



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO TEORICO DE CUMULOS DE
TITANIO HACIENDO USO DE FUNCIONALES
DE LA DENSIDAD

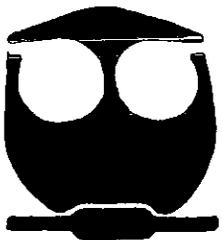
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

ARTURO ISAIAS MARTINEZ ENRIQUEZ



MEXICO, D. F.

2001

2001



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.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

JURADO ASIGNADO:

Presidente	Prof. Francisco Miguel Castro Martínez
Vocal	Prof. Juventino García Alejandre
Secretario	Prof. Fernando Colmenares Landín
1 ^{er} . suplente	Prof. Jorge Morgado Moreno
2 ^o . suplente	Prof. Torvald Germund Axel Höjer Franzen

LUGAR DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y QUÍMICA TEÓRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE QUÍMICA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

ASESOR:



Dr. Francisco Miguel Castro Martínez

SUSTENTANTE:



Arturo Isaías Martínez Enríquez

DEDICATORIA

A MIS PADRES
Y A MIS HERMANAS (ANTONIA Y REINA)
POR EL APOYO INCONDICIONAL
QUE ME HAN BRINDADO.

¿Cuál es el sentido de nuestra vida y cuál es el de la de todos los seres vivientes? Conocer la respuesta a esta pregunta significa ser religioso. Si alguien inquiriese: ¿Tiene sentido formular una pregunta como ésta?, yo le contestaría: El que piensa que su propia vida y la de sus semejantes carece de sentido, no solamente es un desdichado, sino que apenas es apto para vivir.

ALBERT EINSTEIN

La verdadera forma de este árbol no se puede percibir en este mundo. Nadie puede comprender donde acaba, donde principia, ni donde esta su base. Pero con determinación uno debe derribar este árbol con el arma del desapego. Haciendo eso, uno debe buscar ese lugar del cual, habiendo ido una vez, jamás se regresa, y allí rendirse a esa Suprema Personalidad a partir de quien todo ha comenzado, y en quien todo permanece desde tiempo inmemorial.

BHAGAVAD GITA

Índice General

1	Introducción	3
1.1	Cúmulos	5
1.2	Titanio	6
2	Metodología	8
2.1	Introducción	8
2.2	Aproximación de Born-Oppenheimer	9
2.3	Teoremas de Hohenberg y Kohn	11
2.4	Teoría de Funcionales de la Densidad	12
2.4.1	Método de Kohn y Sham	12
2.4.2	Aproximación de densidad local para la energía de intercambio	14
2.4.3	Aproximación de gradiente generalizado para la energía de intercambio (GGA)	15
2.4.4	Aproximación de Vosko-Wilk-Nusair para la energía de correlación	16
2.4.5	Aproximación de Perdew para la energía de correlación de un gas de electrones no homogéneo	17
2.4.6	El programa deMon	18
2.4.7	El programa DGauss 3.0.1	18
3	Resultados	20
3.1	Introducción	20
3.2	Dímero de titanio (T_{i_2})	22
3.3	Cúmulo con tres átomos de titanio (T_{i_3})	26
3.4	Cúmulo con cuatro átomos de titanio (T_{i_4})	30
3.5	Tendencias encontradas	32
3.6	Conclusiones	35

4	Apéndice	38
4.1	Postulados de la mecánica cuántica	38
4.2	Demostración de los Teoremas de Hohenberg-Kohn	41
4.3	Ecuaciones de Kohn y Sham	43

Capítulo 1

Introducción

El estudio de las propiedades físicas y químicas de cúmulos metálicos es actualmente uno de los campos de investigación más interesantes y de gran actividad. Esto es motivado por la influencia que estos estudios tendrán en el diseño de nuevos materiales con aplicaciones tecnológicas [1].

Los cúmulos son agregados de átomos, moléculas o iones que se mantienen unidos por diversas fuerzas de atracción, es solo una convención definir un cúmulo cuando se mantienen unidas tres partículas, pero un agregado de cuatro o más átomos o moléculas es un cúmulo.

Desde el punto de vista teórico, el estudio de cúmulos metálicos representa un reto formidable. Por ejemplo, los cúmulos son sistemas finitos y por lo tanto no tienen una simetría translacional que reduzca el problema a una celda periódica; además la descripción mecánico-cuántica del sistema de n átomos involucra la interacción de un conjunto de núcleos y electrones con lo cual se complica el problema enormemente.

El conocimiento de la estructura electrónica de los cúmulos metálicos que constan de pocos átomos y hasta cientos de ellos es importante por las siguientes razones:

Los metales de transición tienen actividad catalítica cuando se encuentran en forma de pequeñas partículas dispersas, de diámetros menores a 100 Å, y con cocientes de superficie/volumen muy altos [2]; es por ello que los cúmulos poseen propiedades fisicoquímicas intermedias entre los átomos y el estado

metálico (bultos).

Desde la época de John Dalton, cuando la teoría atómica empezaba a ser aceptada, el estudio de la materia fue dividido en dos ramas. Una es la reduccionista, la cual estudia las propiedades de los átomos y las moléculas aisladas. Y la otra se enfocó en las propiedades de los conjuntos grandes de átomos o moléculas. Pero fue hasta los años 70's cuando creció el interés por el estudio de los agregados, ahora llamados cúmulos.

Diferenciar una molécula de un cúmulo puede ser difícil, pero se han estipulado parámetros para su definición. Las moléculas se caracterizan por tener una composición definida, y en la mayoría de los casos estructuras definidas. En cambio un cúmulo, por ejemplo, de átomos de silicio que puede contener 3 ó 10 ó 100 ó más átomos; sus propiedades dependen del número de átomos en el cúmulo y de la estructura más estable. Pero la estructura más estable puede ser un dilema, ya que los cúmulos presentan diversos isómeros estructurales cercanos en energía. Por ejemplo a muy bajas temperaturas el cúmulo Ar_7 , asume su estructura de más baja energía, la bipirámide pentagonal. Pero a más altas temperaturas el cúmulo puede adoptar las estructuras de cercana energía tal como el octaedro con una cara capeada.

Entonces los cúmulos difieren de las moléculas convencionales por su composición y estructura. La mayor parte de las moléculas tienen un número restringido de átomos, composición específica, y casi siempre estructuras únicas. En cambio los cúmulos se componen de N partículas, y como va creciendo el número de átomos van aumentando las estructuras estables. Los cúmulos de una composición dada exhiben distintas conformaciones espaciales y distintas estructuras electrónicas, que generalmente no se distinguen como diferentes especies químicas. Sin embargo existen excepciones, y algunas veces es importante distinguir los isómeros de los cúmulos de la misma composición. Una de las contribuciones de esta tesis es determinar el número de isómeros de más baja energía y encontrar el estado basal de los cúmulos de titanio.

Los cúmulos se estudian por diversas razones, tanto experimentales como teóricas, desde hace aproximadamente 30 años. Con los cúmulos se pueden hacer nuevos tipos de materiales, llevar a cabo reacciones por otras rutas. El estudio del comportamiento de los cúmulos ha ayudado a comprender las

transiciones de fase, el crecimiento de cristales, la catálisis química y los superconductores de alta temperatura.

Los cúmulos se preparan en el laboratorio vaporizando las partículas y luego agregándolas. También se pueden preparar en solución como pequeñas partículas coloidales formadas durante la precipitación o aplicando un campo eléctrico. Actualmente los cúmulos de metales de transición se sintetizan a partir de los vapores producidos por un láser que es enfocado sobre la superficie metálica. Además se han sintetizado cúmulos de diferentes tamaños[3,4]. Esto ha permitido estudiar el comportamiento de diferentes propiedades (como potencial de ionización, afinidad electrónica, energía de unión, actividad catalítica, etc.) en función del tamaño de la partícula.

1.1 Cúmulos

Los cúmulos son agregados de átomos, moléculas o iones que se mantienen unidos por diversas fuerzas de atracción, como son las de enlace químico, o las de tipo electrostático que experimentan los iones con cargas opuestas, enlaces metálicos o las de tipo de Van der Waals que se dan entre átomos de capa cerrada, etc.

Se ha encontrado que las propiedades de los cúmulos varían en función del número de partículas que los componen, ya que cúmulos pequeños presentan estados cuánticos discretos, y los muy grandes tienden a formar, aunque de manera incipiente, una estructura de bandas. Por ello, uno de los objetivos del estudio de cúmulos es observar como varían las propiedades físicas y químicas como función del tamaño del cúmulo. De esta forma se observa como emergen las propiedades de la materia condensada a partir del crecimiento átomo por átomo de los cúmulos originales. El tamaño crítico para el cual las propiedades físicas del cúmulo convergen a las propiedades de la materia condensada depende del tipo de átomo y de la propiedad física en cuestión. Por ejemplo los cúmulos de pocos átomos de mercurio son aislantes y los átomos se encuentran unidos por fuerzas de Van der Waals, pero los cúmulos de cientos de átomos de mercurio son conductores y presentan un enlace de tipo metálico.

1.2 Titanio

Los elementos transicionales se caracterizan porque utilizan los orbitales nd y $(n + 1)s$ en la formación de los enlaces. El Titanio es el segundo elemento del bloque d y posee cuatro electrones de valencia, y una configuración electrónica en su estado basal $[Ar]3d^24s^2$.

El estado de oxidación más estable y común es el 4^+ , los compuestos cuyo estado de oxidación es menor, -1 , 0 , 2 y 3 son muy fácilmente oxidados a Ti^{4+} por el aire, el agua u otros reactivos. La energía necesaria para eliminar cuatro electrones es muy grande, de este modo el Ti^{4+} no tiene existencia real: generalmente los compuestos de Ti^{4+} son de naturaleza covalente.

El titanio es relativamente abundante en la corteza terrestre. Los minerales más importantes son el rutilo TiO_2 y la ilmenita $FeTiO_3$. Como el metal tiene algunas propiedades metalúrgicas excepcionalmente valiosas, se ha desarrollado un método caro para obtenerlo en estado metálico. El metal posee una red cristalina compacta hexagonal, es duro, refractario (P.f. $1680\text{ }^\circ\text{C}$, P.eb. $3260\text{ }^\circ\text{C}$), es buen conductor de la electricidad. Sin embargo es sumamente liviano en comparación con otros metales con propiedades mecánicas y térmicas similares. Es extremadamente resistente a algunos tipos de corrosión, por ello se emplea en aplicaciones especiales en turbinas, equipo para la industria química y equipo marino, además es ampliamente usado en pigmentos, aleaciones en metalurgia, tinturas, agentes blanqueadores, materiales refractarios (vidrios, esmaltes, vidriados), alumbrado incandescente, cementos, abrasivos, tintas, preparaciones medicinales, fijación de nitrógeno, en la fabricación de aeronaves, usos marinos, en ciencia pura y en catálisis.

El mineral de titanio se encuentra en el país en los estados de Hidalgo, Guanajuato, Jalisco, Oaxaca y Morelos. Sin embargo estas fuentes no han sido explotadas de manera exhaustiva, con excepción de los depósitos de Pluma Hidalgo, en el Estado de Oaxaca.

A pesar del crecimiento tan rápido en la investigación referente a los cúmulos de metales de transición, los estudios sobre los cúmulos de titanio son aun muy limitados. En 1992 Lian y colaboradores [30] estudiaron la disociación inducida por colisión de Ti_n^+ ($n = 2 - 22$) con xenón utilizando espectrofotometría de masas, encontraron que la energía de ionización cam-

bia significativamente como una función del tamaño del cúmulo, además encontraron máximos locales en $n= 7, 13$ y 19 , a estos máximos les asignaron posibles estructuras con simetría pentagonal. Wu y colaboradores [31] estudiaron por espectroscopía fotoelectrónica los aniones de los cúmulos de titanio, observaron que los estados $3d$ surgen alrededor del cúmulo de más de ocho átomos donde los estados $3d$ se ensanchan y evolucionan a la banda del bulto. Además encontraron fluctuaciones en la afinidad electrónica para Ti_n de $n= 3$ a 7 y un aumento monotónico hacia la función trabajo del bulto, a partir de $n=8$.

Los estudios teóricos encontrados son el de Bauschlicher y colaboradores [22] en el cual estudian los estados más cercanos en energía del Ti_2 utilizando interacción de configuraciones multirreferencial (MRCI), encontraron dificultades en encontrar el estado basal debido a los grandes efectos de correlación de las capas internas ($3s$ y $3p$).

Capítulo 2

Metodología

2.1 Introducción

En la mayoría de los casos, las soluciones a la ecuación de Schrödinger son muy complicadas. En 1964, Hohenberg y Kohn . Demostraron un teorema que dio la pauta para la creación de una nueva metodología, en donde la densidad electrónica juega un papel primordial. En la actualidad se le conoce a dicha metodología como la teoría de funcionales de la densidad (DFT). En su versión práctica, la teoría de funcionales de la densidad representa un procedimiento que resuelve la ecuación de Schrödinger con mayor simplicidad que los métodos tradicionales que recurren al uso exclusivo de la función de onda. Esta técnica se usa para el cálculo de estructuras moleculares, y para la determinación de su estado basal.

En este capítulo se describe de forma breve la teoría de funcionales de la densidad desde sus principios, con un seguimiento lógico. Se presentará el teorema de Hohenberg-Kohn como fundamento matemático en el que se sustenta la teoría.

Primero se hace referencia a la aproximación de Born-Oppenheimer que desacopla los movimientos nucleares de los electrónicos. Es así como surge una ecuación de Schrödinger puramente electrónica, a partir de la cual se establece el teorema de Hohenberg-Kohn. Posteriormente se describe la versión práctica de la teoría desarrollada por Kohn y Sham en 1965, la cual incluye la aproximación de densidad local. Finalmente, se presentan los logros más re-

cientes que mejoran la aproximación local y que dan lugar a la aproximación no local.

2.2 Aproximación de Born-Oppenheimer

El estudio mecánico cuántico de un sistema molecular implica resolver la ecuación de Schrödinger asociada a tal sistema. Sin embargo, las interacciones que se dan entre los elementos del sistema complican la solución de la ecuación de onda. De aquí surge la necesidad de hacer aproximaciones, primeramente en el Hamiltoniano para eliminar términos y entonces poder resolver la ecuación de Schrödinger.

La aproximación de Born-Oppenheimer se basa en la gran diferencia de masas que existe entre el electrón y el núcleo. Si el núcleo es miles de veces más pesado que el electrón, es de esperarse que se mueve muy lentamente en comparación con los electrones. Por lo tanto, como primera aproximación se descarta el movimiento nuclear, sin impedimento alguno de que se retome nuevamente.

El Hamiltoniano para un sistema que consiste de S núcleos y N electrones está dado como:

$$\hat{H} = \hat{T}_R + \hat{h} + \hat{V} \quad (2.1)$$

Donde \hat{T}_R es el operador de energía cinética de los núcleos, \hat{h} es la suma de los operadores monoeléctronicos que describen la energía cinética electrónica y la energía potencial atractiva entre núcleos y electrones, \hat{V} es el operador de energía potencial repulsivo nuclear y electrónico.

