



Ciencias e Ingeniería
de Matemáticas

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MEXICO**

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“PROPIEDADES GEOMÉTRICAS Y
ESPECTROSCÓPICAS DE CÚMULOS DE
NIOBIO CON LA TEORÍA DE FUNCIONALES
DE LA DENSIDAD”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A

Q. ROBERTO MEJIA OLVERA

Tutora: Dra. Patrizia Calaminici



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Índice general

Objetivos	1
Introducción	2
1. Antecedentes	5
1.1. Antecedentes experimentales	5
1.2. Antecedentes teóricos	9
2. Metodología	17
2.1. La ecuación de Schrödinger	17
2.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn	18
2.3. Método de Kohn-Sham	19
2.4. Aproximaciones de la densidad local (LDA) y de la densidad de espín local (LSDA)	22
2.5. Funcionales del gradiente generalizado	23
2.6. Efectos relativistas	24
3. Detalles Computacionales	25
4. Resultados y Discusiones	28
4.1. Resultados del átomo de niobio	30
4.2. Geometrías de los cúmulos Nb_n ($n = 2-6$)	32
4.2.1. Cúmulos neutros de Nb_n ($n = 2-6$)	33
4.2.2. Cúmulos catiónicos de Nb_n^+ ($n = 2-6$)	37

4.2.3. Cúmulos aniónicos de Nb_n^- ($n = 2-6$)	39
4.3. Frecuencias vibracionales	43
4.4. Energía de disociación	48
4.5. Potencial de ionización	50
4.6. Afinidad electrónica	53
4.7. Funciones de polarización de campo inducido	55
4.8. Polarizabilidad estática de cúmulos de niobio	57
Conclusiones	59
Perspectivas	62
Bibliografía	63
A. Energías Totales	71

Objetivos

Objetivo General

Estudiar las propiedades geométricas, energéticas y espectroscópicas de cúmulos pequeños de Niobio con la teoría de funcionales de la densidad.

Objetivos Particulares

1. Realizar el estudio teórico más detallado posible para la determinación de estados basales y estados excitados de cúmulos pequeños de niobio (Nb_n , $n = 2-6$) considerando sistemas neutros, catiónicos y aniónicos.
2. Realizar cálculos de parámetros geométricos, análisis de frecuencias (ω), potenciales de ionización (P.I.), afinidades electrónicas (A.E.) y energías de disociación (D_0), utilizando diferentes bases y funcionales en cúmulos de niobio hasta seis átomos.
3. Comparar los resultados teóricos obtenidos con los datos experimentales disponibles en la literatura.

Introducción

El estudio de cúmulos metálicos, en particular el de los metales de transición, son de gran importancia desde el punto de vista teórico, así como, experimental, (ver, por ejemplo, referencias, [1–21]). La característica más distinguible que hace a los cúmulos diferentes de cualquier otra forma de materia es su tamaño finito y que contienen propiedades intermedias entre el átomo y el sólido.

En el desarrollo de esta tesis, se propone un estudio teórico basado en simulaciones numéricas utilizando las técnicas más avanzadas y adecuadas para determinar la estructura molecular de sistemas subnanométricos, en este caso, cúmulos de niobio (Nb).

La estructura electrónica de cúmulos de metales de transición es particularmente complicada debido a que sus átomos incluyen electrones relativamente localizados ($n = 3,4,5$) y electrones relativamente deslocalizados ($(n + 1)s$). [22]. Esto produce una superficie de potencial muy característica tal que existen en ella isómeros con energías de formación sumamente cercanas unas de otras o cuasi-degeneradas [6, 23]. Ahora bien, en la mayoría de estos casos la posibilidad de medir directamente sus estructuras es imposible. Sin embargo, nos podemos valer de datos experimentales de forma indirecta para esclarecer su estructura. Por ejemplo, mediante la información que nos brinda la espectroscopía fotoelectrónica, tales como, la llamada "Pulsed Field Ionization Zero Electron Kinetic Energy" (PFI-ZEKE) [24] y la llamada "Negative Photoelectron Spectroscopy" (NPES) [9, 25, 26].

Los metales de transición necesitan para una correcta representación o predicción de parámetros experimentales, de métodos teóricos los cuales incluyan en los cálculos los valores correctos de la energía de correlación. El método de Hartree–Fock (HF) es insuficiente para este propósito. La introducción de interacción de configuraciones (CI) da mejores resultados pero necesita de un gran costo computacional. Una alternativa es la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) [27] la cual se ha establecido firmemente en las últimas décadas y se han logrado obtener resultados teóricos de cúmulos de niobio tanto estructurales como de propiedades energéticas [4, 28, 29], comparables a los experimentales [30–32]. Al poseer una metodología tan precisa se abre la posibilidad de combinar datos teóricos con datos experimentales para obtener estructuras moleculares. En trabajos recientes se demostró la exitosa aplicación de esta metodología combinando cálculos de DFT y experimentos de tipo PFI-ZEKE para la determinación del estado basal de sistemas complejos de metales de transición tipo V_3 , V_3O y Nb_3O [9, 25, 26]. En cuanto a aspectos teóricos, se han realizado nuevos conjuntos de bases de orbitales, optimizadas con funcionales no locales (Gradient Generalized Approximation, GGA) y funcional local (Local Density Approximation, LDA) para los metales de transición de la fila $3d$ y $4d$ [33, 34]. Este desarrollo de bases ha tenido mucho éxito en el estudio de propiedades estructurales y espectroscópicas de diferentes sistemas que contienen metales de transición [33, 35].

