demasiados *Rh* que no permiten que esto se lleve a cabo y de hecho en esta estructura de este cúmulo (Figura 6.2.4.) se puede ver como es que los átomos de *Rh* se acomodan de tal manera que puedan interactuar más entre ellos que con el átomo de *Si*. Por otro lado, se puede observar una variación importante con las energías de exceso de los cúmulos con concentración similar con respecto a la de los otros mostrando una mejor estabilidad.

Tabla 6.2.4. Cúmulo, energía total (eV), energía de exceso del cúmulo (eV), energía de enlace (eV), energía de fragmentación para los átomos de rodio (eV), energía de fragmentación para los átomos de silicio (eV), multiplicidad y concentración con respecto a la cantidad de átomos de rodio.

Combinación	$E(Rh_nSi_m)$	ΔE	E_b	$EF(Rh)$	$EF(Si)$	$\mu = 2s + 1$	Concentración %
<i>Rh</i> ₅	-15040.93	0.00	2.32	-3.01	-	8.00	100.00
<i>Rh</i> ₄ <i>Si</i>	-19908.71	-1.85	2.88	-3.47	-5.77	5.00	80.00
<i>Rh</i> ₃ <i>Si</i> ₂	-24776.57	-3.78	3.44	-3.80	-6.31	2.00	60.00
<i>Rh</i> ₂ <i>Si</i> ₃	-29642.05	-3.34	3.54	-6.02	-4.27	1.00	40.00
<i>RhSi</i> ₄	-34505.97	-1.34	3.32	-4.56	-4.92	2.00	20.00
<i>Si</i> ₅	-39370.56	0.00	3.23	-	-4.14	1.00	0.00

*Rh*₅*Rh*₄*Si**Rh*₃*Si*₂

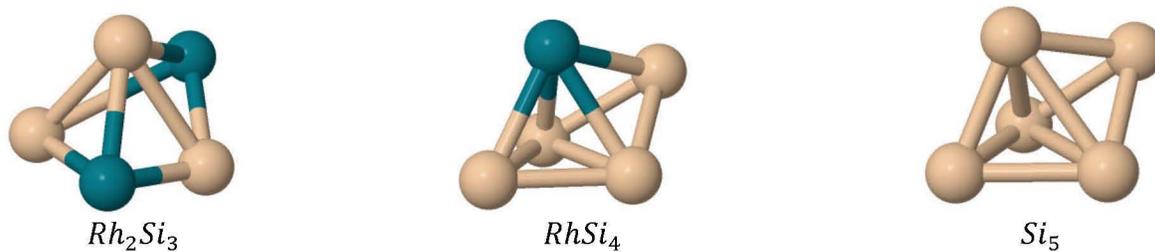
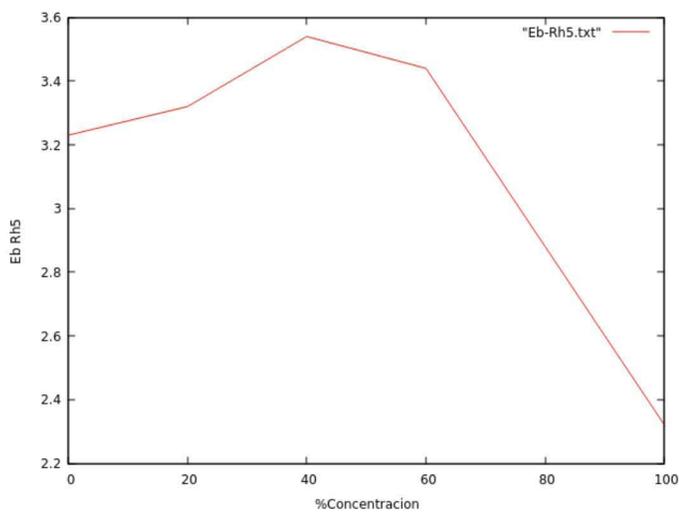
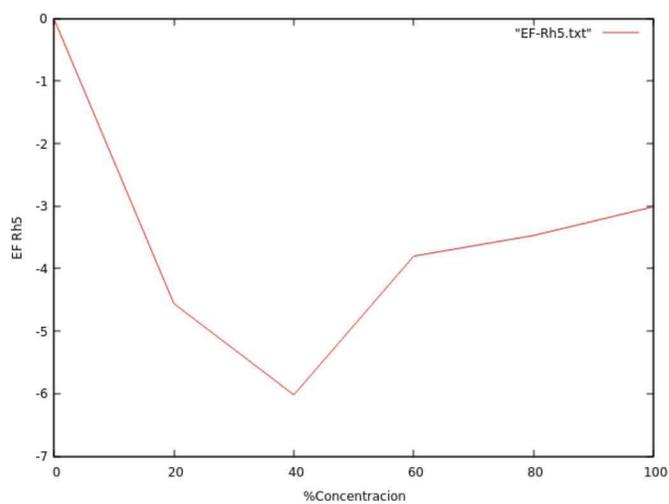


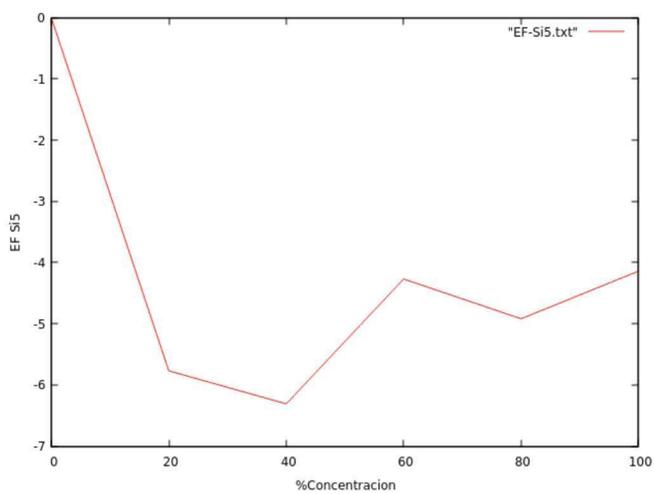
Figura 6.2.4. Geometrías de mínima energía del sistema de 5 átomos y sus posibles concentraciones.



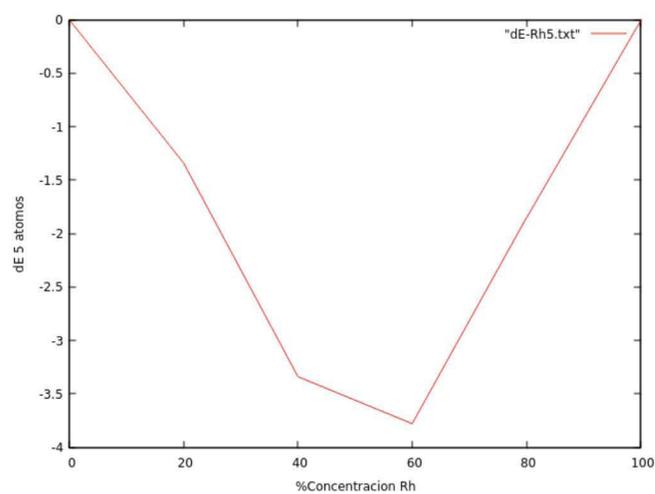
Gráfica.6.2.13. Energía de enlace por átomo.



Gráfica.6.2.14. Energía de fragmentación de Rh_5 .



Gráfica.6.2.15. Energía de fragmentación de Si_5 .



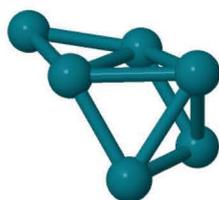
Gráfica.6.2.16. Energía de exceso del sistema de 5 átomos.