Para encontrar la función de onda Ψ perteneciente al sistema se tiene que resolver la ecuación de Schrödinger correspondiente a este Hamiltoniano, es decir:

$$\hat{H}\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (2.2)$$

donde E es la energía total de la molécula. r representa en forma genérica las coordenadas electrónicas y R las coordenadas nucleares. Al resolver la

ecuación de Schrödinger significa físicamente que la función de onda Ψ debe absorber toda la información contenida en el hamiltoniano \hat{H} , por ejemplo, el tipo y número de elementos que conforman al sistema, las clases de interacción entre tales elementos, así como su geometría.

Con objeto de desacoplar el movimiento electrónico del nuclear se propone que la función de onda de la molécula sea separable en la forma:

$$\Psi(r, R) = \psi_R(r)\phi(R) \quad (2.3)$$

Donde $\psi_R(r)$ es la función de onda electrónica que depende exclusivamente de los estados cuánticos electrónicos para una configuración molecular dada, expresada por las coordenadas nucleares R . Dentro de la aproximación de núcleos fijos, como lo es en la aproximación de Born-Openheimer, la dependencia posicional de Ψ con respecto a R es en forma paramétrica, es decir, existen en general diferentes funciones de onda para diferentes conformaciones nucleares. La función de onda $\phi(R)$, por otro lado, describe los movimientos rotacional y vibracional de los núcleos inmersos en el potencial generado por los electrones.

Si suponemos que el operador $\hat{h} + \hat{V}$ representa un Hamiltoniano puramente electrónico que satisfaga la ecuación de Schrödinger:

$$[\hat{h} + \hat{V}]\psi_R(r) = \varepsilon(R)\psi_R(r) \quad (2.4)$$

Donde $\varepsilon(R)$ es la energía total de los N electrones (no se debe confundir con la energía molecular E dada en (2.2) moviéndose en el campo de S núcleos fijos, considerando la energía de repulsión entre ellos. Ahora, si se sustituye la función de onda separable (2.3) en la ecuación de onda (2.2), asumiendo el Hamiltoniano para S núcleos y N electrones; reorganizando ecuaciones, queda:

$$\psi_R(r)\hat{T}_R\phi(R) + \phi(R)[\hat{h} + \hat{V}]\psi_R(r) = E\psi_R(r)\phi(R) \quad (2.5)$$

Ya que los núcleos son más masivos que los electrones, el primer término de la ecuación anterior se puede despreciar, ya que representa la energía cinética nuclear, que es despreciable con respecto a la electrónica.

$$\phi(R)[\hat{h} + \hat{V}]\psi_R(r) = \varepsilon(R)\psi_R(r)\phi(R) \quad (2.6)$$

de ahora $\varepsilon(R)$ sustituye a $E(R)$ debido a que se despreció al movimiento nuclear. Al dividir ambos miembros entre $\phi(R)$ se tiene:

$$[\hat{h} + \hat{V}]\psi_R(r) = \varepsilon(R)\psi_R(r) \quad (2.7)$$

Esta expresión es idéntica a la ecuación (2.4), por lo tanto, corresponde a la ecuación de Schrödinger puramente electrónica, y por lo tanto nos enfocamos en resolver esta ecuación.

La aproximación de Born-Oppenheimer deja de ser válida cuando los núcleos se mueven a velocidades comparables a las de los electrones, o cuando $\psi_R(r)$ varía lentamente con respecto a las coordenadas nucleares. Tales situaciones se dan al hacer colisionar los átomos o moléculas a velocidades relativas, o cuando la función de onda del sistema cambia drásticamente en el cruce evitado de superficies de potencial.

Teoremas de Hohenberg y Kohn

La energía del estado basal es un funcional de la densidad electrónica. Hohenberg y Kohn desarrollaron dos teoremas que demuestran esta aseveración:

El Teorema 1 determina una relación entre la densidad del estado basal de un sistema y el potencial externo, siempre y cuando el estado basal no sea degenerado.

TEOREMA 1

Si ψ_1 es una función de onda del estado basal de un sistema con N electrones que se encuentran bajo la influencia del potencial externo V_1 , y ψ_2 es la función de onda del estado basal del sistema con potencial externo V_2 , entonces las densidades correspondientes ρ_1, ρ_2 son diferentes.

TEOREMA 2

La densidad del estado basal de un sistema será aquella que minimice la energía.

Las demostraciones de ambos teoremas se encuentran en el apéndice.

En base a estos dos teoremas se encuentra una relación para $E^{HK}[\rho]$ que es la energía como un funcional de la densidad:

$$E^{HK}[\rho] = F^{HK}[\rho] + \int V(r)\rho(r)dv \quad (2.8)$$

donde $F^{HK}[\rho]$ es conocido como el funcional universal de Hohenberg-Kohn, debido a que tiene la misma forma para cualquier sistema electrónico, y no involucra al potencial externo en forma explícita. En la ec. (2.8) se observa que la densidad solo aparece en forma explícita en el segundo término. No obstante, resulta que toda la expresión es un funcional de la densidad.

2.4 Teoría de Funcionales de la Densidad

Las raíces del desarrollo de la teoría de funcionales de la densidad se encuentra en el tratamiento precuántico del gas de electrones realizado por Drude en 1900 al diseñar un modelo del estado metálico. Y una versión cuántica del gas de electrones fue llevada a cabo por Sommerfeld al describir el sistema con una estadística de Fermi-Dirac. Estas ideas fueron incorporadas en el esquema del átomo conocido como el modelo de Thomas-Fermi-Dirac. Y en 1964 Hohenberg y Kohn y en 1965 Kohn y Sham cimentaron las bases de la teoría.

2.4.1 Método de Kohn y Sham

De acuerdo a lo anterior, la energía del estado basal de un sistema de N electrones que se encuentra bajo la influencia de un potencial externo V (si se asumen núcleos fijos) es un funcional de la densidad electrónica. Esto implica que tanto la energía cinética y la energía potencial son funcionales de ρ , por lo tanto:

$$E[\rho] = \int \rho(r)V(r)dv + F[\rho] \quad (2.9)$$

con

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.10)$$

donde V_{ee} es la interacción entre electrones y T la energía cinética de estos.

Una de las más importantes contribuciones a la energía total es la energía de intercambio y correlación, y la debemos definir tal como lo hacen Kohn y Sham. De acuerdo al Teorema 2, la densidad exacta ρ , minimiza la energía.

El método de Kohn y Sham consiste en introducir los términos de intercambio y correlación inherentes al sistema de la manera más sencilla posible. Para esto, se supone un sistema de N electrones interactuantes donde el movimiento de la partícula afecta el movimiento de las demás. La energía cinética de este sistema, por convención se denota por T . Y esta está dada por:

$$T = -\frac{1}{2} \sum_i^N n_i \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (2.11)$$

donde φ_i es el orbital i -ésimo y n_i su número de ocupación con un valor posible entre 0 y 1. De acuerdo con Hohenberg y Kohn, T es un funcional de la densidad electrónica total,

$$\rho(r) = \sum_i^N n_i |\varphi_i(r)|^2 \quad (2.12)$$

Como $0 \leq n_i \leq 1$ entonces existe la posibilidad de tener N orbitales parcialmente llenos que describen a la función de onda del sistema. Kohn y Sham hacen que todos los números de ocupación n_i sean iguales a uno para N orbitales llenos, y cero para los demás con objeto de introducir una versión simplificada de T y ρ , de la función de onda electrónica ψ , la cual se puede expresar como un sólo determinante de Slater compuesta por los N orbitales ocupados.

El método de Kohn y Sham permite expresar la función de onda electrónica de una forma simplificada, representándola tan sólo por un determinante de Slater compuesto por N orbitales, además se introducen las contribuciones de intercambio y correlación, como funcionales de la densidad, dentro del Hamiltoniano correspondiente al sistema. Por lo cual se evita trabajar no sólo con términos que consideran la correlación en forma perturbativa, sino también con funciones de onda que involucran un gran número de determinantes compuestos por orbitales parcialmente llenos. Por ello se espera

que los cálculos al resolver la ecuación de Schrödinger sean menos costosos computacionalmente. Pero a pesar de esto aún no se conoce la forma del funcional de intercambio y correlación, además que la función de onda y la densidad electrónica son las variables fundamentales en esta metodología.

Las ecuaciones de Kohn y Sham son muy complejas ya que están acopladas sobre si mismas. El acoplamiento surge en el potencial V_{eff} que depende de la densidad ρ , la cual depende de los orbitales electrónicos restantes. A pesar de ello las ecuaciones de Kohn y Sham se pueden resolver por una técnica iterativa, dando lugar a los N orbitales ideales, conocidos como los orbitales de Kohn y Sham. En este caso todos los electrones participan en V_{eff} , pero existe una desventaja, ya que V_{eff} se encuentra indeterminado puesto que no se da la forma del funcional de la energía de correlación E_{xc} . Pero en la siguiente sección se describen las aproximaciones de E_{xc} , más difundidas.

2.4.2 Aproximación de densidad local para la energía de intercambio

Primero separamos los términos:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (2.13)$$

y para derivar una expresión de E_x que es la energía de intercambio, se deben de representar los orbitales electrónicos en términos de ondas planas confinadas en una región del espacio:

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{V}} \quad (2.14)$$

donde V es el volumen del espacio en el cual el electrón esta confinado, y \mathbf{k}_i el vector de onda asociado a tal partícula. El objetivo es llegar a una expresión de la densidad electrónica ρ en términos del momento máximo k_{max} , $\rho = \rho(k_{max})$, y para la energía de intercambio $E_x = E_x(k_{max})$, este proceso nos ayudara a relacionar E_x y ρ con k_{max} . Así se obtiene el funcional $E_x(k_{max}) = E_x(k_{max}(\rho)) = E_x[\rho]$.

Después de relacionar ρ con k_{max} a partir de la matriz de densidad reducida de orden uno bajo la aproximación de ondas planas, la expresión resultante es:

$$E_x = -\frac{3}{4}(3/\pi)^{1/3} \int \rho^{4/3}(r) dv \quad (2.15)$$

Esta expresión representa la aproximación local a la energía de intercambio. La aproximación local se debe a que en su derivación los orbitales fueron aproximados por ondas planas, lo cual equivale a considerar un gas de electrones no interactuantes con densidad constante ρ_0 confinado en un pequeño elemento de volumen V . El potencial asociado al término de intercambio local se determina por:

$$V_x(r) = \frac{\delta E_x}{\delta \rho(r)} = -\left[\frac{3}{\pi}\rho(r)\right]^{(1/3)} \quad (2.16)$$

Sustituyendo este potencial en las ecuaciones de Kohn y Sham, queda:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dv' + V_x(r) + V_c(r)\right]\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i \quad (2.17)$$

A esta aproximación se le conoce como aproximación local de la densidad o *LDA* por sus siglas en inglés.

2.4.3 Aproximación de gradiente generalizado para la energía de intercambio (GGA)

Si se calculan energías totales a nivel atómico usando la aproximación LDA, en general se subestiman los valores experimentales hasta en un 10 %. Para que exista más exactitud se generaron correcciones a la energía de intercambio y de correlación. Para la aproximación LDA, el valor de la densidad electrónica es diferente para cada punto, pero no da información acerca del comportamiento de la densidad en las vecindades alrededor de dichos puntos. Por lo tanto la aproximación de gradiente toma en cuenta las inhomogeneidades de la nube electrónica que no se toman en cuenta en el nivel local.

El funcional utilizado en este trabajo es el de Perdew y Wang [16], el cual es una expansión de la aproximación local. Este es:

$$E_x[\rho] = A_x \int dv \rho^{4/3} F(s) \quad (2.18)$$

donde

$$s = |\nabla\rho|/2k_F\rho, \quad F(s) = (1 + 1.296s^2 + 14s^4 + 0.2s^6)^{1/15} \quad (2.19)$$

En esta aproximación se adiciona un término correctivo a la aproximación *LSDA*, y depende del gradiente de ρ , este término tiene dimensiones de energía y se le conoce como corrección inhomogénea. Las energías de intercambio de átomos esféricamente simétricos calculados con esta aproximación, se desvían el 1% con respecto a las energías exactas[16].

2.4.4 Aproximación de Vosko-Wilk-Nusair para la energía de correlación

Si la aproximación local de la densidad se utiliza para el cálculo de la energía de correlación:

$$E_c[\rho] = \int \rho \epsilon_c(\rho) dr \quad (2.20)$$

donde ϵ_c es la densidad de energía de correlación y ρ es la densidad de un gas homogéneo de electrones, esto da lugar al funcional *LSDA* propuesto por Vosko, Wilk y Nusair.

Vosko y Wilk investigaron a los funcionales de la energía de correlación diseñados para corregir la autointeracción de tal manera que se cumplan dos cosas: *a.* Que E_c sea cero para sistemas de un solo electrón y *b.* Que E_c se reduce a *LSD* en el límite de densidades electrónicas que varían suavemente. La expresión es:

$$\begin{aligned} E_c^A[\rho_\alpha, \rho_\beta] &= E_c^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] - \sum_\sigma N_\sigma E_c^{LSD}[\rho_\sigma/N_\sigma, O] \\ &= \sum_\sigma \int \rho_\sigma \epsilon_c[\rho_\alpha, \rho_\beta] - \epsilon_c[\rho_\sigma/N_\sigma, O] \end{aligned} \quad (2.21)$$

donde N_σ es el número total de electrones de espín σ . Esto es equivalente a remover la autocorrelación de N_σ distribuciones electrónicas cada una de densidad ρ_σ/N_σ . Este procedimiento fue aplicado a algunos átomos y Vosko y Wilk concluyeron que el intercambio Hartree-Fock más la aproximación de la correlación local es superior al esquema *LSD* para el cálculo de energías totales y de densidades para un espín dado [15].

2.4.5 Aproximación de Perdew para la energía de correlación de un gas de electrones no homogéneo

El funcional de Perdew es una corrección al funcional de Langreth y Mehl (ML), estos recurrieron al uso de la teoría *Random - phase approximation* para interpolar la energía de correlación entre un gas de electrones de baja y alta densidad. Tomando en cuenta la polarización de spin, α y β denotan el spin hacia arriba o hacia abajo, respectivamente. Perdew propone el funcional como:

$$E_c[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int dv \rho \epsilon_c[\rho_\alpha, \rho_\beta] + \int dv d^{-1} \exp(-\Phi) C(\rho) \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho^{(4/3)}} \quad (2.22)$$

donde:

$$\Phi = 1.745 f \left[\frac{C(\infty)}{C(\rho)} \right] \frac{|\nabla \rho|}{\rho^{(7/6)}} \quad (2.23)$$

$$C(\rho) = \frac{0.001667 + [0.002568 + \alpha r_s + \beta r_s^2]}{[1 + \gamma r_s + \delta r_s^2 + 10^4 \beta r_s^3]} \quad (2.24)$$

$$\rho = 3/4\pi r_s^3 \quad (2.25)$$

$$\alpha = 0.023266 \quad \beta = 7.389 \times 10^{-6} \quad \gamma = 8.723 \quad \delta = 0.472 \quad f = 0.11 \quad (2.26)$$

$$d = 2^{1/3} \left\{ \left[\frac{(1+\xi)}{2} \right]^{5/3} + \left[\frac{(1-\xi)}{2} \right]^{5/3} \right\}^{1/2} \quad (2.27)$$

$$\xi = \frac{[\rho_\alpha - \rho_\beta]}{[\rho_\alpha + \rho_\beta]} \quad (2.28)$$

$$\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta \quad (2.29)$$

Este funcional puede utilizarse en: un gas de electrones cuya densidad varíe lentamente, para átomos, moléculas, iones y superficies metálicas [17].