El propósito de este trabajo fue llevar a cabo un estudio sistemático más amplio de pequeños cúmulos de niobio de hasta seis átomos considerando sistemas neutros, catiónicos y aniónicos con la DFT con el fin de determinar distintas propiedades geométricas, energéticas y espectroscópicas. También se investigaron diferentes topologías de sistemas neutros sobre la superficie de energía potencial, así como sistemas catiónicos y aniónicos para los cuales los datos experimentales son muy escasos o no existen. Además, el objetivo de este trabajo fue corroborar que metodología en términos de diferentes bases y funcionales da mejores resultados de geometrías y de propiedades energéticas para estos sistemas, comparados con los valores teóricos y experimentales disponibles en la literatura. Las geometrías estables de los cúmulos

de niobio libres obtenidas en esta tesis se pueden usar como geometrías iniciales para comenzar un estudio teórico de cúmulos de niobio coordinados de moléculas tipo Nb_3O [20, 36, 37], Nb_3C_2 [38], Nb_3N_2 [39], Nb_3S [36], Nb_3Se [36]. Estos estudios son de gran importancia debido a que los procesos de reactividad en catálisis heterogénea emplean cúmulos pequeños de metales de transición [40, 41].

Después de esta introducción, en el capítulo I se resumen los antecedentes teóricos y experimentales existentes en la literatura de cúmulos pequeños de niobio. En el capítulo II se discute la metodología empleada en este trabajo. En el capítulo III se resumen los detalles computacionales de la metodología seleccionada para este trabajo. En el capítulo IV se presentan los resultados obtenidos para los cúmulos pequeños de niobio neutros, catiónicos y aniónicos de hasta seis átomos donde se hace un análisis de los parámetros geométricos, el análisis de frecuencias vibracionales, la energía de disociación, el potencial de ionización, la afinidad electrónica y las polarizabilidades estáticas obtenidas. En el apéndice A se presentan las energías totales del átomo de niobio, así como, de los cúmulos de niobio neutros y iónicos (Nb_n , Nb_n^+ y Nb_n^-) con n hasta 6 átomos. Finalmente se dan las conclusiones generales y las perspectivas de posibles trabajos en el futuro.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1. Antecedentes experimentales

En esta sección se presentan los antecedentes experimentales del átomo y cúmulos pequeños de niobio Nb_n con $n = 2-6$. Como se puede observar la mayoría de antecedentes experimentales existentes se encuentran referidos a cúmulos neutros pequeños de niobio. La información con respecto a cúmulos catiónicos y aniónicos, así como, para cúmulos de mayor tamaño es prácticamente inexistente. Además, como se muestra a continuación, existen datos experimentales de parámetros geométricos sólo para el dímero neutro.

La afinidad electrónica experimental del átomo de niobio es de 0.894 ± 0.025 eV y fue obtenida por Feigerle, mediante la espectroscopía fotoelectrónica [42]. Sansonetti y Moore obtuvieron un potencial de ionización experimental para el átomo de 6.75885 [43] y 6.77 eV [44], respectivamente; mediante el uso de espectroscopía de fotoionización en los dos casos.

El dímero de niobio está bien caracterizado a nivel experimental. Con respecto al dímero neutro Nb_2 se encontró que la distancia experimental es de 2.07781(18) Å en

su estado basal con una superficie de energía potencial de triplete (${}^3\Sigma_g$) y una configuración de $1\pi_u^4 1\sigma_g^2 2\sigma_g^2 1\delta_g^2$, obtenida por James [30–32] mediante el uso de la espectroscopía electrónica de alta resolución [30]. La frecuencia vibracional armónica experimental del dímero neutro, primeramente fue estudiada por Moskovits y Limm, quienes obtuvieron un valor de 421 cm^{-1} , por medio de espectroscopía Raman [45]. Posteriormente Hu y colaboradores obtuvieron el resultado de $420.5(5)\text{ cm}^{-1}$, por medio de técnicas de masa selectiva [46]. Por último, James obtuvo una frecuencia más precisa de $424.8917 \pm 0.0012\text{ cm}^{-1}$, por medio de la espectroscopía fotoelectrónica [30]. Hales y Lombardi obtuvieron una energía de disociación experimental para el dímero neutro de $5.22 \pm 0.31\text{ eV}$ [32] y 5.48 eV [47], respectivamente. Lombardi obtuvo la energía de disociación experimental del dímero mediante el uso del espectrómetro de masas [47]. Con respecto al potencial de ionización experimental del dímero neutro, Loh obtuvo un potencial de $5.92 \pm 0.32\text{ eV}$ [31]. Posteriormente Knickelbein por medio de la espectroscopía de fotoionización, obtuvo un valor de $6.2 \pm 0.1\text{ eV}$ [48] y D. A. Hales y colaboradores midieron un potencial de ionización de $6.23 \pm 0.33\text{ eV}$ mediante la espectroscopía de fotoionización [32].

Para el trímero de niobio neutro Kietzmann y colaboradores obtuvieron una afinidad electrónica experimental de 1.10 eV mediante el uso de espectroscopía fotoelectrónica [49]. Con respecto al potencial de ionización del trímero neutro existen varios valores experimentales, por ejemplo, Knickelbein y Yang por medio de espectroscopía de fotoionización obtuvieron un potencial de $5.81 \pm 0.05\text{ eV}$ [48]. Posteriormente Hales y colaboradores obtuvieron un potencial de $5.32 \pm 0.65\text{ eV}$ por medio de espectroscopía fotoelectrónica [32]. Loh obtuvo un potencial de $5.6 \pm 0.8\text{ eV}$ [31]. Para la energía de disociación experimental del trímero neutro Hales [32] obtuvo un valor de $4.10 \pm 0.53\text{ eV}$ mediante la espectroscopía de fotoionización.