6.2.5. Sistema de 6 átomos

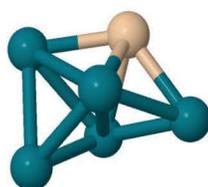
Ahora empezaremos analizando las multiplicidades, puesto que en el caso de VASP se obtuvieron resultados muy cuestionables. En este caso, se puede ver como el programa Turbomole calcula mejor las mutiplicidades ya que con VASP se había obtenido una multiplicidad de 3.00 para el cúmulo con concentración de 100% *Rh* lo cual era un resultado que rompía con toda la tendencia que se iba acumulando, lo que hizo cuestionable ese valor. El valor obtenido con este programa fue de 11.00 y con valores un poco por debajo en los cúmulos de 83.34% y 66.65% de *Rh*. Las geometrías de los cúmulos dieron muy distintas menos en el caso de Rh_4Si_2 que mantuvo la misma geometría (octaedro). Para el caso de las energías de fragmentación resultó que el cúmulo Rh_4Si_2 fue el que tuvo la mayor energía lo cual rompe con la tendencia que se venía teniendo ya que no es de los cúmulos con menor concentración de *Rh* ni con una concentración similar entre los átomos. Tanto la energía de enlace como la de exceso siguen dando la misma orientación que es que los valores más altos son para los cúmulos con concentraciones equiparables, lo que los hace los más estables.

Tabla 6.2.5. Cúmulo, energía total (eV), energía de exceso del cúmulo (eV), energía de enlace (eV), energía de fragmentación para los átomos de rodio (eV), energía de fragmentación para los átomos de silicio (eV), multiplicidad y concentración con respecto a la cantidad de átomos de rodio.

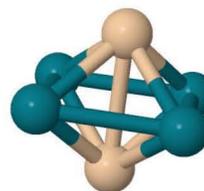
Combinación	$E(Rh_nSi_m)$	ΔE	E_b	$EF(Rh)$	$EF(Si)$	$\mu = 2s + 1$	Concentración %
Rh_6	-18050.12	0.00	2.49	-3.22	-	11.00	100.00
Rh_5Si	-22918.02	-1.91	2.97	-3.44	-6.20	6.00	83.34
Rh_4Si_2	-27786.11	-4.02	3.48	-3.67	-6.52	5.00	66.65
Rh_3Si_3	-32652.38	-4.31	3.69	-4.46	-4.93	2.00	50.00
Rh_2Si_4	-37516.69	-2.63	3.57	-4.85	-3.76	3.00	33.34
$RhSi_5$	-42380.93	-0.88	3.44	-4.50	-4.08	2.00	16.67
Si_6	-47246.03	0.00	3.46	-	-4.59	1.00	0.00



Rh_6



Rh_5Si



Rh_4Si_2

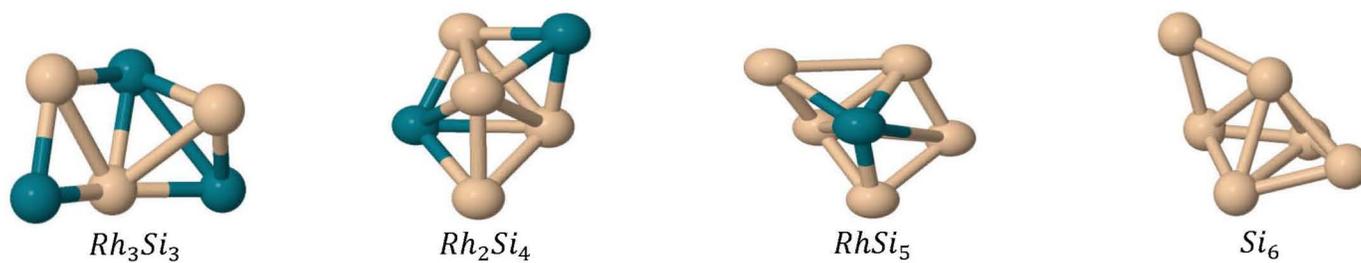
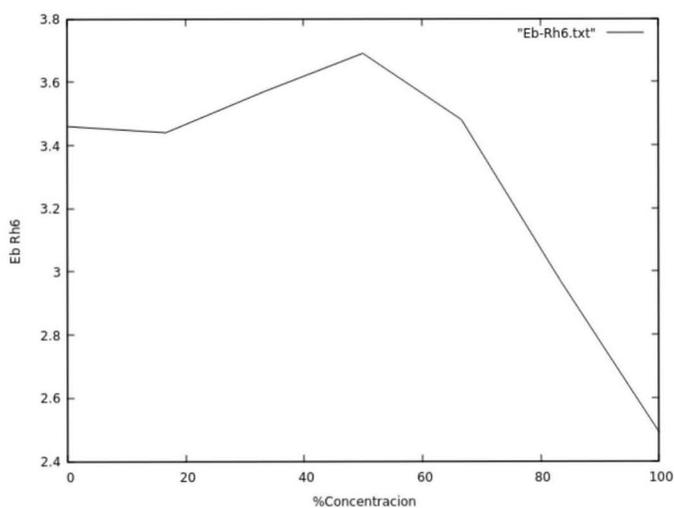
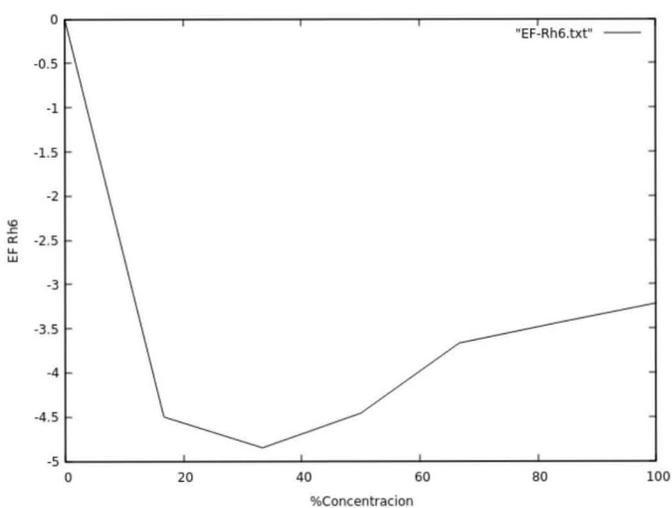


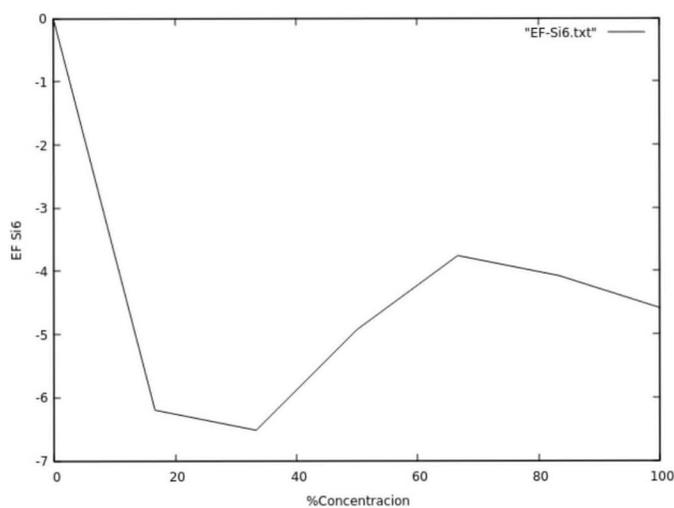
Figura 6.2.5. Geometrías de mínima energía del sistema de 6 átomos y sus posibles concentraciones.