2.4.6 El programa deMon

El estudio se realizó a través de cálculos a primeros principios (ab initio) del tipo "todos los electrones" con el programa deMon. Este programa emplea un método basado en DFT en el que la función de onda se aproxima mediante una Combinación Lineal de Orbitales del Tipo Gaussiano (LCGTO). Se emplearon los conjuntos de bases de calidad DZVP2 (63321/5211*/41+), optimizadas explícitamente para cálculos DFT. También se utilizaron bases auxiliares de orbitales tipo Gaussianos para describir la densidad electrónica y el potencial de intercambio y correlación.

Las geometrías se optimizaron por medio del algoritmo de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno minimizando la norma del gradiente (con un criterio de 10^{-5} u.a.). Para la energía total se empleó un criterio de tolerancia de convergencia de 10^{-6} u.a. y para la densidad electrónica de 10^{-5} u.a. Estos criterios son necesarios para una correcta determinación de la estructura de más baja energía (estado basal) para una geometría dada del sistema. Por último, se realizó un análisis vibracional bajo la aproximación del oscilador armónico; esto arroja información importante acerca de la naturaleza y estabilidad (si se trata de un mínimo o de un estado de transición) de las geometrías optimizadas. Además, deMon calcula propiedades químicas de interés, tales como el momento dipolo, frecuencias armónicas y poblaciones de Mulliken. deMon utiliza aproximaciones locales y no locales para aproximar las energías de intercambio y correlación. Para el nivel local se utilizó el nivel LSD para simular el intercambio, y la aproximación de Vosko-Wilk-Nusair para simular la correlación. Para el nivel no local se utilizó el intercambio de Perdew-Wang y para la correlación el funcional GGA de Perdew. Los cálculos se realizaron en la supercomputadora *Origin 2000* de la UNAM.

2.4.7 El programa DGauss 3.0.1

DGauss es un código basado en DFT y hace uso de orbitales del tipo gaussiano para la construcción de la función de onda. Está diseñado para aprovechar al máximo el conocimiento actual de algoritmos vectoriales y paralelos para la evaluación de las integrales y otros procedimientos numéricos (como el cálculo de los términos de intercambio y correlación) que demandan gran poder computacional.

Este programa corre a través de UniChem, esta es la interfaz gráfica del usuario donde se envían los cálculos. Los resultados se visualizan en estaciones de trabajo Silicon Graphics. La parte encargada de hacer los cálculos es ejecutada en una supercomputadora Cray-YMP4/464 de la UNAM.

Para geometrías fijas y optimizadas DGauss evalúa propiedades tales como cargas de Mulliken, momentos multipolares, orbitales moleculares, densidades electrónicas, densidades de spin y potenciales electrostáticos; estos cálculos pueden ser llevados a cabo a nivel LSDA o GGA. DGauss utiliza el procedimiento de campo autoconsistente (SCF) para el cálculo de las energías, las cuales son calculadas en función de la geometría molecular. Estas energías contienen la energía cinética de los electrones, las atracciones electrón-núcleo, las interacciones de intercambio y correlación entre electrones y las repulsiones entre núcleos.

DGauss es una implementación analítica de funcionales de la densidad, utiliza conjuntos de base gaussianos, lo que permite utilizar la experiencia previa de cálculos moleculares Hartree-Fock. La forma general de una función de tipo *s* Gaussiana es:

$$\chi_{\mu}(r) = e^{-\zeta(r-r_a)^2} \quad (2.30)$$

En el caso de las funciones Gaussianas de tipo *p* y *d*, es necesario añadir factores *x*, *y*, *z* a la expresión anterior.

$$\chi_{\mu}(r) = \sum_i d_i e^{-\zeta_i(r-r_a)^2} \quad (2.31)$$

Típicamente la suma va de uno a diez exponentes; a las funciones del tipo anterior se les llama gaussianas contraídas.

Este programa se utilizó para realizar los cálculos de las geometrías optimizadas en deMon para poder realizar la visualización de los orbitales moleculares y así poder llevar a cabo un análisis más profundo de las propiedades electrónicas de los cúmulos. Para todos los cálculos se utilizaron bases DZVP2 con bases auxiliares A2, con un criterio de convergencia de 1×10^{-7} u.a. para la energía, 1×10^{-5} u.a. para la densidad y 5×10^{-4} u.a. para el gradiente de la densidad.

Capítulo 3

Resultados

3.1 Introducción

En este capítulo se presentan los resultados de los cálculos tanto a nivel local (LSDA), como a nivel no local (GGA) de las geometrías optimizadas con el programa deMon. También se realizaron cálculos con el programa DGauss, estos fueron visualizados con la interfaz Unichem. Los criterios de convergencia utilizados en ambos programas se mencionaron anteriormente.

Además, se realiza una comparación con los resultados experimentales en los casos en que existen estos, cabe hacer notar que no existen resultados experimentales para las geometrías de estos cúmulos y en algunos casos no se sabe cual es el estado basal de estos, de tal manera que nuestros resultados teóricos tienen un carácter predictivo para esta propiedad.

Para los átomos en deMon es posible realizar cálculos con una aproximación esférica para átomos de capa llena y semillena, y para átomos de capa abierta se puede utilizar la aproximación esférica o la no esférica. Los cálculos realizados para el átomo de titanio se realizaron con la aproximación no esférica a nivel LSDA y GGA. Además se realizaron cálculos del Ti^{+} y del Ti^{-} , para así poder encontrar la AE y el PI del átomo.

Para poder calcular las energías de enlace fue necesario calcular la energía del átomo de Ti en dos distintas configuraciones ($Ti^{*} \ ^5F$, $4s^1 3d^3$ y el $Ti \ ^3F$, $4s^2 3d^2$, en este tipo de cúmulos la configuración de Ti^{*} es la que tiende a ocur-

rir, pero el 3F corresponde al estado basal del átomo, por lo que se realizaron los cálculos para poder determinar cual es el estado de más baja energía con DFT. En este caso la configuración de más baja energía resultó ser el 3F , $4s^23d^2$ para el nivel GGA, y el 5F , $4s^13d^3$ para el nivel LSDA. Los resultados se presentan en la tabla 3.1.

	Energía (h) LSDA	ΔE (eV) LSDA	Energía (h) GGA	ΔE (eV) GGA
[Ar] $4s^23d^2$	-847.185265	0.022	-849.497239	0
[Ar] $4s^13d^3$	-847.186091	0	-849.481580	0.426
[Ar] $4s^23d^1$	-846.761824	4.593	-849.074296	4.349
[Ar] $4s^13d^2$	-846.930687	0	-849.234171	0
[Ar] $4s^23d^3$	-847.213017	0	-849.519045	0
[Ar] $4s^13d^4$	-847.163176	1.356	-849.458549	1.646

Tabla 3.1: Para el Ti a nivel GGA, se obtuvo como estado basal la configuración $4s^23d^2$, que es la configuración conocida como basal [27], en cambio a nivel local ambas configuraciones resultaron cuasidegeneradas y como estado de más baja energía se obtuvo la configuración electrónica $4s^13d^3$. Para el Ti^+ en LSDA y GGA el estado basal es el $4s^13d^2$, y para el Ti^- se encontró la configuración $4s^23d^3$ como estado basal en ambos niveles de cálculo.

Los cálculos de energía de enlace se realizaron de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$D_c = -(E_T/n - E_{T_{base}}) \quad (3.1)$$

Donde E_T es la energía total del cúmulo, D_e es la energía de enlace, n es el número de átomos del cúmulo y $E_{T_{base}}$ es la energía del átomo de titanio en su estado basal.

Para determinar los potenciales de ionización (PI) y las afinidades electrónicas (AE), se realizaron cálculos de los cationes y aniones de los cúmulos neutros. Calculándose de la siguiente manera:

$$PI = E_T(Ti_n^+) - E_T(Ti_n) \quad (3.2)$$

$$AE = E_T(Ti_n) - E_T(Ti_n^-) \quad (3.3)$$

Existe otra forma de calcular el PI y la AE por medio del teorema de Koopman, sin la necesidad de realizar los cálculos de los iones, pero este método es muy imperfecto [18]. por ello se realizaron los cálculos de los cationes y aniones. Para determinar el PI y la AE por medio de teorema de Koopman se realiza lo siguiente:

$$PI = E_{HOMO} \quad ; \quad AE = E_{LUMO} \quad (3.4)$$

donde E_{HOMO} y E_{LUMO} son las energías de los orbitales moleculares HOMO y LUMO del cúmulo neutro.

Por medio de DFT es posible calcular los PI y las AE de dos formas, una es realizando el cálculo conservando la geometría del cúmulo neutro, a este proceso se le llama proceso vertical; cuando se relaja la estructura del cúmulo iónico se llama proceso adiabático. Obviamente el proceso adiabático lleva más tiempo en determinarse, ya que se debe de relajar la estructura, pero este es más real, porque al quitar o poner un electrón cambian las interacciones electrostáticas y por ende la distancia nuclear.

3.2 Dímero de titanio (Ti_2)

Distintos autores han realizado cálculos para este cúmulo, en los cuales se reportaron distintos resultados; por ejemplo, Fursova [19] encontró como estado basal el estado de bajo espín $^1\Sigma_g^+(1\pi_u^4 1\sigma_g^2 2\sigma_g^2)$ con una distancia de equilibrio de 1.96 Å, utilizando el método variacional discreto (DVM- X_α), el cual utiliza orbitales tipo Slater. En 1985 Walch y Bauschlicher [21] sugieren dos estados. el $^7\Sigma_u^+(1\sigma_g^2 2\sigma_g^1 1\sigma_u^1 1\pi_u^2 2\delta_g^2)$ y el $^1\Sigma_g^+(1\sigma_g^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4)$ [19] a un nivel CI (interacción de configuraciones) -con más de 180000 configuraciones-. El estado basal que encontraron fue el $^1\Sigma_g^+$, que tiene un triple enlace $3d$, $r_e=1.97$ Å, $\omega_e = 438cm^{-1}$. A 0.4 eV por arriba del estado basal, encontraron el $^7\Sigma_u^+$ con $r_e=2.63$ Å, $\omega_e = 205cm^{-1}$. Supusieron que el $^1\Sigma_g^+$ era el estado basal ya que el valor de ω_e es muy cercano al experimental $409.7cm^{-1}$ [20]. en matriz aislada de argón, Walch y Bauschlicher apoyaron este resultado porque los cálculos CI generalmente describen mejor los estados de alto espín que los de bajo espín[21].

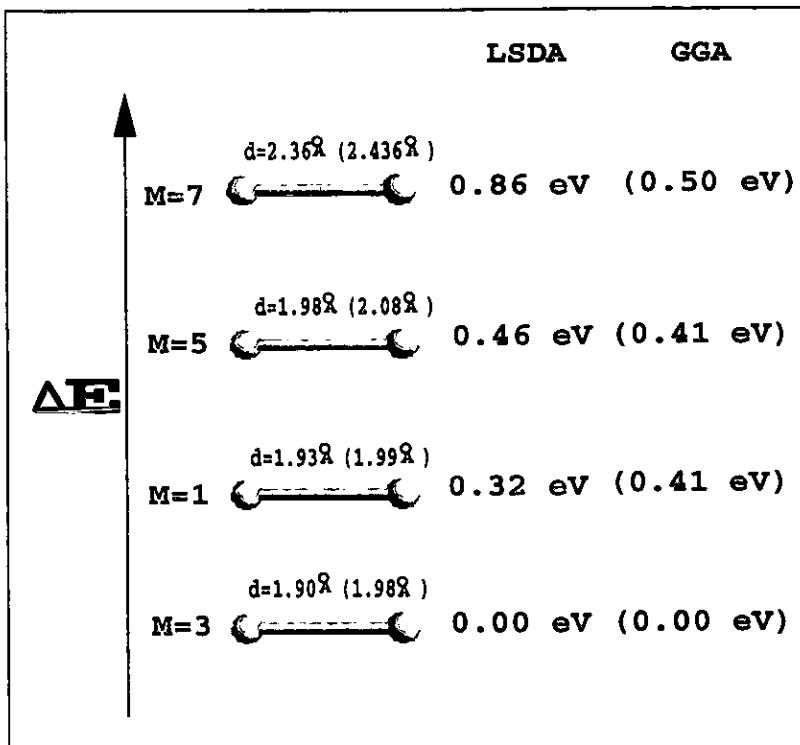


Fig.1. En esta figura se presentan las distancias de enlace encontradas para Ti_2 . Además se presentan las diferencias de energía total entre el estado basal y los distintos estados excitados. Los valores entre paréntesis pertenecen a los cálculos a nivel GGA y los restantes son los optimizados a nivel local.

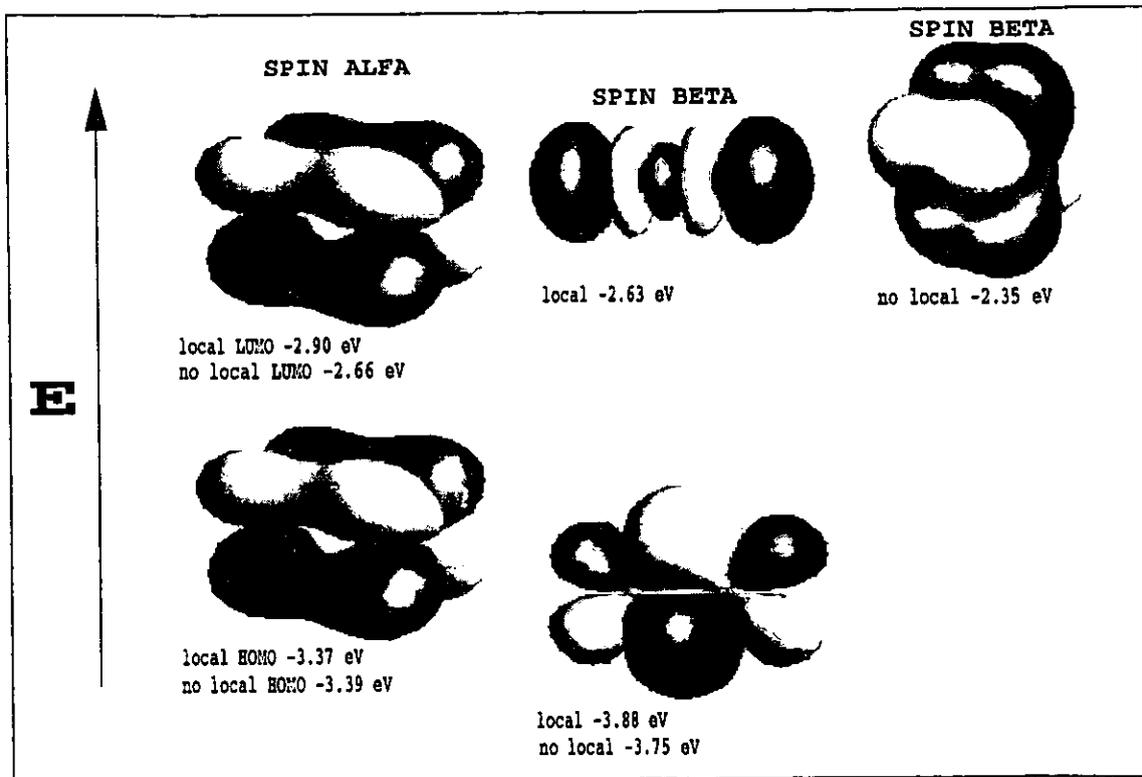


Fig.2. Orbitales HOMO y LUMO encontrados para el dímero de titanio en su estado basal (M=3). A nivel local la diferencia entre el HOMO y el LUMO es 0.47 eV y para el nivel no local la diferencia es 0.73 eV.