Con respecto al cúmulo Nb_4 se tiene que para el potencial de ionización experimental existen varios valores reportados en la literatura, por ejemplo, Knickelbein y Yang por medio de espectroscopía de fotoionización obtuvieron un potencial de $5.64 \pm 0.05\text{ eV}$ [48]. También D. A. Hales y colaboradores obtuvieron un potencial de

5.80 ± 0.31 eV mediante la espectroscopía de fotoionización [32]. Whetten obtuvo un potencial de 5.58 ± 0.1 eV [50]. La afinidad electrónica experimental del tetrámero de niobio es de 1.15 eV y fue obtenida por Kietzmann mediante el uso de espectroscopía fotoelectrónica [49]. La energía de disociación experimental del tetrámero fue determinada por Hales [32] y Chase [51] quienes obtuvieron el valor de 6.26 ± 0.72 eV y 5.9 ± 0.8 eV, respectivamente por medio de espectroscopía de fotoionización.

Para el pentámero de niobio neutro, Nb_5 se conoce que la afinidad electrónica experimental es de 1.65 eV y fue obtenida por Kietzmann, mediante el uso de espectroscopía fotoelectrónica [49]. Con respecto al potencial de ionización experimental, Knickelbein obtuvo un potencial de 5.45 ± 0.05 eV [48], mediante el uso de la espectroscopía de fotoionización. Para la energía de disociación, Hales y colaboradores obtuvieron un valor de 5.46 ± 0.29 eV mediante el uso de espectroscopía de fotoionización [32].

Para el hexámero de niobio neutro, Nb_6 , existe un valor experimental del potencial de ionización de 5.38 ± 0.05 eV, propuesto por Knickelbein mediante el uso de la espectroscopía de fotoionización [48]. Para la energía de disociación, Hales y colaboradores obtuvieron un valor de 5.59 ± 0.25 eV mediante el uso de espectroscopía de fotoionización [32].

Para los cúmulos de níquel Ni_{12} – Ni_{58} fueron medidas las polarizabilidades experimentales por Knickelbein [52] mediante el uso de un aparato de deflexión molecular. Este método consiste en producir cúmulos de un metal mediante vaporización por un láser en un ambiente de gas inerte (helio). Posteriormente los cúmulos pasan a través de un campo eléctrico donde adquieren una deflexión de campo inducido, por último las polarizabilidades de dichos cúmulos son detectados en la región de ionización del espectrómetro de masas. Dos años más tarde Knickelbein [53] midió las polarizabilidades para los cúmulos de niobio más chicos y con tamaño de 2 hasta 27 átomos con el mismo método antes mencionado. También Moro [54] midió las polarizabilidades de cúmulos de niobio utilizando el mismo método utilizado por Knickelbein. De estos trabajos experimentales se concluyó que para los cúmulos pequeños de niobio no existe

una relación muy clara entre el coeficiente de reactividad y la polarizabilidad [52–54]. En efecto, resultó que los cúmulos Nb_4 , Nb_{15} y Nb_{17} tienen muy baja polarizabilidad y resultan ser los cúmulos más reactivos entre los cúmulos de niobio en el rango $n = 2$ –20. Por otro lado los cúmulos de tamaño Nb_{11-14} presentan anormalmente altas polarizabilidades y muy baja reactividad. A continuación se presentan en una tabla los datos experimentales disponibles en la literatura para los cúmulos pequeños de niobio, con el objeto de facilitarle al lector la búsqueda de las referencia.

Tabla 1.1: Datos experimentales de cúmulos de niobio neutros (Nb_n) con $n = 1$ –6. Los parámetros geométricos se reportan en Å, las frecuencias vibracionales en cm^{-1} , los potenciales de ionización, las afinidades electrónica, y las energías de disociación en eV.

	Nb_1	Nb_2	Nb_3	Nb_4	Nb_5	Nb_6
Distancia de enlace		2.07781 ± 18^4				
Afinidad electrónica	0.894 ± 0.025^1		1.10^{11}	1.15^{11}	1.65^{11}	
Frecuencia vibracional		421^5 $420.5(5)^6$ 424.89^4				
Potencial de ionización	6.75885^2 6.77^3	5.92 ± 0.32^7 6.2 ± 0.1^8 6.23 ± 0.33^9	5.6 ± 0.8^7 5.81 ± 0.05^8 5.32 ± 0.65^9	5.80 ± 0.31^9 5.64 ± 0.05^8 5.58 ± 0.1^{12}	5.45 ± 0.05^8	5.38 ± 0.05^8
Energía de disociación		5.22 ± 0.31^9 5.48^{10}	4.10 ± 0.53^9	6.26 ± 0.72^9 5.9 ± 0.8^{13}	5.46 ± 0.29^9	5.59 ± 0.25^9

¹ [42]; ² [43]; ³ [44]; ⁴ [30]; ⁵ [2]; ⁶ [46]; ⁷ [32]; ⁸ [31]; ⁹ [48]; ¹⁰ [47]; ¹¹ [49]; ¹² [50]; ¹³ [51]

Como se puede observar de la tabla 1.1 no hay resultados experimentales disponibles en la literatura para los sistemas iónicos. Por lo tanto, los resultados obtenidos en este trabajo podrían servir de guía para futuros experimentos en estos sistemas.

1.2. Antecedentes teóricos

En esta sección se presentan detalladamente los antecedentes teóricos del átomo y cúmulos pequeños neutros, catiónicos y aniónicos de niobio (Nb_n , Nb_n^+ , Nb_n^-) con $n = 2-6$. Como se podrá ver existe más información para los sistemas neutros desde el punto de vista teórico para los cúmulos más pequeños, lo contrario para los sistemas más grandes de cinco y seis átomos, así como, para los sistemas catiónicos y aniónicos existe muy poca información en la literatura. Con el fin de facilitar la búsqueda bibliográfica del lector, al final de esta sección se presenta en una tabla los datos teóricos de cúmulos neutros y iónicos de niobio hasta 6 átomos.