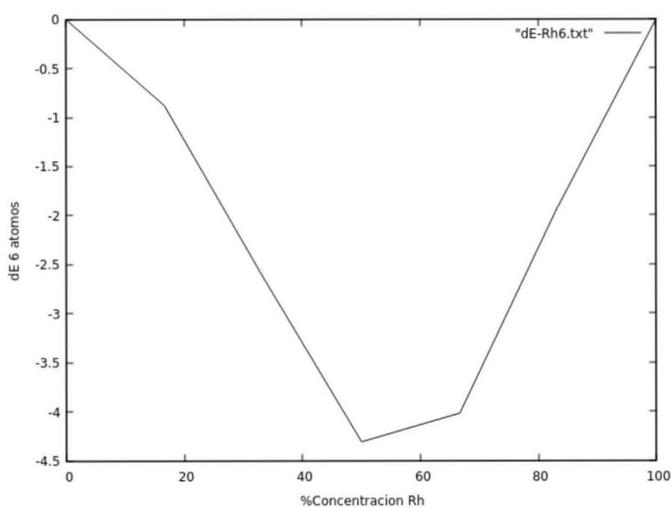
Gráfica.6.2.17. Energía de enlace por átomo.



Gráfica.6.2.18. Energía de fragmentación de Rh_6 .



Gráfica.6.2.19. Energía de fragmentación de Si_6 .



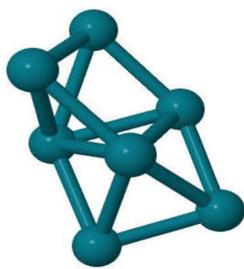
Gráfica.6.2.20. Energía de exceso del sistema de 6 átomos.

6.2.6. Sistema de 7 átomos

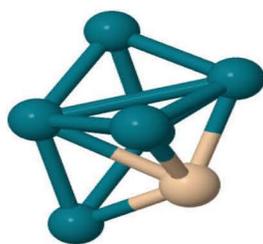
Se volvió a tener que la energía de fragmentación de *Si* fue la mayor para los cúmulos con menor concentración de silicio, lo cual puede deberse a que es muy afin el *Si* a los *Rh* y por ello cuesta mucha energía quitar el *Si* de los cúmulos con más *Rh*. La geometría se tornó nuevamente muy distinta y distocionándose mucho las estructuras obtenidas con VASP, el cúmulo *RhSi₆* fue el único que no cambió su geometría. La multiplicidad comienza a aumentar con mayor fuerza que en los casos anteriores, debido a la presencia de muchos átomos de *Rh*. El cúmulo *Rh₄Si₃* resultó tener la energía de enlace y de exceso mayor que los demás, por lo que es el cúmulo con mayor estabilidad de los de este sistema.

Tabla 6.2.6. Cúmulo, energía total (eV), energía de exceso del cúmulo (eV), energía de enlace (eV), energía de fragmentación para los átomos de rodio (eV), energía de fragmentación para los átomos de silicio (eV), multiplicidad y concentración con respecto a la cantidad de átomos de rodio.

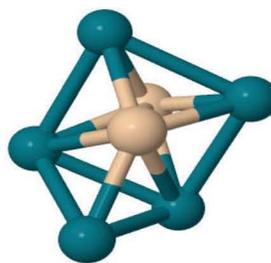
Combinación	$E(Rh_nSi_m)$	ΔE	E_b	$EF(Rh)$	$EF(Si)$	$\mu = 2s + 1$	Concentración %
<i>Rh₇</i>	-21059.57	0.00	2.65	-3.59	-	14.00	100.00
<i>Rh₆Si</i>	-25927.49	-1.95	3.06	-3.61	-6.49	11.00	85.71
<i>Rh₅Si₂</i>	-30795.45	-3.95	3.48	-3.48	-6.56	6.00	71.43
<i>Rh₄Si₃</i>	-35662.67	-5.21	3.80	-4.42	-5.69	1.00	57.14
<i>Rh₃Si₄</i>	-40527.22	-3.77	3.73	-4.68	-3.96	4.00	42.86
<i>Rh₂Si₅</i>	-45392.05	-2.65	3.70	-5.26	-4.48	1.00	28.57
<i>RhSi₆</i>	-50256.38	-1.02	3.61	-4.49	-4.58	2.00	14.29
<i>Si₇</i>	-55121.33	0.00	3.60	-	-4.42	1.00	0.00



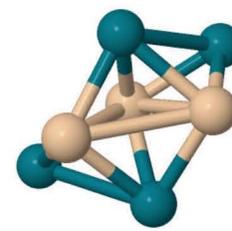
Rh₇



Rh₆Si



Rh₅Si₂



Rh₄Si₃

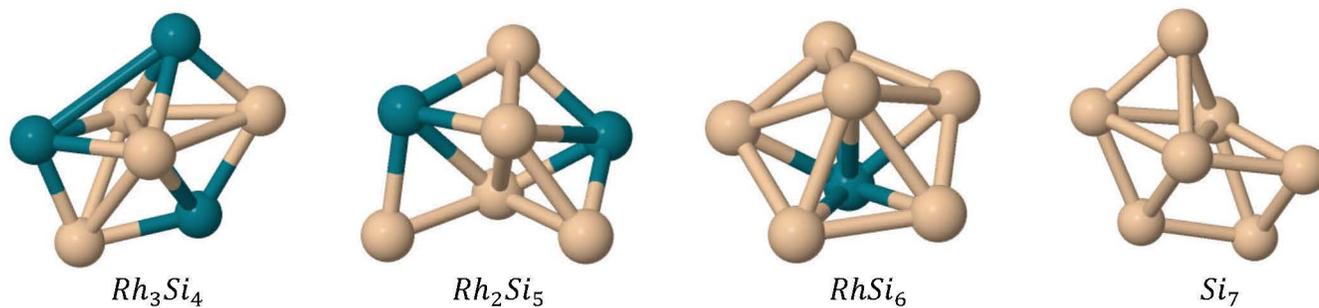
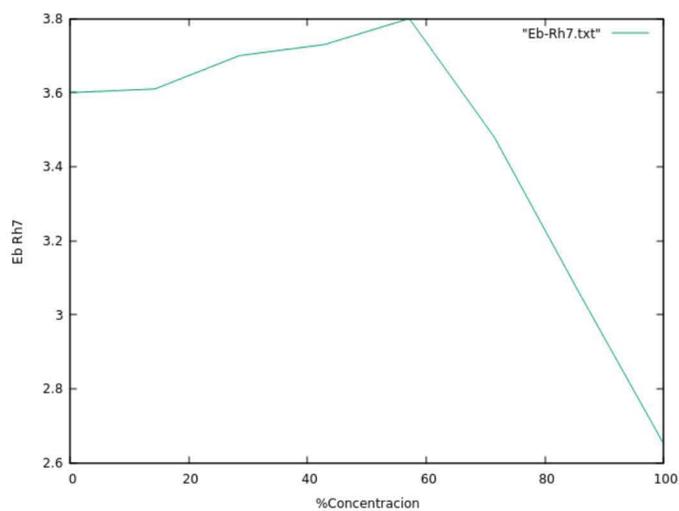
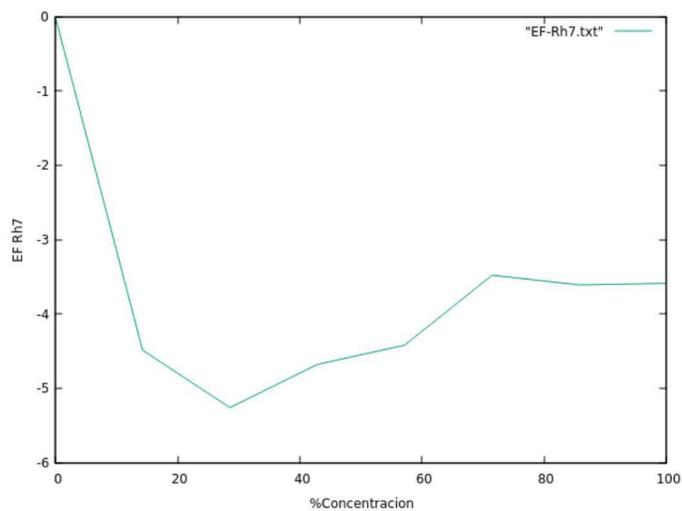