Bauschlicher *et al.*[22] están a favor de que el estado estado basal es el ${}^3\Delta_g$, ya que tuvieron dificultades en asignar el estado basal, porque utilizando un método de correlación de valencia inducida y una técnica MRCI (Interacción de configuraciones multireferencial), predicen como estado basal el ${}^7\Sigma_u^+$. En cambio utilizando efectos de correlación de capas internas ($3s$ y $3p$) y métodos MCPF y CCI, los estados más bajos en energía son el ${}^1\Sigma_g^+$ y el ${}^3\Sigma_g$, resultando como estado basal el ${}^3\Sigma_g$, y muy cercano en energía el estado ${}^1\Sigma_g^+$. Bauschlicher se decide por el triplete porque el valor de ω_e es cercano al experimental, sus resultados con el método MCPF son $r_e = 3.689a_0$ (1.95 Å), $\omega_e = 406cm^{-1}$ para el ${}^3\Delta_g$. Estudios experimentales más recientes[24] de espectroscopia fotoelectrónica confirman que el estado basal es el ${}^3\Delta_g$.

En este trabajo se realizaron los cálculos a nivel local y no local de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), para las multiplicidades 1, 3, 5 y 7, resultando como estado basal el triplete, que es un dímero estable que proviene de las siguientes configuraciones atómicas $Ti^* {}^5F, 4s^13d^3$, la formación de esta configuración requiere de una energía de promoción Ep de la configuración del estado basal que es $Ti {}^3F, 4s^23d^2$, Ep se define como la energía requerida para preparar átomos separados en sus estados basales y adaptarlos para los estados enlazantes. El ${}^5F + {}^5F$ genera el ${}^3\Delta_g$, que es el mismo estado basal que sugieren Bauschlicher *et al.* y Doverstal *et al.* El sistema más cercano en energía es el singulete +0.32eV (a nivel local), la diferencia es suficiente como para afirmar que el estado basal es el triplete, esto se confirma con la diferencia encontrada a nivel no local (0.41 eV), ya que esta es una versión más exacta de DFT. Además se encontró a nivel no local que los estados singulete y quintuplete son degenerados. El septuplete tiene una energía mucho mayor que el triplete +0.86 eV en LSDA y +0.5 eV en GGA.

Los resultados de los cálculos realizados a nivel local y no local se presentan en la Fig.1, en la cual se observa que el sistema de mínima energía es el triplete para ambos niveles cálculo. En todos los casos la distancia de enlace es más corta para los cálculos a nivel local, en cambio la distancia es más larga para el nivel no local. Las distancias de enlace de los sistemas triplete, singulete y quintuplete son muy parecidas, esto es porque los ordenes de enlace de Mayer también son muy parecidos (alrededor de 2.5), pero no es así para el septuplete que tiene una distancia de enlace mucho mayor que los otros sistemas, esto es congruente con el orden de enlace de Mayer (2.2). ya

que este sistema tiene más electrones desapareados.

El análisis de Mayer produce ordenes de enlace que tienen significado desde el punto de vista químico. Sin embargo, es importante hacer notar que este esquema de enlace no es riguroso, y que con otros modelos de enlace químico, se pueden obtener otras interpretaciones del mecanismo de enlace [25].

En la Tabla 3.2 se dan las energías encontradas por ambos niveles de cálculo para el estado basal, en esta tabla se observa que la energía total que se obtuvo a nivel local es más alta que la encontrada en el nivel no local, esto se explica porque los potenciales de intercambio y correlación son más simples, ya que en el nivel local no se toma en cuenta la variación de la densidad electrónica en el espacio, sino que se describe como una densidad puntual y se toma como un promedio, además que en el nivel local siempre tiende a acortar las distancias entre núcleos, haciendo que las interacciones electrostáticas sean mayores y por lo tanto aumente la energía total.

	Energía (eV)	$\omega(cm^{-1})$	Distancia (Å)
LSDA	-1694.519485	504.07	1.90
GGA	-1699.082047	433.78	1.98
Experimental	-	407.9	1.942

Tabla 3.2: Comparación entre la teoría de funcionales de la densidad y los resultados experimentales para el estado basal del Ti_2 .

Los orbitales moleculares se presentan en la Fig. 2, en la cual se observa que los orbitales $3d$ son los que participan en el enlace químico del Ti_2 . La forma de los orbitales es la misma para los dos niveles de cálculo, excepto para el orbital LUMO de spin beta, en donde a nivel local se observa que es un orbital de antienlace, en cambio para el nivel no local el orbital es de enlace, lo cual demuestra que no solo dan diferentes energías en los dos tipos de cálculo, sino que también existen cambios en la descripción de la estructura electrónica. Para ambos niveles de cálculo se encontró que los orbitales HOMO y LUMO son los de spin alfa, las diferencias de energías entre estos orbitales son: Para el nivel local 0.47 eV y para el nivel no local la diferencia es 0.73 eV.

Se realizaron cálculos a nivel local y no local para los cúmulos positivos

con multiplicidad 2 y 4. De acuerdo con los orbitales moleculares del cúmulo neutro, el electrón que se va a extraer es el HOMO de spin alfa, por lo tanto la multiplicidad resultante va a ser $M=2$. Pero como existe un reacomodo en la estructura y además el comportamiento de los cúmulos es más complejo, se decidió realizar cálculos para las dos multiplicidades mencionadas anteriormente. Y efectivamente el estado basal encontrado para el Ti_2^+ es el doblete, los resultados se observan en la Tabla 3.4. Sin embargo las diferencias de energía son tan pequeñas, que no se puede determinar con exactitud cual es el estado basal del Ti_2^+ , por lo tanto al extraer un electrón del Ti_2 se puede generar tanto el doblete como el cuadruplete, la existencia de estos dependerá de la temperatura del sistema.

Cúmulo	4s	4p	3d
Ti_2 $M=3$	1.86	0.16	5.98
Ti_2^+ $M=2$	0.74	0.14	6.12
Ti_2^+ $M=4$	1.44	0.14	5.42
Ti_2^- $M=2$	3.01	0.15	5.84
Ti_2^- $M=4$	3.00	0.20	5.80

Tabla 3.3: Población de Mulliken para los dímeros.

	Multiplicidad	Energía (eV)	r_e (Å)	ΔE (eV)
LSDA	2	-46084.18434	1.80	0
	4	-46083.94528	1.96	0.239
GGA	2	-54367.84332	1.85	0
	4	-54367.81965	2.09	0.024

Tabla 3.4: Resultados obtenidos para el Ti_2^+ .

De acuerdo a la población de Mulliken encontrada para el Ti_2 y el Ti_2^+ , si se forma el doblete, el electrón extraído es de carácter 4s; en cambio si se forma el cuadruplete el electrón extraído es de carácter híbrido 4s3d.

Para el Ti_2^- se realizaron cálculos para las multiplicidades $M=2, 4, 6$. Según los orbitales moleculares del cúmulo neutro el electrón ocuparía el orbital LUMO de spin alfa, lo cual da como estado basal el cuadruplete. Según los cálculos realizados después de la optimización de la geometría el estado basal

es el cuadruplete, que es efectivamente el estado basal predicho. Los resultados para el anión se presentan en la Tabla 3.5. De acuerdo con el análisis poblacional de Mulliken, el electrón adicional ocupa el orbital de tipo 4s.

	Multiplicidad	Energía (eV)	r_e (Å)	ΔE (eV)
LSDA	2	-46090.84133	1.92	0.228
	4	-46091.06896	1.94	0
	6	-46090.76245	2.05	0.306
GGA	2	-46215.02308	2.00	0.321
	4	-46215.34445	2.03	0
	6	-46215.08673	2.15	0.258

Tabla 3.5: Resultados obtenidos para el Ti_2^- .

3.3 Cúmulo con tres átomos de titanio (Ti_3)

Para este cúmulo se realizaron cálculos de las multiplicidades 3, 5 y 7; en las geometrías triangular y lineal, resultando más altas en energía las geometrías lineales (más de 1.5 eV que el estado de más baja energía). Se encontró que los tres sistemas estudiados en geometría triangular son cuasidegenerados, ya que están muy cercanos en energía, esto es, que se puede encontrar la multiplicidad 3, 5 o 7 o mezclas de ellas según la temperatura del sistema. Para el Ti_3 no se encuentran resultados reportados teóricos ni experimentales.

Con ambos niveles de cálculo el estado de más baja energía (ver Fig 3.) es el septuplete. Para el nivel local se encontró una estructura de triángulo isósceles con una distancia más corta entre el Ti1 y el Ti2, en la Fig.4, se observa que en el orbital HOMO existe un orbital de enlace entre estos dos átomos, lo cual hace más corta esta distancia, además se observa que los orbitales son simétricos entre los átomos Ti1-Ti3 y Ti2-Ti3, lo cual hace las dos distancias iguales. Para el septuplete a nivel no local se encontró una estructura totalmente asimétrica, con todas las distancias de enlace distintas. El Ti_3 $M=7$ se forma a partir de tres átomos con configuración electrónica $[Ar]4s^13d^3$, al igual que en el dímero.

El estado más cercano en energía para ambos niveles de cálculo es el quintuplete, que es un triángulo isósceles ver Fig.3. Si se observan la Figs. 4 y 5 para el quintuplete, se nota que los orbitales LUMO de spin beta son exactamente iguales, a excepción de que el orbital de antienlace cambia de lugar, esto explica porque a nivel local la distancia Ti1-Ti3, es más larga, y a nivel no local la distancia Ti2-Ti3 es más grande que las restantes.

	M	Energía (eV)	$\omega(cm^{-1})$
Local	3	-69136.988	168.38, 295.03, 373.47
	5	-69137.116	206.26, 226.72, 381.72
	7	-69137.121	22.03, 215.80, 385.67
No local	3	-69322.971	121.02, 271.26, 353.73
	5	-69323.094	201.43, 241.08, 358.58
	7	-69323.129	55.21, 199.60, 356.55

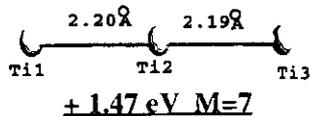
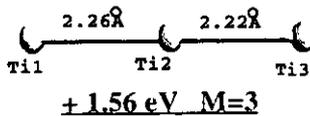
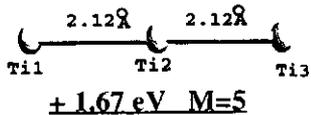
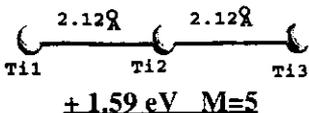
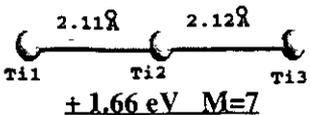
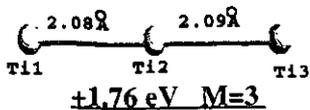
Tabla 3.6: Parámetros estructurales para Ti_3 .

A nivel local el triplete resultó 0.1324 eV más alto en energía que el septuplete, el triplete también es un estado cuasidegenerado, ya que en DFT no se puede decir con precisión cual es el estado basal cuando la diferencia de energías es menor a 0.20 eV aproximadamente. La estructura a nivel local es un triángulo isósceles, y para el nivel no local es un triángulo escaleno. El triplete tiene una mayor población electrónica en el orbital 4s y es menor en el orbital 3d, en comparación con el septuplete, esto significa que el triplete se forma a partir de dos átomos con configuración $[Ar]4s^13d^3$ y otro con configuración $[Ar]4s^23d^2$, pero que al formarse el trímero existe una promoción electrónica del orbital 4s a los orbitales 4p y 3d.

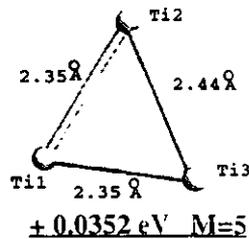
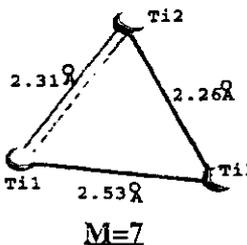
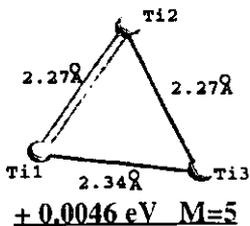
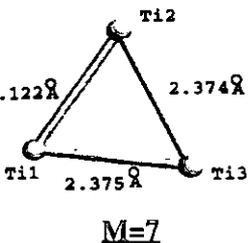
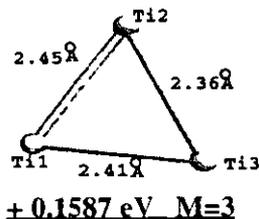
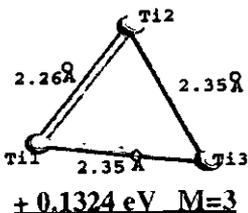
Cúmulo	4s	4p	3d	Cúmulo	4s	4p	3d
Ti_3 M=3	3.32	0.46	8.22	Ti_3^+ M=8	2.28	0.54	8.19
Ti_3 M=5	2.97	0.42	8.62	Ti_3^- M=4	4.39	0.43	8.18
Ti_3 M=7	2.92	0.53	8.55	Ti_3^- M=6	4.40	0.43	8.17
Ti_3^+ M=4	2.45	0.32	8.23	Ti_3^- M=8	4.30	0.48	8.23
Ti_3^+ M=6	2.24	0.27	8.49				

Tabla 3.7: Población de Mulliken para los trímeros con estructura triangular.

De acuerdo con el análisis de los orbitales moleculares para el Ti_3 M=7.