Nayak reportó el primer estudio teórico de los isómeros estructurales de Nb_n ($n \leq 14$) utilizando un potencial de muchos cuerpos basado en la simulación de Dinámica Molecular (MD, por sus siglas en inglés) [55]. En este trabajo no se encontraron isómeros de Nb_n con $n \leq 7$, mientras que para cúmulos más grandes se presentan isómeros estructurales, como por ejemplo, para el Nb_{11} se calcularon dos isómeros que son energéticamente casi degenerados [55]. También Goodwin y Salahub realizaron el cálculo de geometrías de Nb_n ($n \leq 7$) utilizando la teoría de funcionales de la densidad [56], donde encontraron que las estructuras más estables del Nb_3 , Nb_4 , Nb_5 , Nb_6 y Nb_7 son: triangular, tetraedro, bipirámide trigonal, paralelepípedo y bipirámide pentagonal, respectivamente.

Para el átomo de niobio neutro Wu realizó el estudio de la afinidad electrónica y el potencial de ionización teórico con tres diferentes metodologías: CCSD(T) (Clusters Acoplados con excitaciones simples, dobles y triples), MP2 (Teoría de perturbaciones de Moller-Plesset) y DFT (Teoría de Funcionales de la Densidad). Obteniendo el mejor resultado con la DFT, para el caso de la afinidad electrónica, si la comparamos con el valor experimental, los valores obtenidos son una afinidad electrónica teórica de 0.875 eV [57]. En el mismo trabajo se obtuvo un potencial de ionización teórico de 6.772 eV [57].

Para el caso del dímero existe una gran cantidad de valores teóricos, obtenidos usando diferentes metodologías, sea para la determinación de propiedades geométricas, así como, de propiedades espectroscópicas. Los primeros estudios que se realizaron fueron hechos por Sohn quien realizó un trabajo teórico muy extenso para determinar la estabilidad del estado basal del dímero de niobio neutro entre la superficie de energía potencial (PES) de triplete y de singulete realizando los cálculos con la teoría de aproximación de densidad de espín local (LSDA, por sus siglas en inglés), en donde pudo comprobar que el estado basal más estable corresponde al triplete [28], el cual se encuentra de acuerdo con otros cálculos teóricos [4, 29] y experimentales [31, 32]. Con respecto a la distancia de enlace teórica del dímero neutro se tienen diferentes valores obtenidos utilizando diferentes funcionales, como por ejemplo, Wu utilizó diferentes métodos de funcionales de la densidad, tales como: B3LYP, BLYP, B3PW91, BHLYP, BP86, B3P86, SVWN, MPW1PW91 y PBE1PBE, donde se estudio la PES de singulete y de triplete. En el caso del singulete, la distancia de enlace más corta es de 1.934 Å obtenida con el funcional BHLYP [58], mientras la distancia más larga es de 2.155 Å obtenida con el funcional BLYP [58]. Para el caso del triplete, la distancia de enlace calculada es ligeramente más larga con respecto a los valores del singulete, excepto para el B3LYP. La distancia más corta es de 2.099 Å obtenida con B3LYP [58], mientras que la más larga es de 2.294 Å al utilizar BLYP [58]. Como otro ejemplo, se tiene que Sohn calculó la distancia del dímero neutro utilizando también la teoría LSDA, donde obtuvo una distancia de 2.12 Å [28]. También Goodwin y Salahub encontraron una distancia de 2.08 Å al utilizar un funcional LDA [56] y una distancia un poco más grande de 2.10 Å al utilizar un funcional GGA [56]. Yanagisawa también calculó la distancia del dímero neutro, utilizando los funcionales de intercambio y correlación BOP, B3LYP y B88 obteniendo unas distancias de 2.099, 2.064 y 2.133 Å, respectivamente [59]. Con respecto a la frecuencia vibracional armónica del dímero neutro Goodwin y Salahub obtuvieron una frecuencia de 472 cm^{-1} al utilizar un funcional LDA [56] y 447 cm^{-1} al utilizar un funcional GGA [56]. Sohn obtuvo una frecuencia de 451.05 cm^{-1} con la teoría LSDA [28]. También Yanagisawa calculó la frecuencia vibracional obteniendo un valor de 424.2 cm^{-1} utilizando el funcional B88 [59] el cual se aproxima más al valor experimental de 424.9 cm^{-1} mientras que con el funcional híbrido B3LYP

se obtuvo una frecuencia de 450.0 cm^{-1} [59] la cual se encuentra más alejada al valor experimental. Por último Wu obtuvo mejor resultado de la frecuencia vibracional para el triplete, que para el singulete con respecto al valor experimental [58]. En el caso del singulete, se obtienen frecuencias muy grande comparadas con el valor experimental al utilizar los funcionales B3PW91, B3LYP, B3P86, mPW1PW91 y PBE1PBE [58]. Para la energía de disociación del dímero, Yanagisawa al utilizar el funcional BOP obtuvo la energía más cercana a la experimental de 4.98 eV y la más lejana de 1.45 eV al utilizar el funcional B88 [59]. Wu con el funcional B3LYP obtuvo una energía de disociación teórica de 5.177 eV [58], 0.303 eV menor que el valor experimental de 5.48 eV [47]. Goodwin y Salahub obtuvieron una energía de disociación de 5.4 eV utilizando un funcional GGA [56] y de 5.8 eV al utilizar un funcional LDA [56]. Con respecto al potencial de ionización del dímero neutro se tiene que Goodwin y Salahub obtuvieron un potencial de 5.9 eV utilizando un funcional LDA [56], el potencial de ionización con el funcional GGA no fue calculado.