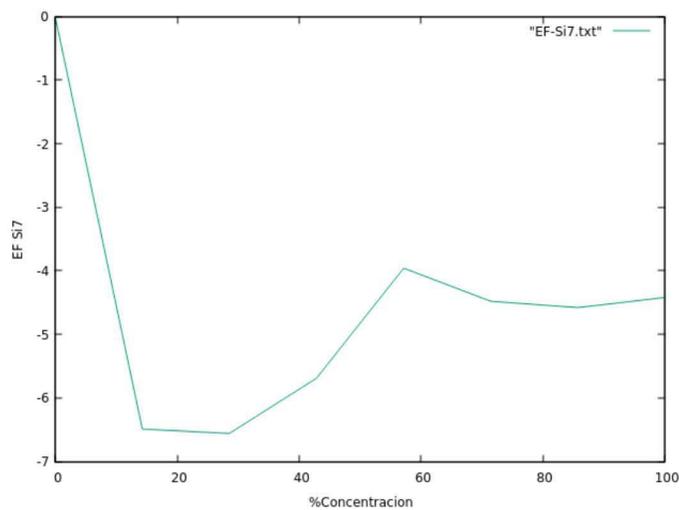
Figura 6.2.6. Geometrías de mínima energía del sistema de 7 átomos y sus posibles concentraciones.



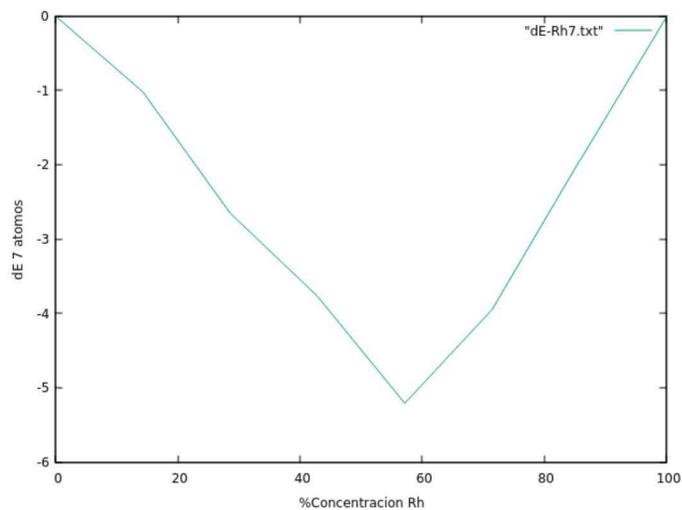
Gráfica.6.2.21. Energía de enlace por átomo.



Gráfica.6.2.22. Energía de fragmentación de Rh_7 .



Gráfica.6.2.23. Energía de fragmentación de Si_7 .



Gráfica.6.2.24. Energía de exceso del sistema de 7 átomos.

6.2.7. Sistema de 8 átomos

En este sistema es importante resaltar que ninguna de las geometrías nos dio cubos, lo cual como se explicó en los trabajos previos de *Rh*, son geometrías que tienden a salir al estudiar los cúmulos de *Rh* y que experimentalmente ^[64, 66] se probó que no son así. Esto tiende a pasar cuando se usan funcionales puros como el caso de PBE y que son con los que mejor funciona el programa VASP, con lo cual se explica el porqué hay que trabajar con otro programa (TurboMole). Como se puede ver las multiplicidades llegaron a valores bastante altos en especial con los cúmulos de mayor concentración de *Rh*, con lo cual se ve que el tener muchos electrones desapareados en la capa de valencia como es el caso de *Rh*, implica una multiplicidad muy elevada, pero al poner átomos de *Si* en el cúmulo esto implica una buena disminución en la multiplicidad, pero dando una mayor estabilidad al cúmulo, lo cual puede verse al observar los valores de energía de enlace y de exceso, los cuales siempre fueron mayores para el caso de menor concentración de *Rh* y todavía mayor al tener concentraciones equiparables de los átomos. Todo esto puede ser mejor apreciado observando los gráficos 6.2.29 y 6.2.30, en los cuales se muestran todos los cúmulos en el mismo gráfico, para así observar su tendencia. Por otro lado, se ve que la energía de fragmentación de silicio es mayor cuando se tiene una menor concentración de este átomo en el cúmulo, esto debido a que el *Rh* y *Si* pueden ser muy afines entre sí.

Tabla 6.2.7. Cúmulo, energía total (eV), energía de exceso del cúmulo (eV), energía de enlace (eV), energía de fragmentación para los átomos de rodio (eV), energía de fragmentación para los átomos de silicio (eV), multiplicidad y concentración con respecto a la cantidad de átomos de rodio.

Combinación	$E(Rh_nSi_m)$	ΔE	E_b	$EF(Rh)$	$EF(Si)$	$\mu = 2s + 1$	Concentración %
<i>Rh</i> ₈	-24068.82	0.00	2.74	-3.38	-	15.00	100.00
<i>Rh</i> ₇ <i>Si</i>	-28937.24	-2.62	3.16	-3.88	-6.79	12.00	87.50
<i>Rh</i> ₆ <i>Si</i> ₂	-33804.57	-4.16	3.45	-3.26	-6.20	5.00	75.00
<i>Rh</i> ₅ <i>Si</i> ₃	-38672.32	-6.11	3.80	-3.78	-5.99	2.00	62.50
<i>Rh</i> ₄ <i>Si</i> ₄	-43538.57	-6.56	3.95	-5.48	-5.02	1.00	50.00
<i>Rh</i> ₃ <i>Si</i> ₅	-48402.83	-5.03	3.86	-4.91	-4.73	2.00	37.50
<i>Rh</i> ₂ <i>Si</i> ₆	-53267.36	-3.76	3.79	-5.11	-4.43	1.00	25.00
<i>RhSi</i> ₇	-58131.07	-1.67	3.63	-3.87	-3.81	2.00	12.50

Si_8	-62995.19	0.00	3.52	-	-2.98	1.00	0.00
--------	-----------	------	------	---	-------	------	------