ΔE



LSDA

GGA

Fig. 3. Se presentan las distancias encontradas para el Ti_3 , además se muestran las diferencias de energía total entre el estado de mas baja energía y los de mas alta energía. Para ambos niveles de cálculo el septuplete en geometría triangular es el mas bajo en energía.

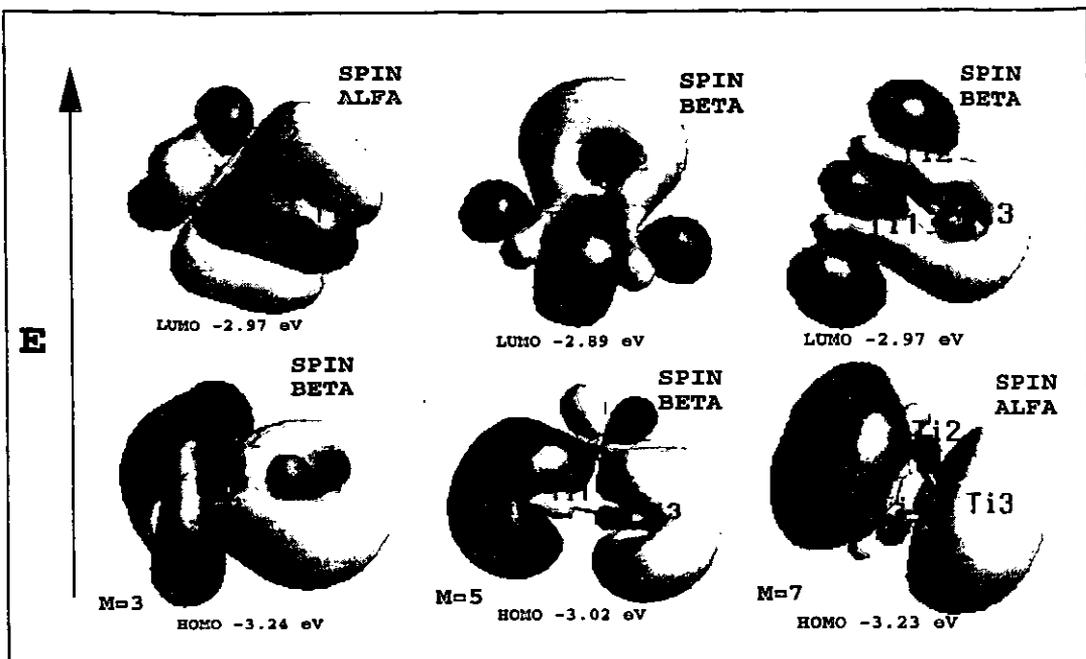


Fig.4. Orbitales frontera para el Ti³⁺: M=3, M=5 y M=7, a nivel local (LSDA).

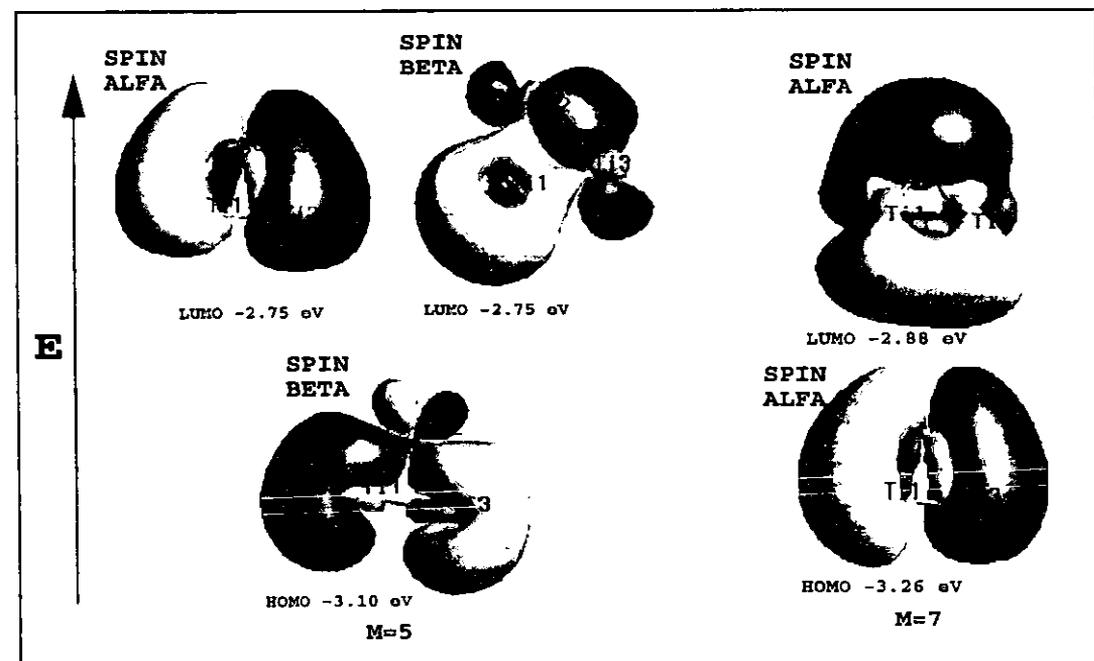


Fig.5. Orbitales frontera para el Ti³⁺: M=5 y M=7, a nivel no local (GGA).

cuando se añade un electrón, se forma el Ti_3^- $M=8$, realizando los cálculos para el Ti_3^- con $M=4, 6$ y 8 , a nivel LSDA, se encuentra que el estado de mínima energía es el cuadruplete, pero resultado además dos estados cuasidegenerados a $+0.059$ eV el $M=6$ y a $+0.051$ eV el octuplete, ambos en estructura triangular. El cuadruplete y el octuplete son estructuras simétricas, lo cual implica que son las más estables y tienen la menor energía total. Los aniones en estructura lineal están muy altos en energía, como para proponerlos como estado cuasidegenerados, como lo es en el caso del Ni_3^- [26], en donde se encontró que el estado de mínima energía es una estructura cuasilineal, y como estado cuasidegenerado la estructura triangular. El cuadruplete es una estructura totalmente simétrica a nivel local lo cual hace creer que es una molécula bastante estable, en cambio el sextuplete tiene una estructura asimétrica, con una distancia Ti-Ti más grande.

A nivel GGA para el Ti_3^- se calcularon las $M=2, 4, 6$ y 8 , resultando las cuatro multiplicidades cuasidegeneradas; las más estables son el cuadruplete y el octuplete que tienen estructuras simétricas de triángulo equilátero, ver tabla 3.10.

Estructura	M	Energía (eV)	ΔE (eV)	Ti1-Ti2	Ti2-Ti3	Ti1-Ti3
Triangular	4	-69138.186	0	2.33	2.33	2.33
	6	-69138.127	0.059	2.22	2.49	2.22
	8	-69137.694	0.051	2.28	2.28	2.28
Lineal	4	-69136.971	1.156	2.11	4.15	2.03
	6	-69136.886	1.240	1.96	4.21	2.25
	8	-69136.129	1.998	2.04	4.26	2.22

Tabla 3.8: Parámetros estructurales para Ti_3^- , determinados a nivel local. Resultando como estado de mínima energía el cuadruplete en la estructura triangular, y como estados cuasidegenerados el $M=6$ y el $M=8$ también en estructura triangular. Las distancias estan dadas en Å.

Cuando se extrae un electrón del Ti_3 $M=7$, de acuerdo a los orbitales moleculares se forma el Ti_3^+ $M=6$, al realizar los cálculos, después de relajar la estructura, a nivel LSDA se encontró como estado basal el sextuplete en una estructura de triángulo equilátero (D_{3h}), en este caso no se encontraron estados cuasidegenerados, también a nivel GGA se encontró el sextuplete con

una simetría C_{2v} en el estado basal. En cambio para los estados de transición tanto las estructuras lineales, así como las triangulares son asimétricas. De acuerdo a la tabla 3.7, el electrón que se extrae es de carácter $4s4p$,

Este resultado no concuerda con el obtenido experimentalmente [23], ya que Lian, Su y Armentrout obtuvieron una tendencia en las energías de enlace de los cúmulos de Ti_n^+ ($n= 3-22$) en la cual encontraron un mínimo en $n=3$, por lo cual ellos suponen una estructura lineal para el Ti_3^+ .

Walch y Bauchlicher [19], sugieren dos importantes estados que son el octuplete en simetría D_{3h} , que proviene de dos $Ti\ ^3F\ (4s^23d^2)$ y un $Ti^+\ ^4F\ (4s^13d^2)$, y el sextuplete con simetría D_{3h} , el cual proviene del $Ti\ ^3F$ y un $Ti^+\ ^4F\ (3d^3)$. Para ambos estados, el orbital doblemente degenerado $4se'$, esta parcialmente ocupado, lo cual significa que el Ti_3^+ probablemente presenta distorsiones de Jean-Teller y por lo tanto tiene una simetría lineal. Pero según nuestros resultados a nivel LSDA y GGA el octuplete esta muy alto en energía y el sextuplete no presenta distorsiones de Jean-Teller, sino que es un triángulo equilátero con simetría D_{3h} , y el sextuplete en estructura lineal esta a $+2.497$ eV del estado basal.

Estructura	M	ΔE (eV)	Ti1-Ti2	Ti2-Ti3	Ti1-Ti3
Triangular	4	0.332	2.36	2.36	2.24
	6	0	2.30	2.30	2.30
	8	0.934	2.32	2.59	2.32
Lineal	4	2.216	1.94	4.23	2.29
	6	2.497	2.29	4.32	2.16
	8	2.777	2.07	4.15	2.08

Tabla 3.9: Parámetros estructurales para Ti_3^+ , determinados a nivel local, Resultando como estado basal el sextuplete en la estructura triangular, a $+0.332$ eV se encontró el cuadruplete tambien en estructura triangular. Las distancias estan dadas en Å.

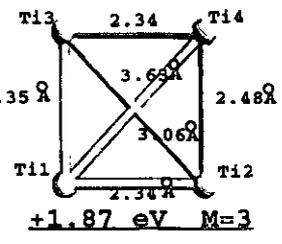
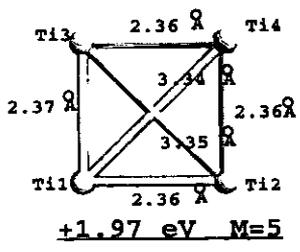
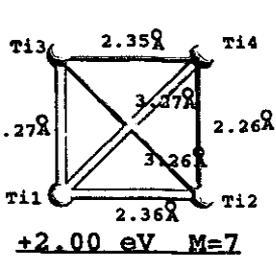
Cúmulo	M	ΔE (eV)	Ti1-Ti2	Ti2-Ti3	Ti1-Ti3
Ti_3	3	0.1587	2.45	2.36	2.41
	5	0.0352	2.35	2.44	2.35
	7	0	2.31	2.26	2.53
Ti_3^+	4	0.357	2.42	2.34	2.43
	6	0	2.36	2.37	2.37
	8	0.763	2.43	2.68	2.39
Ti_3^-	2	0.093	2.32	2.49	2.49
	4	0	2.41	2.41	2.41
	6	0.079	2.30	2.60	2.30
	8	0.010	2.35	2.36	2.36

Tabla 3.10: Resultados a nivel no local, para la estructura triangular.

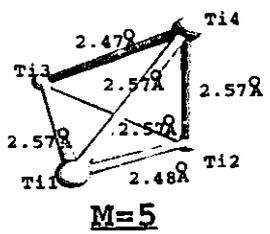
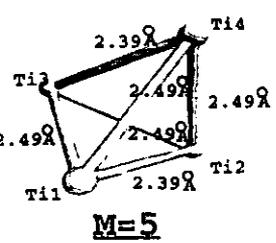
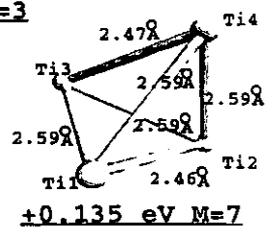
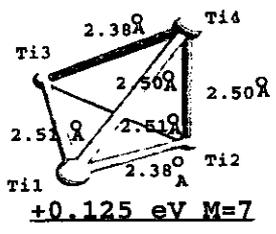
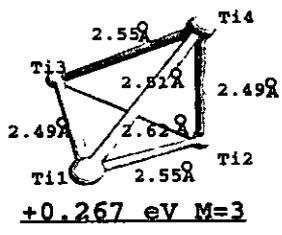
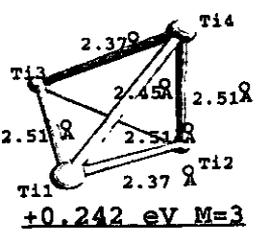
3.4 Cúmulo con cuatro átomos de titanio (Ti_4)

Para este cúmulo no se encontraron resultados reportados experimentales ni teóricos para la geometría, multiplicidad de spin del estado basal y frecuencias vibracionales; el único valor experimental encontrado es el de afinidad electrónica. Para este cúmulo se realizaron cálculos de las multiplicidades de spin 3, 5 y 7 para las estructuras tridimensionales y bidimensionales, resultando muy altas en energía las estructuras bidimensionales (más de 1.8 eV a nivel local). Las estructuras que se probaron inicialmente fueron colocando los átomos de titanio en un cuadrado perfecto, pero durante la optimización de la geometría se encontraron estructuras rectangulares y romboidales, los cálculos para las estructuras bidimensionales solo se realizaron a nivel local, porque al igual que en el Ti_3 las estructuras menos compactas resultaron en ambos niveles de cálculo muy altas en energía, y como el nivel no local de la teoría lleva más tiempo de cálculo se decidió ahorrar este trabajo, porque es suficiente la información de los cálculos a nivel local.

El estado de más baja energía encontrado a nivel LSDA y GGA es el quintuplete, a nivel local se encontró una estructura de tetraedro distorsionado con cuatro distancias de 2.49 Å y dos de 2.39 Å, muy cercano en energía (+0.125 eV a nivel local y +0.135 eV a nivel GGA) se encontró el septuplete que es un tetraedro distorsionado con dos distancias de 2.50 Å, dos de 2.38 Å y dos de 2.51 Å ambos estados se consideran cuasidegenerados, porque la diferencia de energía es muy poca para diferenciar cual es el estado basal.



ΔE



LSDA

GGA

Fig.6. En esta figura se presentan las distancias de enlace Ti-Ti. Para los cúmulos de cuatro átomos. Además se muestra la diferencia de energía total. El quintuplete resultó ser el más bajo en energía en ambos niveles de cálculo.