Para el trímero de niobio neutro, Nb_3 , Goodwin y Salahub con la DFT encontraron que la geometría más estable es de un triángulo isosceles (C_{2v}) con distancias de 2.26, 2.37, 2.37 Å [56]. También Gronbeck y Rosen encontraron unas distancias de 2.25, 2.40 y 2.40 Å, en los dos casos se utilizó un funcional local [60]. D. Majumdar obtuvo unas distancias de 2.468, 2.527 y 2.527 Å utilizando el funcional híbrido B3LYP [61]. Con respecto al trímero catiónico se calculó que la geometría más estable es un triángulo isosceles de 2.512, 2.399 y 2.399 Å utilizando el funcional híbrido B3LYP [62]. Para el trímero aniónico se tiene que la geometría más estable es también un triángulo isosceles con distancias de 2.228, 2.496 y 2.496 Å utilizando el funcional híbrido B3LYP [61]. Se ha observado que los cúmulos neutros en su estado basal siempre tienden a mantener bajos estados de espín, mientras que los cúmulos catiónicos tienen una tendencia a altos estados de espín. Para la frecuencia vibracional armónica del trímero neutro Majumdar encontró los valores de 67, 230 y 366 cm^{-1} utilizando el funcional híbrido B3LYP [61]. Las frecuencias del trímero catiónico obtenidas por Majumdar son de 156.0, 217.0 y 350.0 cm^{-1} utilizando el funcional híbrido B3LYP [62]. Para el trímero aniónico se obtuvieron las siguientes frecuencias 73, 213, 382 cm^{-1}

utilizando el funcional híbrido B3LYP [61]. Con respecto a la afinidad electrónica, el potencial de ionización y la energía de disociación del trímero neutro Majumdar obtuvo los valores de 0.95, 5.57 y 4.27 eV respectivamente, utilizando el funcional híbrido B3LYP [61].

En el caso del tetrámero de niobio neutro, Nb_4 , Kumar encontró que la geometría más estable es de un tetraedro regular con una distancia de 2.53 Å [63]. Este valor se encuentra de acuerdo con la longitud de enlace reportada por Goodwin y Salahub que es de 2.47 Å y una multiplicidad de singulete [56], Majumdar reportó una distancia de 2.538 Å, utilizando el funcional híbrido B3LYP [64], Existe una ligera distorsión del tetraedro regular, con unas distancias de 2.51 y 2.52 Å obtenida por Grönbeck, al utilizar un funcional local [60]. Con respecto al tetrámero catiónico Majumdar encontró que la geometría más estable es la de un tetraedro distorsionado con unas distancias de 2.521, 2.597, 2.520, 2.682 Å, obtenidas con DFT [62]. Para el tetrámero aniónico también se tiene un tetraedro distorsionado con unas distancias de 2.491, 2.484, 2.491, 2.580 Å, obtenidas con el funcional híbrido B3LYP [64]. Majumdar calculó las frecuencias armónicas donde encontró los valores de 162, 162, 253, 235, 253, 373 cm^{-1} utilizando el funcional híbrido B3LYP [64]. Las frecuencias del tetrámero catiónico obtenidas por Majumdar son de 145.0, 172.8, 185.3, 217.9, 245.0, 360.7 cm^{-1} y las del tetrámero aniónico son de 42, 151, 158, 232, 234, 351 cm^{-1} utilizando el mismo funcional híbrido B3LYP [64]. Para la afinidad electrónica, el potencial de ionización y la energía de disociación Majumdar reportó los valores de 0.82, 5.43 y 6.07 eV, respectivamente [64].

Para el pentámero y el hexámero de niobio neutro, Nb_5 y Nb_6 , hay muy poca información teórica. Majumdar encontró que la geometría más estable es una bipirámide trigonal distorsionada con unas distancias de 2.644, 2.899, 2.641, 2.512, 3.988 Å [64] y Goodwin y Salahub encontraron que el cúmulo neutro Nb_6 tiene una geometría de paralelepípedo [56]. Kietzmann y colaboradores [49] presentaron el único estudio teórico acerca de propiedades estructurales de cúmulos aniónicos de Nb_n^- ($n = 3-8$). El estudio se realizó con DFT empleando funcionales locales en combinación con un

potencial modelo de *core*. También se predice que la estructura más estable de los cúmulos neutros [56] y aniónicos [49] adoptan una estructura compacta, debido a que el átomo de niobio presenta una capa abierta en el orbital d y esto favorece a una alta coordinación.

Como se puede observar, en la mayoría de las referencias experimentales y teóricas solo se habla del estudio de uno o dos tamaños diferentes de cúmulos de niobio. Las únicas personas que han realizado un estudio más a fondo es Goodwin [56] y Majumdar [61, 62, 64]. Goodwin [56] estudio solo los cúmulos de niobio neutros y no los iónicos desde dos hasta siete átomos y en algunos casos solo utilizó un funcional local y no un funcional no local, mientras que Majumdar publicó tres artículos diferentes [61, 62, 64] para el trímero, el tetrámero y el pentámero neutros y iónicos, por lo que se puede concluir que no existe un estudio sistemático más amplio que este, ya que se realizó el estudio del átomo de niobio, así como, de los cúmulos de niobio neutros, catiónicos y aniónicos ($\text{Nb}_n, \text{Nb}_n^+, \text{Nb}_n^-$) con $n = 2-6$, utilizando diferentes bases y funcionales como se podrá ver en el capítulo IV.

Aun más, desde el punto de vista teórico no existe hasta la fecha un trabajo para el cálculo de las polarizabilidades de cúmulos pequeños de niobio que podrían ser de apoyo para entender los datos experimentales. Esto es lo que se pretende realizar en esta tesis una vez obtenidas las estructuras de los estados basales de los cúmulos neutros.

Tabla 1.2: Datos teóricos de cúmulos de niobio neutros y iónicos ($\text{Nb}_n, \text{Nb}_n^+, \text{Nb}_n^-$) con $n = 1-6$. Los parámetros geométricos se reportan en Å, las frecuencias vibracionales en cm^{-1} , los potenciales de ionización, las afinidades electrónica, y las energías de disociación en eV.