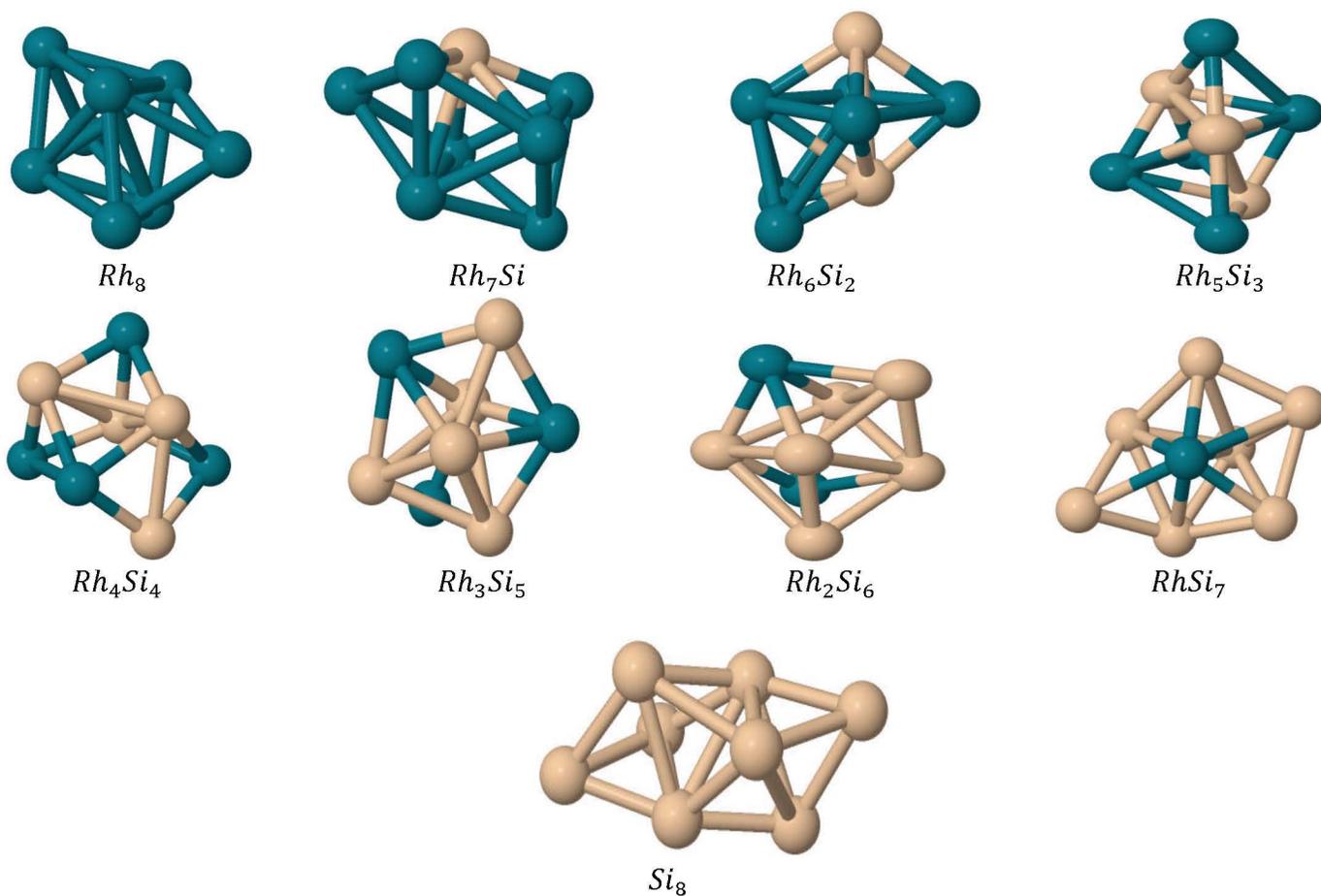
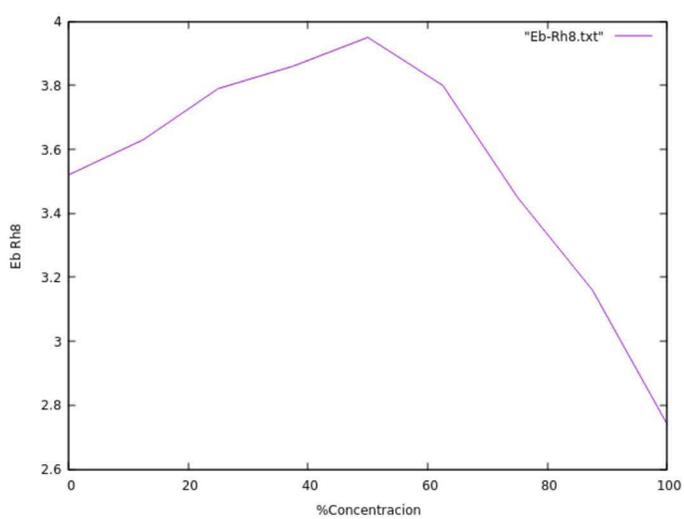
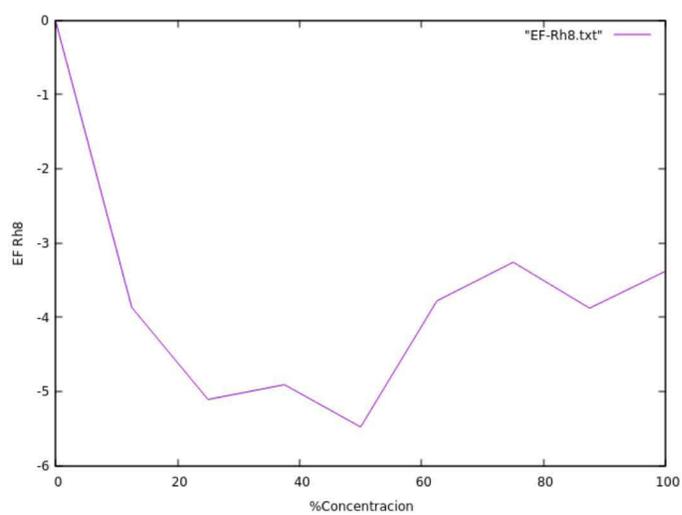


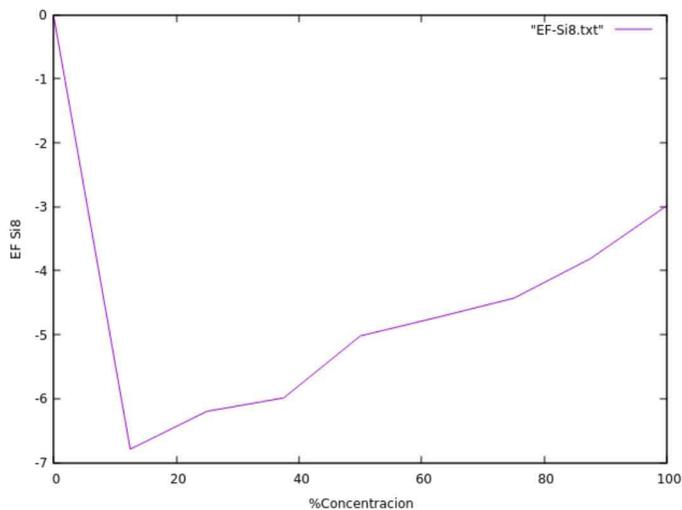
Figura 6.2.7. Geometrías de mínima energía del sistema de 8 átomos y sus posibles concentraciones.



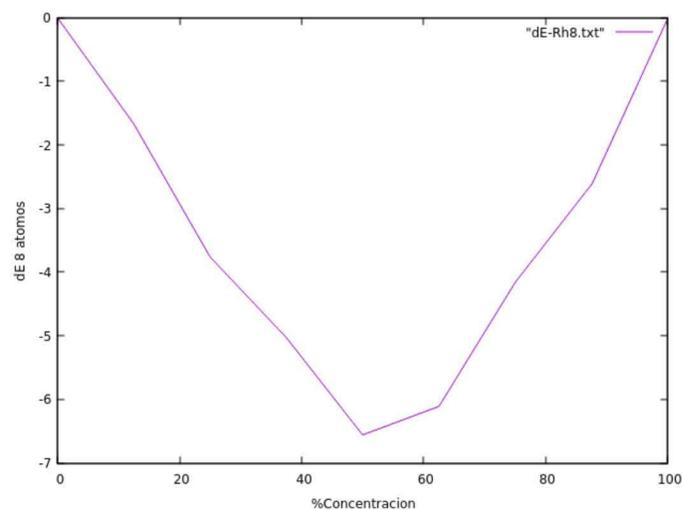
Gráfica.6.2.25. Energía de enlace por átomo.