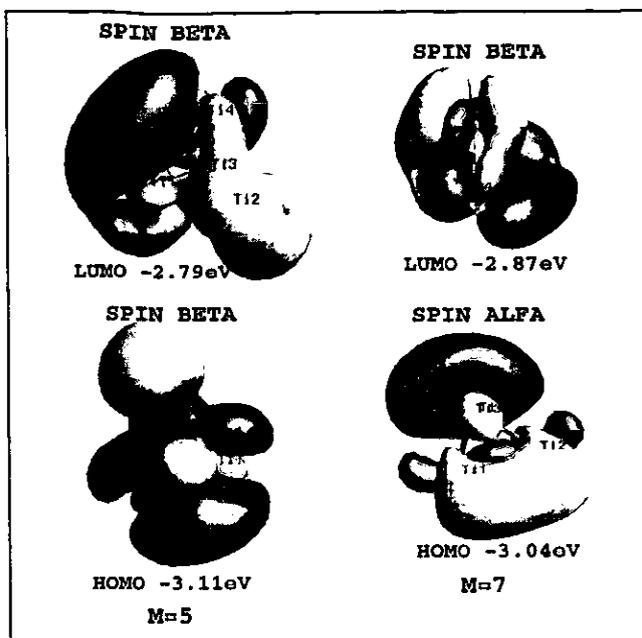


Fig 7. Orbitales frontera para el Ti₄ encontrados a nivel local (LSDA).

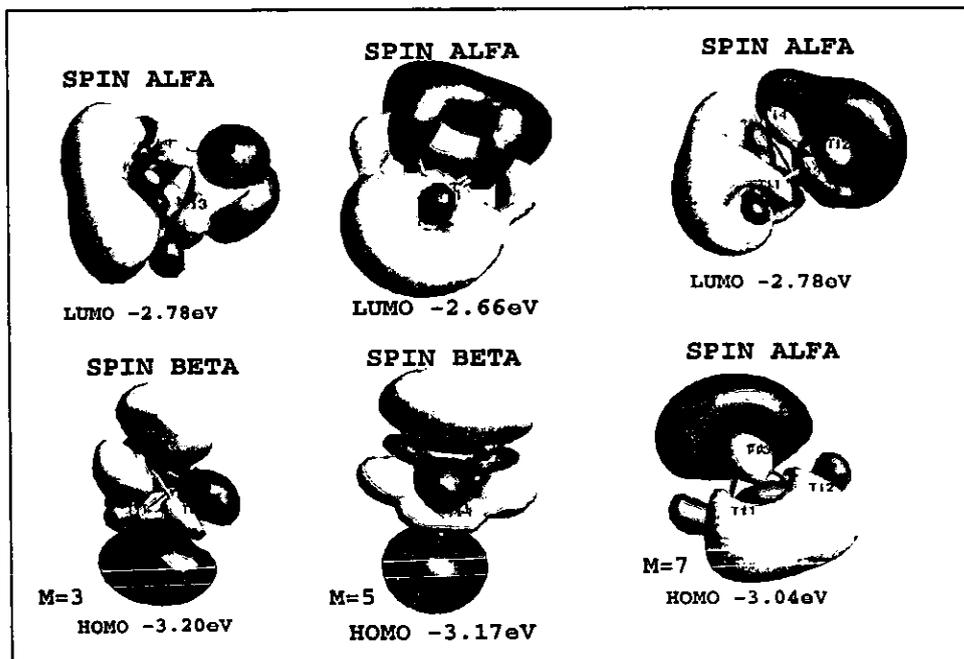


Fig 8. Orbitales frontera para el Ti₄ encontrados a nivel no local (GGA).

	M	ΔE (eV)	ω (cm^{-1})
Local	3	0.241	113.14, 193.55, 242.84, 249.79, 276.60, 379.68
	5	0	187.58, 221.13, 256.20, 256.57, 278.62, 378.01
	7	0.125	172.15, 172.43, 198.92, 203.26, 273.22, 359.17
No local	3	1.870	78.06, 183.19, 234.65, 244.52, 255.74, 353.81
	5	1.974	175.62, 209.18, 236.01, 236.62, 263.81, 353.56
	7	2.000	149.53, 151.34, 183.95, 185.30, 260.51, 340.65

Tabla 3.11: Parámetros estructurales para Ti_4 a nivel local.

A +0.242 eV del quintuplete se encontró el triplete, este tiene una estructura tetraédrica distorsionada con tres distancias de 2.51 Å, una de 2.45 Å y dos de 2.37 Å, estos resultados se encontraron a nivel local. A nivel no local se pueden observar los resultados en la *Fig.6*.

Cúmulo	4s	4p	3d	Cúmulo	4s	4p	3d
Ti_4 M=3	4.26	0.70	11.04	Ti_4^+ M=8	3.25	0.77	10.97
Ti_4 M=5	4.32	0.76	10.92	Ti_4^- M=4	5.81	0.64	10.56
Ti_4 M=7	4.30	0.88	10.82	Ti_4^- M=6	5.82	0.73	10.46
Ti_4^+ M=4	3.45	0.60	10.94	Ti_4^- M=8	5.81	0.85	10.34
Ti_4^+ M=6	3.55	0.63	10.82				

Tabla 3.12: Población de Mulliken para los tetrámeros. Solo se presentan los resultados para las estructuras tridimensionales.

Al agregarle un electrón al Ti_4 M=5, según nuestro análisis, se forma el Ti_4^- M=4, porque el orbital LUMO es de spin beta. Al realizar los cálculos, efectivamente, el estado de más baja energía es el cuadruplete con estructura tetraédrica, sin embargo, se encontraron como estados cuasidegenerados el M=6 y M=8 en estructura tetraédrica. Las estructuras bidimensionales, resultaron más altas en energía que los tetraedros. Todas las estructuras de mínima energía encontradas presentaron distorsiones.

Según el análisis poblacional de Mulliken, el electrón que se adiciona al Ti_4 M=5 es de carácter $4s4p$.

Estructura	M	ΔE (eV)	Ti1-Ti2	Ti1-Ti3	Ti1-Ti4
Tetraédrica	4	0	2.41	2.53	2.41
	6	0.124	2.33	2.54	2.53
	8	0.191	2.43	2.49	2.49
Cuadrada	4	1.530	2.30	2.31	3.26
	6	1.664	2.33	2.34	3.31
	8	1.723	2.37	2.37	3.35

Tabla 3.13: Parámetros estructurales para Ti_4^- determinados a nivel local. Resultando como estado de mínima energía el cuadruplete en estructura tetraédrica, a +0.124 eV se encontró el sextuplete, y a +0.191 eV se encuentra el octuplete, ambos en estructura tetraédrica; observar que las estructuras bidimensionales están a más de 1.5 eV que el estado basal. Las distancias están dadas en Å

Mediante el análisis de orbitales moleculares, al extraer un electrón del Ti_4 M=5, se genera el Ti_4^+ M=6, porque se extrae el electrón del orbital HOMO de spin beta; efectivamente al realizar los cálculos de Ti_4^+ se obtuvo como estado basal el sextuplete con estructura tetraédrica con todas las distancias iguales a 2.55 Å, quedando a +0.355 eV el cuadruplete y a +0.793 eV el octuplete en LSDA, a nivel GGA los resultados se encuentran en la tabla 3.15, se observa que sigue el mismo comportamiento. Mediante DFT se puede afirmar que el sextuplete tetraédrico es el estado basal, ver Tabla 3.14 y 3.15.

Mediante el análisis de la población de Mulliken, tabla 3.12, se obtiene que el electrón extraído del Ti_4 M=5 es de carácter 4s.

3.5 Tendencias encontradas

Wu, Desai y Wang[31], encontraron experimentalmente la tendencia de la afinidad electrónica como función del tamaño: para n=3 a 7 se encontraron fluctuaciones para la AE, y un aumento monótonico a partir de n=8, tendiendo hacia la función trabajo del cristal (4.3 eV). Para n=3 encontraron una AE de 1.17 eV, este valor está muy cercano al encontrado con GGA en este trabajo (1.202 eV) y a la encontrada por LSDA (1.07 eV); para n=4, encontraron una AE = 1.22 eV, que es igual al valor encontrado por GGA

Estructura	M	ΔE (eV)	Ti1-Ti2	Ti1-Ti3	Ti1-Ti4
Tetraédrica	4	0.355	2.44	2.46	2.46
	6	0	2.47	2.47	2.47
	8	0.793	2.31	2.59	2.57
Cuadrada	4	2.566	2.19	2.30	3.34
	6	2.503	2.38	2.38	3.36
	8	2.149	2.20	2.38	2.91

Tabla 3.14: Parámetros estructurales para Ti_4^+ , determinados a nivel local. Resultando como estado basal el sextuplete, a +0.356 eV se encontró el cuadruplete, ambos en estructura tetraédrica. Las distancias están dadas en Å.

Cúmulo	M	ΔE (eV)	Ti1-Ti2	Ti2-Ti3	Ti1-Ti3
Ti_4	3	0.267	2.55	2.62	2.51
	5	0	2.48	2.57	2.57
	7	0.135	2.46	2.59	2.59
Ti_4^+	4	0.292	2.52	2.53	2.53
	6	0	2.55	2.55	2.55
	8	0.784	2.37	2.65	2.50
Ti_4^-	4	0	2.50	2.60	2.50
	6	0.102	2.51	2.52	2.78
	8	0.148	2.53	2.64	2.53

Tabla 3.15: Resultados a nivel no local, para los cúmulos tetraédricos.

en nuestro trabajo, el valor encontrado con LSDA, también es muy cercano (1.12 eV). Es de esperarse que se obtenga un valor de AE más cercano al experimental con la aproximación no local, porque esta es una versión mejorada de DFT.

Para los potenciales de ionización no se encontraron datos reportados, pero la tendencia que se observa es que va en decremento conforme n aumenta; esto es porque conforme n aumenta también aumenta el carácter metálico y disminuye el carácter covalente del enlace, por lo tanto los electrones se encuentran más deslocalizados en el cúmulo y cuesta menos energía ionizarlo, por ello el potencial de ionización presenta un decremento hacia la función trabajo del metal. La energía de ionización del átomo obtenida experimen-

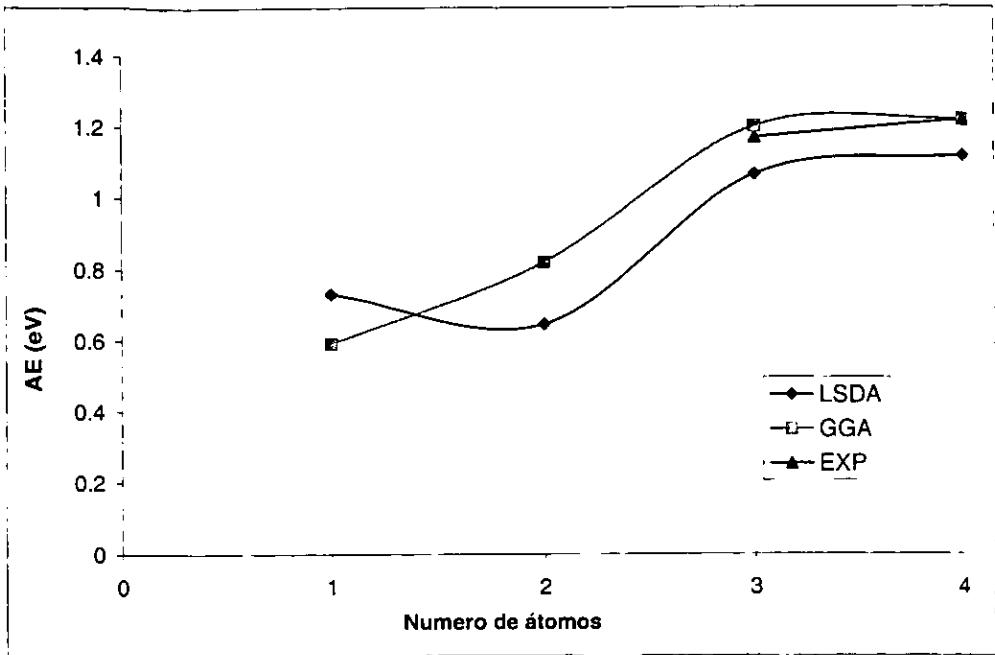


Fig. 9. Tendencia de la afinidad electrónica en función del tamaño del cúmulo de Ti_n .

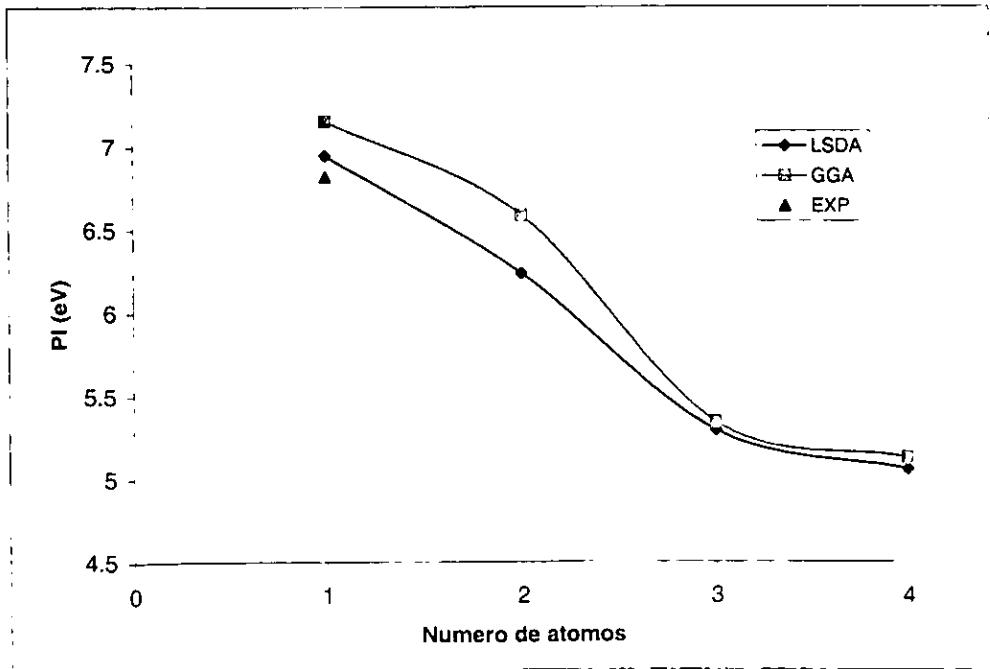


Fig. 10. Tendencia en el potencial de ionización en función del tamaño del cúmulo de Ti_n .