Cúmulo	Propiedad	LDA	GGA	B88	BOP	B3LYP	B3PW91	B3P86	BHLYP	BLYP	BPW91	BP86	PBE1PBE	SVWN	CCSD(T)	MP2	
Nb_1	Potencial de ionización					7.142 ¹	7.339 ¹	7.882 ¹	6.772 ¹	6.666 ¹	7.146 ¹	7.266 ¹	7.239 ¹	7.989 ¹	6.585 ¹	6.326 ¹	
	Afinidad electrónica					0.875 ¹	0.536 ¹	1.163 ¹	0.638 ¹	1.133 ¹	0.584 ¹	0.911 ¹	0.509 ¹	1.303 ¹	0.606 ¹	0.149 ¹	
Nb_2	Parámetros geométricos	2.08 ³	2.10 ³	2.133 ⁴	2.099 ⁴	2.099 ²	2.237 ²	2.232 ²	2.203 ²	2.294 ²		2.275 ²	2.227 ²	2.245 ²			
	Análisis vibracional	472 ³	447 ³	424.2 ⁴	442.7 ⁴	450.0 ⁴											
	Energía de disociación	5.8 ³	5.4 ³	1.45 ⁴	4.98 ⁴	4.03 ⁴		371.2 ²	373.4 ²	394.8 ²	335.5 ²		346.2 ²	377.4 ²	363.4 ²		
	Potencial de ionización	5.9 ³				3.912 ²		2.610 ²	2.888 ²	5.177 ²	7.052 ²		7.296 ²	2.405 ²	9.052 ²		
Nb_3	Parámetros geométricos	2.26, 2.37, 2.37 ³ 2.25, 2.40, 2.40 ⁵				2.468, 2.527, 2.527 ⁶											
	Análisis vibracional					67, 230, 366 ⁶											
	Afinidad electrónica					0.95 ⁶											
	Potencial de ionización					5.57 ⁶											
	Energía de disociación					4.27 ⁶											
Nb_3^+	Parámetros geométricos					2.512, 2.399, 2.399 ⁷											
	Análisis vibracional					156, 217, 350 ⁷											
Nb_3^-	Parámetros geométricos					2.228, 2.496, 2.496 ⁶											
	Análisis vibracional					73, 213, 382 ⁶											

Continuación Tabla 1.2:

Cúmulo	Propiedad	LDA	GGA	B88	BOP	B3LYP	B3PW91	B3P86	BHLYP	BLYP	BPW91	BP86	PBE1PBE	SVWN	CCSD(T)	MP2
Nb ₄	Parámetros geométricos	2.47 ³ 2.51, 2.52 ⁵				2.538 ⁸										
	Análisis vibracional					162, 235, 253, 373 ⁸										
Nb ₄ ⁺	Parámetros geométricos					2.521, 2.597, 2.520, 2.682 ⁷										
	Análisis vibracional					145, 173, 185, 218, 245, 361 ⁷										
Nb ₄ ⁻	Parámetros geométricos					2.491, 2.484, 2.580 ⁸										
	Análisis vibracional					42, 151, 158, 232, 234, 351 ⁸										
Nb ₅	Parámetros geométricos	2.43, 2.71 ³				2.64, 2.89, 2.64, 2.51, 3.98 ⁸										
Nb ₆	Parámetros geométricos	2.44, 2.71, 2.22, 2.31 ³														

¹ [58]; ² [57]; ³ [56]; ⁴ [59]; ⁵ [60]; ⁶ [61]; ⁷ [62]; ⁸ [64].

Como se puede ver existe bastante información teórica para el átomo y dímero de niobio. De lo contrario hay muy poca información conforme va aumentando el tamaño del cúmulo, como por ejemplo, para los sistemas iónicos con 5 y 6 átomos de niobio no están disponibles datos teóricos hasta la fecha. Por lo tanto, el presente trabajo resulta ser el estudio más amplio acerca de estos cúmulos de Nb_n , Nb_n^+ y Nb_n^- , con n hasta 6 átomos.

Capítulo 2

Metodología

2.1. La ecuación de Schrödinger

La teoría de estructura electrónica molecular se enfoca en gran parte en la solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. En muchos casos los movimientos electrónicos y nucleares son separados, dando lugar a la aproximación de Born-Oppenheimer [65]. En este caso la ecuación de Schrödinger electrónica puede ser escrita como un problema de valores propios de la forma:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.1)$$

donde \mathbf{r} y \mathbf{R} son el conjunto de vectores para todas las coordenadas electrónicas y nucleares, respectivamente. La función de onda electrónica $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ depende funcionalmente de las coordenadas de los electrones y paramétricamente de los núcleos; por su parte E depende de las coordenadas de los núcleos. Para una molécula aislada el operador Hamiltoniano, \hat{H} , tiene la siguiente forma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{A}|} + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.2)$$

Aquí i y A representan el electrón y el núcleo, respectivamente, N es el número de electrones y M es el número de núcleos. Debe ser notado que el operador Hamiltoniano

molecular es únicamente determinado por el número de electrones y el potencial externo que actúa sobre el. En el caso de una molécula aislada el potencial externo está dado por el potencial nuclear electrostático:

$$v(r) = -\sum_A^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{A}|} \quad (2.3)$$

En general, la ecuación de Schrödinger no puede ser resuelta de manera exacta y solo son posibles soluciones aproximadas. Sin embargo, existen métodos aproximados muy buenos [66, 67]. El arte del desarrollo de tales aproximaciones es parte de la química teórica. La más exitosa de estas aproximaciones es el *Principio Variacional* [68]: Si Ψ_o es la función de onda del estado basal entonces para cualquier función de onda aproximada, $\hat{\Psi}$, se tiene que:

$$E[\hat{\Psi}] \geq E[\Psi_o] \quad (2.4)$$

Así, la energía de cualquier aproximación a la función de onda exacta es mayor a la energía exacta del sistema. Por lo tanto, el principio variacional es la base para tener una buena aproximación a la solución de la ecuación de Schrödinger.