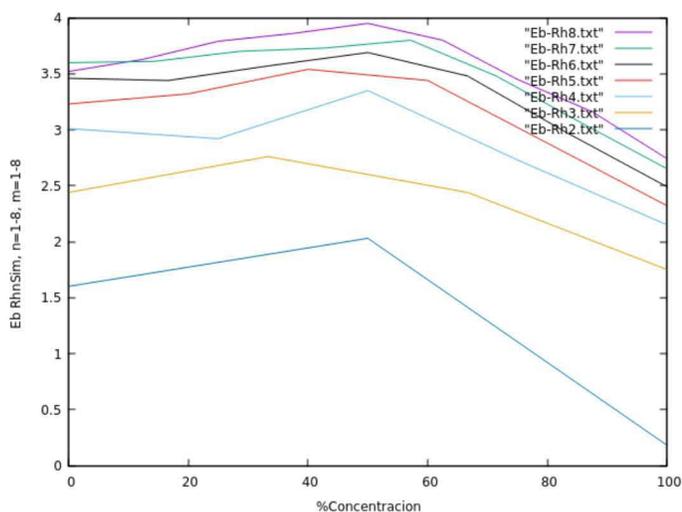
Gráfica.6.2.26. Energía de fragmentación de Rh_8 .



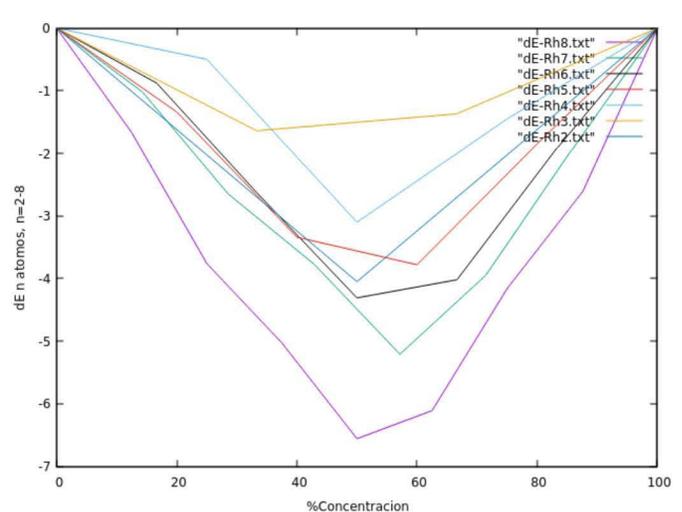
Gráfica.6.2.27. Energía de fragmentación de Si_8 .



Gráfica.6.2.28. Energía de exceso del sistema de 8 átomos.



Gráfica.6.2.29. Energía de enlace de Rh_nSi_m .



Gráfica.6.2.30. Energía de exceso del sistema de n átomos.

Por último, se hizo un análisis de cargas naturales en el programa Turbomole para ver como se distribuye la carga de los átomos en el cúmulo los resultados de éste análisis se reportan en la tabla 6.2.8. Esto se hizo únicamente para el sistema de 8 átomos debido a que hay demasiados casos de estudio, así que se tomo el más representativo, el cual es el que contiene el mayor número de átomos. Observando los datos de la tabla 6.2.8 se puede ver que entre el silicio y el rodio hay una diferencia ligeramente significativa ya que para el caso de rodio en la mayoría de los casos se ve que se queda con la carga y que el silicio es el que la cede, esto implica que el silicio y el rodio son muy afines entre sí lo que hace que los cúmulos con concentraciones

equiparables sean lo que tengan mayor estabilidad, así como una multiplicidad baja en estos casos. También cabe destacar que las estructuras que son resultados de las corridas con el programa Turbomole tienen formas geométricas mas distorcionadas que las obtenidas con el programa VASP (estructuras de poliedros regulares) de la sección 6.1. Éste hecho puede verse también en estos resultados, puesto que en la mayoría de los átomos del mismo cúmulo son distintos debido a la densidad de carga heterogénea que observamos en la tabla 6.2.8 que provoca que las distancias no son similares entre sí, lo que implica distancias y formas fuera de estructuras de poliedros regulares.

Tabla 6.2.8. Analisis de cargas naturales para el sistema de 8 átomos.

Rh_8		Rh_7Si		Rh_6Si_2		Rh_5Si_3		Rh_4Si_4	
átomo	carga	átomo	carga	átomo	carga	átomo	carga	átomo	carga
<i>Rh</i>	-0.071	<i>Rh</i>	0.008	<i>Rh</i>	-0.065	<i>Rh</i>	-0.275	<i>Rh</i>	-0.328
<i>Rh</i>	0.198	<i>Rh</i>	0.110	<i>Rh</i>	-0.086	<i>Rh</i>	-0.274	<i>Rh</i>	-0.447
<i>Rh</i>	0.201	<i>Rh</i>	0.007	<i>Rh</i>	-0.160	<i>Rh</i>	-0.126	<i>Rh</i>	-0.446
<i>Rh</i>	-0.085	<i>Rh</i>	0.012	<i>Rh</i>	-0.010	<i>Rh</i>	-0.271	<i>Rh</i>	-0.328
<i>Rh</i>	-0.026	<i>Rh</i>	-0.049	<i>Rh</i>	-0.012	<i>Rh</i>	-0.272	<i>Si</i>	0.484
<i>Rh</i>	-0.145	<i>Rh</i>	-0.002	<i>Rh</i>	-0.171	<i>Si</i>	0.404	<i>Si</i>	0.290
<i>Rh</i>	-0.030	<i>Rh</i>	0.002	<i>Si</i>	0.196	<i>Si</i>	0.403	<i>Si</i>	0.288
<i>Rh</i>	-0.041	<i>Si</i>	-0.087	<i>Si</i>	0.308	<i>Si</i>	0.412	<i>Si</i>	0.488

Rh_3Si_5		Rh_2Si_6		$RhSi_7$		Si_8	
átomo	carga	átomo	carga	átomo	carga	átomo	carga
<i>Rh</i>	-0.351	<i>Rh</i>	-0.328	<i>Rh</i>	-0.264	<i>Si</i>	-0.107
<i>Rh</i>	-0.347	<i>Rh</i>	-0.329	<i>Si</i>	-0.126	<i>Si</i>	-0.111
<i>Rh</i>	-0.353	<i>Si</i>	0.315	<i>Si</i>	0.149	<i>Si</i>	-0.090
<i>Si</i>	0.375	<i>Si</i>	0.317	<i>Si</i>	0.068	<i>Si</i>	0.081
<i>Si</i>	0.207	<i>Si</i>	0.124	<i>Si</i>	0.180	<i>Si</i>	0.166
<i>Si</i>	0.009	<i>Si</i>	0.123	<i>Si</i>	-0.038	<i>Si</i>	-0.012
<i>Si</i>	0.248	<i>Si</i>	-0.112	<i>Si</i>	-0.038	<i>Si</i>	-0.090
<i>Si</i>	0.212	<i>Si</i>	-0.112	<i>Si</i>	0.068	<i>Si</i>	0.164

Capítulo 7

7. Conclusiones

Se estudió teóricamente una nano-aleación con propiedades magnéticas hecha a partir de dos elementos no magnéticos en fase bulto, como lo es el rodio y el silicio. Se encontraron las estructuras de mínima energía de los cúmulos de Rh_nSi_m con $n = 1 - 8$ y $m = 1 - 8$, mediante el estudio de la superficie de energía potencial, por medio de la técnica de búsqueda global conocida como técnica de Algoritmos Genéticos (MEGA), los cuales fueron estudiados con ayuda de un programa ligado a DFT. En el primer programa (VASP), se usó un funcional puro (PBE) y posteriormente los resultados han sido refinados mediante el uso del programa Turbomole, usando en este caso un funcional de los llamados funcionales híbridos (PBE0). Con ello, se pretende hacer una propuesta a un equipo de trabajo experimental acerca de la composición y geometría de estos cúmulos, para así encontrar mejores candidatos tanto para nano-magnetos o para fines catalíticos.