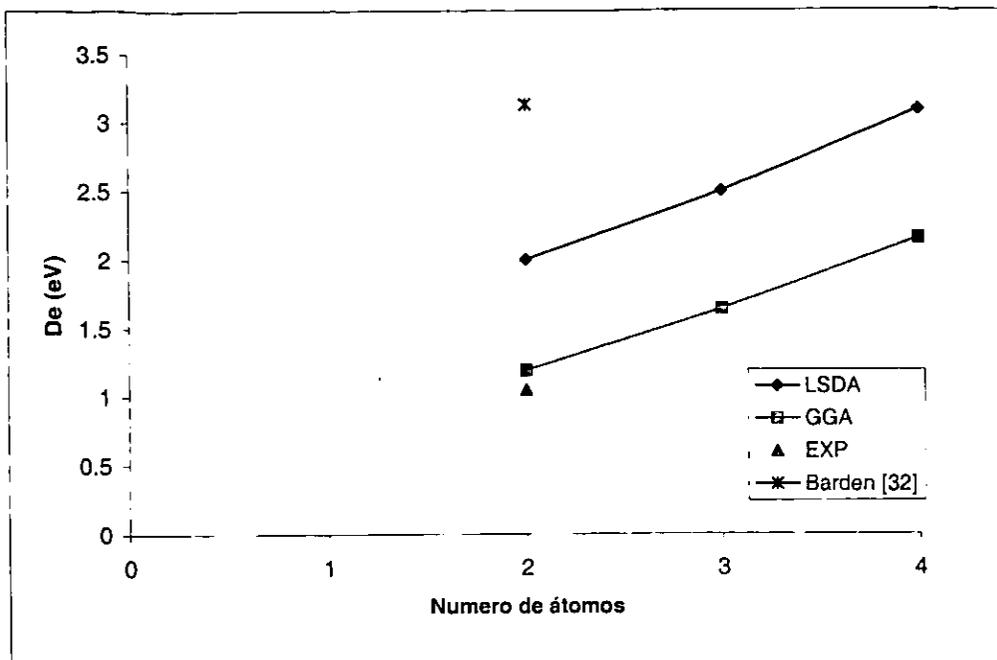


Fig. 11. Tendencia de la energía de enlace en función del tamaño del cúmulo de Ti_n .

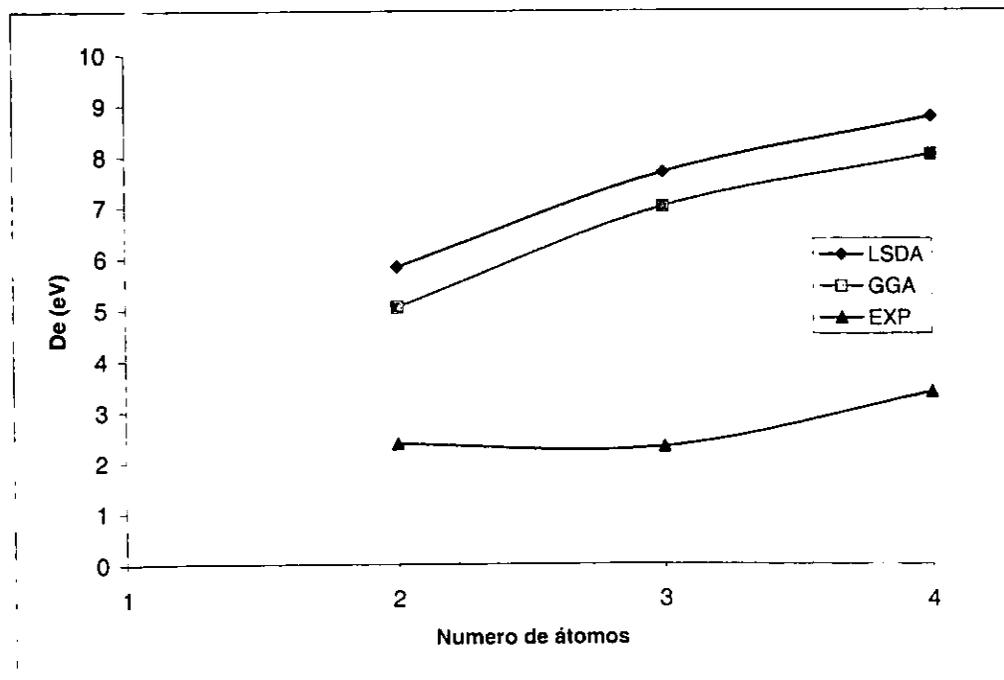


Fig. 12. Tendencia de la energía de enlace en función del tamaño del cúmulo de Ti_n^+ .

GGA			LSDA		
Ti_n	AE(eV)	PI (eV)	Ti_n	AE(eV)	PI (eV)
1	0.593	7.155	1	0.732	6.947
2	0.821	6.588	2	0.647	6.237
3	1.202	5.347	3	1.066	5.296
4	1.221	5.132	4	1.118	5.062

Tabla 3.16: Potenciales de ionización PI y afinidades electrónicas AE.

talmente es de 6.820 ± 0.006 eV, el valor encontrado con LSDA es cercano al valor experimental, en cambio a nivel GGA el valor encontrado se aleja más del experimental. Esto nos dice porque la aproximación local se sigue utilizando, ya que en algunos casos esta aproximación se acerca más a los valores experimentales que las aproximaciones no locales.

Lian y Su [30] utilizando la relación $PI(Ti_2) = D_e(Ti_2) - D_e(Ti_2^+) + PI(Ti)$, encontraron que el $PI(Ti_2) > 5.4$ eV, en este trabajo se encontró en LSDA $PI = 7.16$ eV y en GGA $PI = 6.95$ eV.

GGA				LSDA		
n	Ti_n	Ti_n^-	Ti_n^+	Ti_n	Ti_n^-	Ti_n^+
2	1.191	1.009	5.052	2.003	1.595	5.832
3	1.640	1.448	7.012	2.499	2.139	7.681
4	2.156	1.867	8.028	3.089	2.636	8.771

Tabla 3.17: Energías de enlace calculadas para Ti_n .

En cuanto a las energías de enlace, se encontró que de $n=2$ a $n=4$ para los cúmulos neutros y cargados la energía de enlace aumenta conforme aumenta n .

En 1969 Lin y Kant usando estudios de espectroscopía de masas, obtuvieron un valor de $D_c = 1.23 \pm 0.17$ eV, y un segundo valor (asumiendo un ${}^7\Delta$ como estado basal) de 1.42 ± 0.22 eV. En 1989 Haslett *et. al* [30], reutilizando datos de espectroscopía de masas, asumiendo un ${}^1\Sigma_g^+$ como estado basal, obtuvieron $D_r = 1.22$ eV, $D_i = 2.10$ eV por la segunda y tercera ley respectivamente. Los datos de resonancia de Raman [30] del Ti_2 dieron un valor de

$D_e=1.05$ eV, por lo cual Haslett concluyo que es el límite inferior. El valor de D_e encontrado por LSDA es muy cercano al determinado por la tercera ley por Haslett, en cambio el valor encontrado con GGA es muy cercano al determinado con la segunda ley por el mismo autor.

Se encontraron reportadas las energías de enlace de Ti_n^+ para $n=2-22$ [30], para $n=2$ encontraron $D_e=2.37 \pm 0.07$ eV, que es menos de la mitad de la determinada en este trabajo $D_e=5.83$ y 5.05 eV para LSDA y GGA respectivamente. Para $n=3$ el valor experimental es de $D_e=2.31 \pm 0.18$ eV, que es poco más de la tercera parte de la encontrada por DFT $D_e= 7.01$ y 7.68 eV. Para $n=4$ encontraron experimentalmente $D_e=3.38 \pm 0.22$ eV, el valor encontrado por nuestros calculos es $D_e=8.028$ eV por GGA y $D_e=8.77$ eV en LSDA, los cuales estan muy alejados del valor experimental.

Lian, Su y Armentrout encontraron en $n=3$ un mínimo, por lo cual suponen que la estructura del cúmulo de tres átomos presenta distorsiones de Jean-Teller, pero con nuestros calculos se obtuvo el cumulo con simetría D_{3h} . Para observar si se encuentra un mínimo en $n=3$ para la D_e es necesario realizar un estudio teórico de los cúmulos con $n=2-9$ para saber como es la tendencia más precisa del comportamiento de D_e .

3.6 Conclusiones

Mediante DFT, se pudieron obtener las estructuras de mínima energía del Ti_n $n= 2, 3$ y 4 (neutros, aniones y cationes). Todas las estructuras presentadas aquí son mínimos totales, ya que todas las frecuencias vibracionales son positivas. Además se obtuvieron las afinidades electrónicas, los potenciales de ionización y las energías de enlace.

Para todos los cúmulos estudiados, tanto neutros como cargados, las distancias de equilibrio son mucho menores que la distancia entre vecinos cercanos en el seno del metal (2.94 Å), lo cual indica que no se presenta un enlace metálico. sino que los átomos se encuentran unidos por enlaces de tipo covalentes. cabe mencionar que mientras más grande sea el cúmulo más grande es la distancia de enlace, por ejemplo para los dímeros las distancias de equilibrio están alrededor de los 2.0 Å, para los trímeros están alrededor de los 2.2 Å y para los tetrámeros son de alrededor de los 2.3 Å.

Para el Ti_3 se encontraron las tres estructuras triangulares muy cercanas en energía, lo cual indica que se encuentran en equilibrio a bajas temperaturas. Al generarse el Ti_3^+ , según nuestros cálculos se genera una estructura de triángulo equilátero con $r_{eq}=2.30 \text{ \AA}$, como es una estructura totalmente simétrica es más estable que sus isómeros, y por lo tanto se puede considerar como estado basal. Cuando se forma el Ti_3^- , de nuevo se encuentran las tres estructuras triangulares muy cercanas en energía, por lo tanto se encuentran como una mezcla de los tres a bajas temperaturas.

Para el Ti_4 se encontró que los tres tetraedros calculados están muy cercanos en energía. Al formarse el Ti_4^+ , se encontró una estructura totalmente simétrica como estado basal con $r_{cq}=2.55 \text{ \AA}$ en GGA. Para el Ti_4^- , se encontraron de nuevo las tres estructuras de tetraedro distorsionado muy cercanas en energía.

Las anteriores descripciones para Ti_{3-4} y Ti_{3-4}^- , indican que cuando se encuentran estructuras muy cercanas en energía, estas presentan distorsiones de Jean-Teller, lo que hace que se les minimice la energía, y siempre se encuentran en mezcla. En cambio para Ti_{3-4}^+ , se encontraron estructuras simétricas, y no presentan isómeros muy cercanos en energía. Para mayores detalles ver las secciones 3.3 y 3.4.

Los resultados obtenidos para la afinidad electrónica para los cúmulos de Ti_{3-4} fueron muy cercanas a las experimentales, por lo cual con DFT se puede predecir bastante bien esta propiedad. En cambio para las energías de enlace se encontraron bastantes discrepancias con respecto a los valores experimentales para los cúmulos de Ti_n^+ , sin embargo para el Ti_2 , se encontraron valores acordes con los determinados experimentalmente, pero dependen fuertemente de la manera en que se manejan los datos experimentales.

En DFT las discrepancias en la energía de enlace con respecto a los experimentales son bastante grandes, pero dependen en gran medida del tratamiento de las correcciones al gradiente y de las bases utilizadas en los cálculos. por ejemplo, basta con observar el artículo de C. J. Barden [32], en el cual realiza un estudio de dímeros de metales de transición. con funcionales de la densidad, utilizando distintas aproximaciones de gradiente generalizado (por ejemplo los de Lee-Yang-Parr -B3LYP, B3P86 y BHLYP-, y los utilizados

en este trabajo -el de Perdew BP86 y el LSDA-). C. J. Barden obtuvo con BP86, por ejemplo para el Ti_2 una $D_o=3.13$ eV y para el V_2 una $D_o=4.27$ eV, que están muy altas respecto a las experimentales, que son 1.349 y 2.753 eV respectivamente.

El estudio de cúmulos metálicos por DFT, es de gran utilidad para la determinación de las propiedades estructurales y electrónicas, ya que por los métodos experimentales convencionales tales como la difracción de rayos X no se pueden determinar las estructuras de los cúmulos porque no es posible cristalizarlos, aunque existen estudios de espectroscopía de masas, por los cuales se supone una geometría. Como ejemplo esta el artículo realizado por M. Sakurai *et. al.*, de cúmulos de Fe, Ti, Zr, Nb y Ta; en el se realiza un estudio de espectroscopía de masas con tiempo de vuelo de los cúmulos (MT_n) producidos por un láser, obteniendo picos más intensos en el espectro cuando $n= 7, 13$ y 15 : a estos números se les llaman números mágicos de los cúmulos de metales de transición, y los asocian a estructuras de bipirámide pentagonal, icosaedro y estructuras bcc (cúbico centrado en el cuerpo).

El estudio de los cúmulos metálicos por otros métodos teóricos tales como Hartree-Fock, resultaría prohibitivo, ya que este tipo de técnicas son muy costosas computacionalmente para cúmulos que poseen más de tres átomos de metales de transición.

Los cúmulos se diferencian de las moléculas, en que estos pueden asumir diferentes estructuras estables, conocidas como isómeros. Esta característica depende del número de átomos que conformen el cúmulo.

Es importante hacer notar que todavía hace falta más investigación en este tipo de sistemas, porque existen todavía algunas limitantes como son la infraestructura computacional tanto en hardware como en software, además se están creando cada vez más aproximaciones de gradiente generalizado, con los cuales se busca un funcional más adecuado para este tipo de sistemas.

Capítulo 4

Apéndice

4.1 Postulados de la mecánica cuántica

La interpretación correcta de fenómenos a nivel microscópico solo se puede dar si se consideran los aspectos ondulatorios de las partículas. De ahí que los seguidores de la teoría cuántica desarrollaron toda una estructura matemática para dar un soporte a las cojeturas que no podía explicar la mecánica clásica.

Actualmente se sabe que la ecuación de onda de Schodinger rige el comportamiento de los electrones y que su solución, conocida como función de onda, no solo se relaciona con la probabilidad de presencia de la partícula en una región dada del espacio, sino que también caracteriza al estado cuántico de la partícula.

La probabilidad $dP(r, t)$ de encontrar a la partícula en un elemento de volumen dv alrededor del punto r , al tiempo t .esta dada como:

$$dP(r, t) = C|\Psi(r, t)|^2 dv = \rho(r, t)dv \quad (4.1)$$

Donde C es la constante de normalización y $\Psi(r, t)$ la función de onda de la partícula. Al sumar las densidades de probabilidad sobre todo el espacio, se tiene que:

$$\int C|\Psi(r, t)|^2 dv = \int \rho(r, t)dv = 1 \quad (4.2)$$

lo cual indica que la probabilidad de encontrar a la partícula en todo el espacio es uno.

Primer postulado

Cualquier estado real de un sistema queda descrito completamente por una función $\Psi(q_1, \dots, q_n, t)$ que depende de las coordenadas q_i y el tiempo t . La función Ψ es en general compleja y requiere ser univaluada, continua, cuadráticamente integrable, etc., es decir, bien comportada matemáticamente en todas sus formas. En particular, se entiende que la función de onda es cuadráticamente integrable si al tiempo arbitrario t cumple con que:

$$\int \Psi^*(q_1, \dots, q_n, t)\Psi(q_1, \dots, q_n, t)dv = k^2 \quad (4.3)$$

Donde k es un número finito y real, y Ψ^* el complejo conjugado de Ψ . Ya que el estado del sistema no se ve afectado cuando se multiplica a la función de onda por un número complejo arbitrario, se puede imponer la condición de normalización sobre Ψ al hacer $k^2 = 1$. Hay que remarcar que aquel sistema que tenga una función de onda que no es bien comportada matemáticamente, entonces no podrá ser estudiado mediante la mecánica cuántica.

Segundo postulado

Para cada observable física existe un operador Hermitiano que al actuar sobre la función de onda Ψ , nos da la cantidad medible en el laboratorio asociada a la observable.