2.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn

En 1964, Pierre Hohenberg y Walter Kohn [69] demostraron que para sistemas con un estado fundamental no degenerado, la densidad electrónica del estado fundamental, $\rho(\mathbf{r})$, determina el potencial externo (ec. 2.3) y el número de electrones. Estos teoremas son dados aquí para su referencia:

Primer Teorema de Hohenberg-Kohn. El potencial externo $v(\mathbf{r})$ está determinado, por la densidad electrónica, $\rho(\mathbf{r})$.

En palabras simples, la densidad electrónica proporciona el número de electrones, por integración, y la posición y tipo de núcleo por la condición de cúspide en la

distribución de densidad. Esta información es suficiente para construir el operador Hamiltoniano y determinar la energía resolviendo la ecuación de Schrödinger. Por lo tanto, se puede hacer la siguiente correspondencia:

$$\rho(\mathbf{r}) \mapsto N, v(\mathbf{r}) \mapsto \hat{H} \mapsto \Psi$$

El Hamiltoniano y todas las propiedades del sistema (estado basal) son determinado por la densidad electrónica.

Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn. Para cualquier densidad de prueba $\rho_t(\mathbf{r})$, tal que:

$$\int \rho_t(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (2.5)$$

y $\rho_t(\mathbf{r}) \geq 0$,

$$E_o \leq E[\rho_t(\mathbf{r})], \quad (2.6)$$

donde $E[\rho_t(r)]$ es obtenido por

$$E[\rho_t] = F[\rho_t] + \int \rho_t(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.7)$$

donde $F[\rho]$ es el funcional universal de Hohenberg-Kohn y es desconocido.

2.3. Método de Kohn-Sham

El funcional universal de Hohenberg-Kohn $F[\rho]$ puede ser separado en dos contribuciones, el funcional de energía cinética $T[\rho]$ y un funcional que contiene todas las interacciones electrón-electrón $V_{ee}[\rho]$:

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]. \quad (2.8)$$

$V_{ee}[\rho]$ contiene la interacción Coulómbica clásica y la interacción cuántica electrónica conocida como energía de intercambio y correlación. Para la evaluación de el funcional

de energía cinética Kohn y Sham propusieron una solución [70]. Inspirados por el método $X\alpha$ de Slater [71], estos autores propusieron de la introducción de orbitales de un sistema de referencia no interactuante. Para un sistema no interactuante la función de onda es justamente el producto antisimétrico de soluciones particulares (conocida como orbitales), Ψ_i . La expresión exacta para la energía cinética de el sistema de Kohn-Sham no interactuante esta dado por:

$$T_{KS}[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^{occ} \langle \Psi_i | \nabla^2 | \Psi_i \rangle. \quad (2.9)$$

La densidad electrónica la cual conecta al sistema ficticio no interactuante con el sistema real esta dada por:

$$\rho(r) = \sum_i^{occ} |\Phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.10)$$

En muchas aproximaciones, $T_{KS}[\rho]$ es utilizado como una primera aproximación de la energía cinética de el sistema real. Utilizando la expresión explícita de interacción Coulómbica el funcional de la energía esta dado por:

$$E[\rho] = T_{KS}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho] \quad (2.11)$$

$E_{xc}[\rho]$ es el funcional de la energía de intercambio y correlación de Kohn y Sham. Los orbitales para un sistema de referencia no interactuante son obtenidos minimizando la ec. 2.12 imponiendo la restricción de ortogonalidad.

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.12)$$

Los resultados obtenidos de la variación de la ec. 2.12 sujeto a la constricción 2.13 son las ecuaciones monoelectrónicas de Kohn y Sham. Su forma canónica esta dada por:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad \forall_i \quad (2.13)$$

donde $v_{xc}(\mathbf{r})$ es el potencial de intercambio y correlación. Este es obtenido con la derivada funcional de la energía de intercambio y correlación:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.14)$$

Como se describió arriba, el método de Kohn-Sham elimina el funcional de energía cinética desconocido introduciendo orbitales de un sistema de referencia ficticio no interactuante. Sin embargo, el funcional de energía de intercambio y correlación es todavía desconocido. De hecho, la calidad de cualquier cálculo DFT usando el método de Kohn-Sham es determinado principalmente por la aproximación utilizada para la evaluación de $E_{xc}[\rho]$. Diferentes tipos de aproximaciones de $E_{xc}[\rho]$ han sido utilizadas, por ejemplo, la aproximación de densidad local (LDA) en el cual el intercambio de Dirac [72] es combinado con alguna aproximación para la correlación del gas de electrones ideal, propuesto por Vosko, Wilk y Nusair [73]. Existen aproximaciones más sofisticadas que incluyen aproximaciones de gradiente generalizado (GGA) [74, 75], tales como PW86 [75–77], BLYP [78–81] y PBE [82] o los funcionales híbridos como B3LYP [83].

La ventaja del método de Kohn-Sham comparado con la aproximación DFT de orbital libre no es solo la evaluación más exacta del funcional de energía cinética, sino también, el conocimiento técnico puede ser heredado de los métodos *ab-initio*. De hecho, el método de Kohn-Sham es una analogía muy cercana al método Hartree-Fock y muchas ideas pueden ser llevadas de una a otra.

Por lo que las ecuaciones de Hartree-Fock, las ecuaciones de Kohn-Sham tienen que ser resueltas por un método interactivo. Algunos programas como ADF [84, 85] o DMol [86] utilizan conjuntos de bases numéricas para la expansión de los orbitales de Kohn-Sham. Muchos otros programas como deMon2k [27] usan la (LCGTO) aproximación con funciones Gaussianas analíticas. En ambos casos las ecuaciones son reescritas en forma matricial produciendo sistemas de ecuaciones de tipo Roothaan-Hall [87, 88].