Para ello, proponemos las estructuras de esta tesis como las geometrías de mínima energía, así como el hecho de que la estabilidad de estos cúmulos está muy ligada a la concentración de ambos átomos, es decir, a mayor cantidad de átomos de silicio y mejor aún, a una concentración similar de ambos átomos habrá una mayor estabilidad, pero esto sacrifica la multiplicidad del cúmulo, pero si se va haciendo más grande el tamaño del cúmulo se puede ir teniendo una mejor estabilidad, así como un momento magnético mayor en el caso que no se agreguen tantos átomos de silicio.

Por otro lado, se mostró la eficiencia del algoritmo genético MEGA, ya que mediante su funcionamiento se encontraron los mejores candidatos de geometrías de mínima energía. La desventaja de MEGA es que está ligada al programa VASP y como se mencionó anteriormente este tiene la desventaja de no estimar bien las multiplicidades, así como no trabajar apropiadamente con funcionales híbridos, por ello, se pretende desligar MEGA y lograr que funcione con otros programas como Turbomole, ADF, Gaussian en un futuro próximo. También se demostró como un funcional híbrido funciona mejor que uno puro para el estudio de cúmulos de Rh , ya que con sus resultados no se encontraron los cubos en el sistema de 8 átomos lo cual está probado experimentalmente ^[64, 66] que no es así.

Capítulo 8

8. Bibliografía

- [1] C. Noguez, *Física a la escala nanométrica*, Instituto de Física, UNAM, México, (2013).
- [2] P. Atkins, T. Overton y J. Rourke, “*Química Inorgánica*”, ed. Mc. Graw Hill (2008).
- [3] A.M. Angulo Martínez, “*Estructura atómica y morfología de nanopartículas de plata*”, Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, México D.F (2007).
- [4] Huheey, JE, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed. Harper and Row, New York.
- [5] R. L. Johnston, “*Atomic and Molecular Clusters*”, Masters Series in Physics and Astronomy, Taylor and Francis (2002).
- [6] G. M. Koretsky and M. B. Knickelbein, “*PHOTOIONIZATION STUDIES OF MANGANESE CLUSTERS: IONIZATION POTENTIALS FOR Mn₇ TO Mn₆₄*” J. Chem. Phys. **106** (23), 9810-9814 (1997).
- [7] P.Jen, S.N.Khanna, and B.K.Rao, “*Physics of Clusters and cluster Assemblies*”, Physics Department, Virginia Commonwealth University, USA, (2000).
- [8] Kroto, H.W.; Heath, J. R.; O’Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E., “*C₆₀:Buckminsterfullerene*”, Nature, 318 (6042): 162-163, (November 1985).
- [9] <https://www.ru.nl/science/atomicnanostructures/research-programme/structure-gas-phase/>
- [10] H. Häkkinen and M. Manninen, “*Metal Cluster – Surface Interaction: Simple Models and Ab Initio Calculations*” Department of Physics, University of Jyväskylä, Finland.
- [11] A.P. Sutton, J. Chen, “*The Sutton-Chen potential*”, Philos. Mag. Lett. 61, 139 (1990).
- [12] http://en.wikipedia.org/wiki/Molecular_dynamics
- [13] Peña Sánchez de Rivera, Daniel. “*Deducción de distribuciones: el método de Monte Carlo, en Fundamentos de Estadística*”. Madrid. (2001).
- [14] David J. Wales, “*Global Optimization by Basin-Hopping and the Lowest Energy Structures of Lennard-Jones Clusters Containing up to 110 Atoms*”, University Chemical Laboratories, Lensfield Road, Cambridge. (1997).
- [15] Itzel Eréndeni Santizo Huerta, “*Propiedades estructurales, vibracionales y electrónicas de nanocúmulos de oro quirales*”, Facultad de Ciencias, UNAM. (2009).
- [16] H. Adachi, T. Mukoyama, “*Hartree-Fock-Slater Method for Materials Science*”, Ed. Springer, USA, (2006).

- [17] C. Froese Fischer, *"The Hartree-Fock Method for Atoms: A Numerical Approach"*, USA, (1997).
- [18] J. Bertran, V. Branchadell, *"Química cuántica"*, Ed. SINTESIS, España, (2002).
- [19] K. Burke and friends, *"The ABC of DFT"*, University of California, USA, (2007).
- [20] R. Martin, *"Electronic structure"* Cambridge University, USA, (2004).
- [21] C. Lena, *"Scalable Electronic Structure Methods to Solve the Kohn-Sham Equation"*, University of Texas, USA, (2017).
- [22] F. Jensen. *"Introduction to Computational Chemistry"*. John Wiley & Sons, Ltd (2007).
- [23] J.P. Perdew, K. Burke, y M. Ernzerhof. *"Generalized Gradient Approximation Made Simple"*. Phys. Rev. Lett., 1996 (77), pág. 3865.
- [24] D.S. Sholl y J. Steckel. *"Density functional theory: a practical introduction"*. John Wiley & Sons, Ltd (2009).
- [25] I. G. Kaplan. *"Problems in DFT with the Total Spin and Degenerate States"*. International Journal of Quantum Chemistry, 107, págs. 2595–2603 (2007).
- [26] J.C. Slater. *"Atomic Shielding Constants"*. Phys. Rev., 36, págs. 57–64 (1930).
- [27] Pyykkö, P. *"Theoretical Chemistry of Gold. Angew"*. Chem., Int. Ed. 2004, 43, 4412–4456.
- [28] Pyykkö, P. *"Theoretical Chemistry of Gold II. Inorg. Chim"*. Acta 2005, 358, 4113–4130.
- [29] Hakkinen, H. *"Atomic and Electronic Structure of Gold Clusters: Understanding Flakes, Cages and Superatoms From Simple Concepts"*. Chem. Soc. Rev. 2008, 37, 1847–1859.
- [30] Hakkinen, H.; Landman, U. *"Gold Clusters Au_N, (N = 2–10) and Their Anions. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater"*. Phys. 2000, 62, R2287–R2290.
- [31] Gilb, S.; Weis, P.; Furche, F.; Ahlrichs, R.; Kappes, M. M. *"Structures of Small Gold Cluster Cations (Au_N⁺, N < 14): Ion Mobility Measurements Versus Density Functional Calculations"*. J. Chem. Phys. 2002, 116, 4094–4101.
- [32] Bonacič -Koutecky, V.; Burda, J.; Mitric, R.; Ge, M.; Zampella, G.; Fantucci, P. *"Density Functional Study of Structural and Electronic the Journal of Physical Chemistry"*. C Article DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b12848 J. Phys. Chem. H Properties of Bimetallic Silver-Gold Clusters: Comparison with Pure Gold and Silver Clusters. J. Chem. Phys. 2002, 117, 3120–3131.