Por definición un operador A es Hermitiano si cumple con la igualdad:

$$\int \Psi_1^* A \Psi_2 dv = \int \Psi_1 A^* \Psi_2^* dv \quad (4.4)$$

donde la integración se realiza sobre todo del espacio V y las funciones Ψ_i son matemáticamente bien comportadas.

De la ecuación anterior observamos que el valor esperado de A debe ser igual al de A^* , donde A^* se identifica como la correspondiente matriz transpuesta conjugada. De ahí que, el operador A actuando sobre Ψ_2 es igual al operador A^* actuando sobre Ψ_2^* . Bajo estas condiciones el resultado será el mismo.

Tercer postulado

Al realizar una medición de la observable física A , representada por el operador Hermitiano A , el único resultado posible que puede asumir tal observable

es uno de los valores característicos a_α que resultan de la ecuación:

$$A\Psi_\alpha = a_\alpha\Psi_\alpha \quad (4.5)$$

Donde se ha considerado que el sistema bajo estudio esta representado por la función Ψ_α . Al conjunto de valores de a_α se le llama el espectro de A y este puede ser discreto, continuo o parcialmente discreto y parcialmente continuo. Hay que hacer notar que a través de este postulado se contempla la cuantización no solo energética, sino también espacial. La importancia de este postulado, en conjunto con el anterior, reside también en el hecho de que se establece una forma practica de encontrar los valores de las diversas variables físicas que se miden en el laboratorio.

Cuarto Postulado

Si el sistema esta en el estado normalizado Ψ , al medir la cantidad física A con el operador correspondiente A, se obtendrá como resultado uno de los eigenvalores a_α . La probabilidad de obtener el valor a_α es proporcional al cuadrado del modulo de la proyección de Ψ sobre la eigenfuncion ψ_α , siendo esta última la función propia normalizada asociada al valor propio a_α . En otras palabras:

$$P(a_\alpha) = \left| \int \Psi\psi_\alpha^* dv \right|^2 \quad (4.6)$$

Como consecuencia de la perturbación causada al haber hecho la medición, el estado del sistema cambiara de Ψ a ψ_α .

Nótese que el conjunto (ψ_α) constituye una base ya que es solución a la ecuación de eigenvalores del operador A. Por lo tanto, el estado del sistema Ψ se puede representar como una combinación lineal de funciones ψ_α .

$$\Psi = \sum_\alpha C_\alpha\psi_\alpha \quad (4.7)$$

Multiplicando ambos lados de la ecuación por ψ_α^* e integrando sobre todo el espacio, obtendremos que:

$$\int \Psi\psi_\alpha^* dv = C_\alpha \quad (4.8)$$

De donde se deduce que:

$$P(a_\alpha) = |C_\alpha|^2 \quad (4.9)$$

Quinto postulado

La evolución temporal del sistema obedece una ecuación de onda, referida como ecuación de Schodinger:

$$H\Psi = ih\frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad (4.10)$$

Donde H es el operador Hamiltoniano que se obtiene recurriendo al Hamiltoniano clásico del sistema bajo estudio. Si conocemos la función Ψ del sistema a un tiempo inicial t_0 , la ecuación anterior determina la evolución de Ψ a cualquier tiempo posterior.

Hay que hacer notar que al ser capaz Ψ de representar cualquier partícula y al mismo tiempo satisfacer una ecuación de onda, este postulado introduce el nuevo concepto de dualidad onda partícula.

4.2 Demostración de los Teoremas de Hohenberg-Kohn

Teorema 1

Este teorema se demuestra por reducción al absurdo, supongamos que se tienen 2 potenciales externos diferentes $V_1(R)$ y $V_2(R)$ que dan lugar a funciones de onda electrónicas ψ_1 y ψ_2 , que originan las densidades ρ_1, ρ_2 . Asumimos que tales densidades son iguales.

Dado que los potenciales son distintos, los Hamiltonianos dan lugar a diferentes ecuaciones de Schrödinger, lo cual implica tener diferentes ecuaciones de onda. Nombrando los Hamiltonianos y las energías del estado basal asociadas con ψ_i por H_i y E_i ($i = 1, 2$), y haciendo uso del principio variacional, obtenemos la siguiente desigualdad:

$$E_2 = \langle \psi_2 | H_2 | \psi_2 \rangle < \langle \psi_1 | H_2 | \psi_1 \rangle \quad (4.11)$$

Lo mismo para E_1 :

$$E_1 = \langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle < \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle \quad (4.12)$$

sumando $E_1 + E_2$:

$$\langle \psi_2 | H_2 | \psi_2 \rangle + \langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle < \langle \psi_1 | H_2 | \psi_1 \rangle + \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle \quad (4.13)$$

$$\langle \psi_2 | H_2 | \psi_2 \rangle - \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle < \langle \psi_1 | H_2 | \psi_1 \rangle - \langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle \quad (4.14)$$

$$\langle \psi_2 | H_2 - H_1 | \psi_2 \rangle < \langle \psi_1 | H_2 - H_1 | \psi_1 \rangle \quad (4.15)$$

pero como H_2 y H_1 sólo difieren en el potencial,

$$\langle \psi_2 | V_2 - V_1 | \psi_2 \rangle < \langle \psi_1 | V_2 - V_1 | \psi_1 \rangle \quad (4.16)$$

$$\int \rho_2(r) [V_2(r) - V_1] dv < \int \rho_1(r) [V_2(r) - V_1] dv \quad (4.17)$$

lo cual implica que $\rho_2 < \rho_1$, lo cual es contradictorio con la suposición de que $\rho_2 = \rho_1$. Por lo tanto, existe una relación entre el potencial externo y la densidad electrónica. Tal resultado se formaliza con el siguiente enunciado:

Dado que la energía de estado basal E_o es un funcional del potencial externo V , entonces también es un funcional de la densidad electrónica ρ del estado basal, es decir:

$$E_o = E_o[\rho] \quad (4.18)$$

DEMOSTRACION:

Por hipótesis, la energía del estado basal es un funcional del potencial así como el número de electrones N . Por el teorema 1. a este potencial le corresponde una única densidad ρ . Por lo tanto, la energía del estado basal es un funcional de la densidad de tal estado, esto es:

$$E_o = E_o[N, V] = E_o[N, V[\rho]] = E^{HK}[\rho] \quad (4.19)$$

Teorema 2

Sea ρ_1 la densidad del estado basal y ρ_2 una densidad diferente. De acuerdo al teorema 1, ρ_1 y ρ_2 provienen de diferentes potenciales externos, es decir, los Hamiltonianos correspondientes son distintos, y por ello, sus funciones de estado. Utilizando el principio variacional:

$$\langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle < \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle \quad (4.20)$$

y en términos de la densidad:

$$E^{HK}[\rho_1] < E^{HK}[\rho_2] \quad (4.21)$$

Por lo tanto la densidad ρ_1 , corresponde a H_1 , es la que minimiza a E^{HK} .

Es de importancia hacer notar que este segundo teorema nos permite obtener la densidad electrónica del estado basal de un sistema, minimizando el funcional de energía, $E^{HK}[\rho]$.

4.3 Ecuaciones de Kohn y Sham

Como nos dimos cuenta la función de onda y la densidad electrónica son los parámetros principales en el método de Kohn y Sham, ahora expondremos las ecuaciones de Kohn y Sham explícitas que permiten encontrar los N orbitales ideales. Si la ecuación para la energía $E[\rho]$ es:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V(r)\rho(r)dv \quad (4.22)$$

Donde T es la energía cinética de los electrones, J representa la energía de interacción clásica entre electrones, y E_{xc} es la energía de intercambio y correlación dada por:

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (4.23)$$

La diferencia entre T y T_s se define como la energía de correlación dinámica (cinética). Y la diferencia entre V_{ee} y J , define una energía de intercambio y correlación estática.

Ahora escribiendo la energía de Kohn y Sham en términos de orbitales, basándose en el hecho de que la función de onda tiene la forma de un determinante:

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) & \dots & \varphi_1(r_N) \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) & \dots & \varphi_2(r_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_n(r_1) & \varphi_n(r_2) & \dots & \varphi_n(r_N) \end{vmatrix} \quad (4.24)$$

donde el vector r_i denota la posición del electrón i -ésimo, y el subíndice n el estado cuántico del espín orbital φ_n . El expresar la función de onda por un solo determinante de Slater, implica la posibilidad de que los N electrones puedan ocupar cualquiera de los N orbitales. Suponiendo que los spin-orbitales son ortonormales con el objetivo de asegurar un conjunto base a partir del cual se puede expresar la función de onda del sistema, entonces:

$$\int \varphi_i^*(r) \varphi_j(r) dv = \delta_{ij} \quad (4.25)$$

Dadas la energía de Kohn y Sham, y la función de onda, entonces el valor de la energía esperado es:

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (4.26)$$

Esta expresión en términos de orbitales electrónicos es:

$$E = \sum_i \int \varphi_i^*(r) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \right] \varphi_i(r) dv + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V(r) \rho(r) dv \quad (4.27)$$

Con ρ dependiendo de orbitales electrónicos:

$$\rho(r) = \sum_i^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (4.28)$$

En la expresión para E en términos de orbitales electrónicos, el primer término representa la energía T_s del sistema de electrones no interactuantes, y los funcionales J , E_{xc} , y V dan lugar al potencial efectivo V_{eff} . las dos ecuaciones anteriores dan lugar a la energía del estado basal en términos de los orbitales electrónicos. El principio variacional de Hohenberg y Kohn, nos permite obtener la densidad electrónica del estado base, mientras se minimice el funcional de energía. Esto es:

$$\delta E[\varphi] / \delta \varphi = 0 \quad (4.29)$$

Si tomamos en cuenta la restricción de ortonormalidad de los orbitales a través de multiplicadores de Lagrange ϵ_{ij} , entonces se llega a la correspondiente ecuación de Euler-Lagrange para tales orbitales:

$$\delta\{E[\varphi] + \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} \int \varphi_i^*(r)\varphi_j(r)dv\}/\delta\varphi = 0 \quad (4.30)$$

La expresión anterior da el conjunto de condiciones necesarias para encontrar los N orbitales que minimizan la energía del estado basal.

Al llevar a cabo las derivadas funcionales con respecto a los orbitales φ , la expresión se convierte en:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}\right]\varphi_i = \sum_j \epsilon_{ij}\varphi_j \quad (4.31)$$

y mediante una transformación unitaria los orbitales diagonalizan a la matriz ϵ_{ij} . Como resultado final se obtienen N ecuaciones del tipo Schrödinger que deben satisfacer los N orbitales electrónicos:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}\right]\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i \quad (4.32)$$

Estas ecuaciones son muy complejas ya que están acopladas sobre si mismas. A pesar de ello las ecuaciones de Kohn y Sham se pueden resolver por una técnica iterativa, dando lugar a los N orbitales ideales, conocidos como los orbitales de Kohn y Sham.

Bibliografía

- [1] R.P. Andres. *J.Mater.Res.*, 4. 704 (1989).
- [2] J.P. Borel y J. Buttet (editores). *Small Particles and Inorganic Clusters Surf. Sci.* 106(1981). North-Holland Company Amsterdam (1981).
- [3] T.H. Maugh. *Science*, 219, 474 (1983).
- [4] Hellmunt Haberland Editor, *Springer Series in Chemical Physics* No. 52. *Cluster of Atoms and Molecules* Vol.1. Ed. Springer Verlag, N.Y. (1995).
- [5] R.L. Whetten, D.J. Cox, D.J. Trevor. A. Kaldor, *Phys.Rev.Lett.*, 54, 1494(1985).
- [6] E.K. Richtsmeier. otros, *J.Chem.Phys.*..82. 3659 (1985).
- [7] M.D. Morse. otros, *J.Chem.Phys.*.. 83. 2293 (1985).
- [8] F.A. Cotton. G. Wilkinson. *Advanced Inorganic Chemistry*. 4ª Ed.. Wiley (Intercience). New York, 1980.
- [9] F.L. Pilar. *Elementery Quantum Chemistry*, Mc. Graw-Hill. N.Y., 1968.
- [10] A. Hinchliffe. *Computational Quantum Chemistry*. 1ª Ed.. John Wiley & Sons Ltd., Gran Bretaña 1988.
- [11] P. Hohenberg. W. Kohn. *Phys.Rev.*.. 136. 864 (1964).
- [12] M. Castro. *Estructura electronica de cumulos de metales de transicion*. Tesis de Doctorado. Fac. de Química UNAM. México (1991).

- [13] W. Kohn, L.J. Sham. *Phys.Rev.*, 140, A1133 (1965).
- [14] S.H. Vosko, L Wilk y M. Nusair. *Can.J.Phys.*, 58, 1200 (1980).
- [15] S.H. Vosko y L Wilk. *J.Phys.B : AtMol.Phys.*, 7, 3687 (1983).
- [16] J.P. Perdew, Wang Yue. *Phys.Rev.*, 33, B8800 (1986).
- [17] J.P. Perdew. *Phys.Rev.*, 33, B8822 (1986).
- [18] D.R. Salahub, M. Castro, E.I. Proynov, *Density Functional Theory its Gaussian Implementation and Application to Complex Systems*, Relativistic and Electron Correlation Effects in Molecules and Solids. Editado por G.L. Mali, Series B: Physics Vol. 318, Nueva York (1994).
- [19] S.P. Walch and C.W. Bauschlicher, *In Compararison of Ab.Initio Quantum Chemistry whit Experiments*, Editado por R. Barlett (Redel, Boston, 1985).
- [20] C. Cosse, *et.al.* , *J.Chem.Phys.*, 73, 6076 (1980).
- [21] D.R. Salahub, *Ab.Initio Methods in Quantum Chemistry – II*, Editado por K.P. Lawley (John Wiley & Sons. Ltd. 1987).
- [22] C. Bauschlicher, *et.al.*, *J.Chem.Phys.*, 95, 1057 (1991).
- [23] L. Lian, C.-X. Su, P.B. Armentrout. *J.Chem.Phys.*, 97, 4085 (1992).
- [24] M. Doverstal, B. Lindgren, U. Sassenberg, *J.Chem.Phys.*, 97, 7087 (1992).
- [25] A. Martínez, A. Vela, *Phys.Rev. B*, 49, 17464 (1994).
- [26] A. Cisneros, M.Castro, D.R. Salahub, *Int. of Quantum Chemistry*, 75, 847(1999).
- [27] H.-J. Flad, M. Dolg. *J.Chem.Phys.*, 107, 7951(1997).
- [28] T.Albaret *et. al.*. *App. Surf. Science*, 144, 672(1999).
- [29] M. Sakurai, K.Watanade *et. al.* *J.Chem.Phys.*, 111, 235(1999).
- [30] L. Lian *et. al.*, *J.Chem.Phys.*, 97, 4072(1992).

- [31] H. Wu, S.A. Desai, L.-S. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, 76, 212 (1996).
- [32] C. J. Barden, J. C. Rienstra-Kiracofe, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, 113, 690 (2000).