- [33] Hakkinen, H.; Yoon, B.; Landman, U.; Li, X.; Zhai, H.-J.; Wang, L.-S. "On the Electronic and Atomic Structures of Small AuN ($N = 4-14$) Clusters: A Photoelectron Spectroscopy and Density-Functional Study". *J. Phys. Chem. A* 2003, 107, 6168–6175.
- [34] Walker, A. V. "Structure and Energetics of Small Gold Nanoclusters and Their Positive Ions". *J. Chem. Phys.* 2005, 122, 094310.
- [35] Dong, Y.; Springborg, M. "Global Structure Optimization Study on AuN ($N = 2-20$)". *Eur. Phys. J. D* 2007, 43, 15–18.
- [36] Xing, X.; Yoon, B.; Landman, U.; Parks, J. H. "Structural Evolution of Au Nanoclusters: From Planar to Cage to Tubular Motifs". *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2006, 74, 165423.
- [37] Johansson, M. P.; Lechtken, A.; Schooss, D.; Kappes, M. M.; Furche, F. "2D-3D Transition of Gold Cluster Anions Resolved". *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* 2008, 77, 053202
- [38] Huang, W.; Wang, L.-S. "Probing the 2D to 3D Structural Transition in Gold Cluster Anions Using Argon Tagging". *Phys. Rev. Lett.* 2009, 102, 153401.
- [39] Johansson, M. P.; Warnke, I.; Le, A.; Furche, F. "At What Size Do Neutral Gold Clusters Turn Three-Dimensional?" *J. Phys. Chem. C* 2014, 118, 29370–29377.
- [40] Gruene, P.; Butschke, B.; Lyon, J. T.; Rayner, D. M.; Fielicke, A. "Far-IR Spectra of Small Neutral Gold Clusters in the Gas Phase". *Z. Phys. Chem.* 2014, 228, 337–350.
- [41] Schooss, D.; Weis, P.; Hampe, O.; Kappes, M. M. "Determining the Size-dependent Structure of Ligand-Free Gold-Cluster Ions. *Philos. Trans*". *R. Soc., A* 2010, 368, 1211–1243.
- [42] Shao, N.; Huang, W.; Gao, Y.; Wang, L.-M.; Li, X.; Wang, L.-S.; Zeng, X. C. "Probing the Structural Evolution of Medium-Sized Gold Clusters: AuN- ($N = 27-35$)". *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 6596–6605.
- [43] Hartke, B. "Global Geometry Optimization of Clusters Using Genetic Algorithms". *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 9973–9976.
- [44] Deaven, D. M.; Ho, K. M. "Molecular Geometry Optimization with a Genetic Algorithm". *Phys. Rev. Lett.* 1995, 75, 288–291.
- [45] Michaelian, K. "A Symbiotic Algorithm for Finding the Lowest Energy Isomers of Large Clusters and Molecules". *Chem. Phys. Lett.* 1998, 293, 202–208.
- [46] Wolf, M. D.; Landman, U. "Genetic Algorithms for Structural Cluster Optimization". *J. Phys. Chem. A* 1998, 102, 6129–6137.

- [47] Doye, J. P. K.; Wales, D. J. "Global Minima for Transition Metal Clusters Described by Sutton-Chen Potentials". *New J. Chem.* 1998, 22, 733–744.
- [48] Wang, J.; Wang, G.; Zhao, J. "Density-functional Study of AuN ($N = 2-20$) Clusters: Lowest-Energy Structures and Electronic Properties". *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2002, 66, 035418.
- [49] Oliveira, L. F. L.; Tarrat, N.; Cuny, J.; Morillo, J.; Lemoine, D.; Spiegelman, F.; Rapacioli, M. "Benchmarking Density Functional Based Tight-Binding for Silver and Gold Materials: From Small Clusters to Bulk". *J. Phys. Chem. A* 2016, 120, 8469–8483.
- [50] Heiles, S.; Johnston, R. L. "Global Optimization of Clusters Using Electronic Structure Methods". *Int. J. Quantum Chem.* 2013, 113, 2091–2109.
- [51] Shayeghi, A.; Gotz, D.; Davis, J. B. A.; Schafer, R.; Johnston, R. L. "Pool-BCGA: a Parallelised Generation-Free Genetic Algorithm for the Ab Initio Global Optimisation of Nanoalloy Clusters". *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, 17, 2104–2112.
- [52] Johnston, R. L. "Evolving Better Nanoparticles: Genetic Algorithms for Optimising Cluster Geometries". *Dalton Trans.* 2003, 4193–4207.
- [53] M. Beltrán, J. Vargas and F. Buendía, "New AuN ($N = 27 - 30$) Lowest Energy Clusters Obtained by Means of an Improved DFT-Genetical Algorithm Methodology" IIM, UNAM, México.
- [54] J.A. Vargas, F. Buendía, R.M. Beltrán, "Optimizing the search for global minima of atomic clusters through a DFT-Genetic Algorithm", IIM, UNAM, México. (2017).
- [55] R.L. Johnston, "Evolving better nanoparticles: genetic algorithms for optimising cluster geometries", *Dalton Trans.* (2003) 4193–4207.
- [56] G. Kresse, J. Hafner, "Ab initio molecular dynamics for liquid metals", *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558–561.
- [57] G. Kresse, J. Hafner, "Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal amorphous-semiconductor transition in germanium", *Phys. Rev. B* 49 (1994) 14251–14269.
- [58] G. Kresse, J. Furthmüller, "Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set", *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996) 15–50.

- [59] G. Kresse, J. Furthmüller, “*Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*”, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169–11186.
- [60] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, “*Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system*”, Phys. Rev. B 54 (1996) 16533–16539.
- [61] G. Kresse, D. Joubert, “*From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*”, Phys. Rev. B 59 (1999) 1758–1775.
- [62] M. Methfessel, A.T. Paxton, “*High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals*”, Phys. Rev. B 40 (1989) 3616–3621.
- [63] D.M. Deaven, K.M. Ho, “*Molecular geometry optimization with a genetic algorithm*”, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 288–291.
- [64] D.J. Harding, T.R. Walsh, S.M. Hamilton, W.S. Hopkins, S.R. Mackenzie, P. Gruene, M. Haertelt, G. Meijer, A. Fielicke, “*Communications: the structure of rh8+ in the gas phase*”, J. Chem. Phys. 132 (2010) 011101.
- [65] J.L.F. Da Silva, M.J. Piotrowski, F. Aguilera-Granja, Hybrid density functional study of small rh_N ($n = 2 - 15$) clusters, Phys. Rev. B 86 (2012) 125430.
- [66] D.J. Harding, P. Gruene, M. Haertelt, G. Meijer, A. Fielické, S.M. Hamilton, W.S. Hopkins, S.R. Mackenzie, S.P. Neville, T.R. Walsh, Probing the structures of gas- phase rhodium cluster cations by far-infrared spectroscopy, J. Chem. Phys. 133 (2010) 214304.
- [67] Shuai Zhang, Chang Geng Luo, Hua Yang Li, Cheng Lu, Gen Quan Li, Zhi Wen Lu. “*First-principle study of silicon cluster doped with rhodium: Rh_2Si_n ($n = 1 - 11$) clusters*”, Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China. (2015).
- [68] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Haser, H. Horn, C. Kölmel, “*Electronic structure calculations on workstation computers: the program system Turbomole*”, Chem. Phys. Lett. 162 (1989) 165–169.
- [69] J.P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, “*Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations*”, J. Chem. Phys. 105 (1996) 9982–9985. [54] F. Weigend, R. Ahlrichs,

Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy, Phys. Chem. Chem. Phys. 7 (2005) 3297–3305.

[70] P.-O. Löwdin, “*Quantum theory of many-particle systems. ii. study of the ordinary hartree-fock approximation*”, Phys. Rev. 97 (1955) 1490–1508.

[71] J.B.A. Davis, S.L. Horswell, R.L. Johnston, “*Application of a parallel genetic algorithm to the global optimization of gas-phase and supported gold-iridium sub-nanoalloys*”, J. Phys. Chem. C 120 (2016) 3759–3765.

[72] Fernando Buendía, Jorge A. Vargas, Roy L. Johnston, Marcela R. Beltrán, “*Study of the stability of small AuRh clusters found by a Genetic Algorithm methodology*” Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, (2017).