2.4. Aproximaciones de la densidad local (LDA) y de la densidad de espín local (LSDA)

Hohenberg y Kohn mostraron que si ρ varía de forma extremadamente lenta con la posición en sistemas homogéneos, entonces $E_{xc}[\rho]$ está dada con precisión por

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r} \quad (2.15)$$

donde la integral se extiende a todo el espacio, $d\mathbf{r}$ representa a $dx dy dz$, y $\epsilon_{xc}(\rho)$ es la energía de intercambio más la correlación por electrón en un gas de electrones homogéneo con densidad electrónica ρ . Tomando la derivada funcional de la energía del intercambio y correlación (ec. 2.14):

$$v_{xc}^{LDA} = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho} = \epsilon_{xc} \rho(\mathbf{r}) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \epsilon_{xc} \rho}{\delta \rho} \quad (2.16)$$

Kohn y Sham sugirieron el uso de las ecuaciones (2.16) y (2.17) como aproximaciones a E_{xc} y v_{xc} , un procedimiento que se denomina aproximación de densidad local donde E_{xc} se puede escribir como la suma de las partes de intercambio y correlación:

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (2.17)$$

La generalización de la teoría de funcionales de la densidad que permite diferentes orbitales para electrones con diferentes espines se denomina teoría del funcional de la densidad espín (LSDA, por sus siglas en Inglés). En este caso E_{xc}^{LSDA} se define como:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc} \rho^\alpha \rho^\beta d\mathbf{r} \quad (2.18)$$

Para calcular la parte de correlación existen numerosas parametrizaciones y una de las más utilizadas es la desarrollada por Vosko, Wilk y Nusair (VWN) [73].

2.5. Funcionales del gradiente generalizado

El integrando de la expresión (2.16) para E_{xc}^{LDA} es función solamente de ρ , y el integrando de E_{xc}^{LSDA} es solamente función de ρ^α , y ρ^β . Funcionales que van más allá de la aproximación del LSDA, persiguen corregir el método LSDA incorporando la variación de la densidad electrónica con la posición. Esto lo hacen incluyendo los gradientes de ρ^α , y ρ^β en el integrando. Así,

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r}), \nabla\rho^\alpha(\mathbf{r}), \nabla\rho^\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.19)$$

donde f es una función de las densidades de espín y sus gradientes. Las letras GGA significan aproximación del gradiente generalizado, en inglés, Generalized Gradient Approximation. También se usa el término funcional del gradiente corregido. (A menudo, los funcionales del gradiente corregido se denominan funcionales no locales). E_{xc}^{GGA} usualmente se divide en partes de intercambio y correlación que se modelan separadamente:

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (2.20)$$

Algunos funcionales de intercambio de gradiente corregido, E_x^{GGA} , comúnmente empleados son el funcional de Perdew y Wang de 1986 [75–77] (que no contiene parámetros empíricos), designado como PW86 o PWx86, el funcional de Becke de 1988 [78] denotado como B88, Bx88, o B, y el funcional de Perdew y Wang de 1991 [89], PWx91.

Los funcionales de correlación de gradiente corregido comúnmente usados, E_c son entre otros el funcional de Lee-Yang-Parr (LYP) [81], el funcional de correlación de Perdew 1986 (P86 o Pc86), el funcional de correlación libre de parámetros de Perdew-Wang 1991 (PW91 o PWc91) y el funcional de correlación de de Becke llamado Bc95 o B96. El funcional de intercambio y correlación de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [82] no tiene parámetros empíricos y es una generalización del PW91. Cualquier funcional de intercambio se puede combinar con cualquier funcional de correlación.

2.6. Efectos relativistas

Para elementos de número atómico (Z) elevado, se hace necesario corregir la masa del electrón por efectos relativistas. De acuerdo con la teoría de la relatividad de Einstein, la masa m , de una partícula se hace mayor con relación a su masa en reposo m_0 , si su velocidad se aproxima a la velocidad de la luz, c . Cuando se aplica esto y se calculan las funciones de onda de los orbitales atómicos, vemos que este efecto influye primeramente sobre los electrones de las capas internas y ello va asociado a un efecto secundario sobre los orbitales de valencia [90].

El aumento relativista de la masa con la velocidad, contrae los orbitales s y p internos y externos originando un apantallamiento más efectivo, que afecta a los orbitales d y f, los cuales se expanden. Las contracciones relativistas calculadas del radio orbital 6s en algunos átomos son de 4% para el $_{55}\text{Cs}$, del 7% para $_{70}\text{Yb}$, del 12% para el $_{75}\text{Re}$, 18% para el $_{79}\text{Au}$ y 12% para el $_{86}\text{Rn}$ [91]. Para el átomo de niobio aun no se conocen estas contribuciones.

La importancia de los efectos relativistas en los elementos pesados, ha podido comprobarse al observar ciertas discontinuidades en el comportamiento periódico. Por ejemplo, debido a la contracción relativista el radio atómico del Fr es menor que el del Cs a pesar de que el Cs está por encima de él en el grupo. Considerando el comportamiento relativista pueden corregirse tres defectos de un cálculo no relativista. El primero es la corrección masa-velocidad por el incremento de la masa del electrón debido a su dependencia con la velocidad; el segundo efecto es la corrección de Darwin, y esta relacionada con el movimiento oscilatorio de la alta frecuencia del electrón, conocida como movimiento en zig-zag (de la palabra alemana "Zwitterbewegung"); y el último efecto corresponde a la corrección por el acoplamiento espín-órbita que corresponde a la interacción del momento magnético intrínseco (espín) con el campo magnético generado por el movimiento del electrón. Los dos primeros términos son conocidos como escalares y la inclusión o no del operador espín-órbita conducirá a la aproximación relativista espín-órbita o escalar, respectivamente [90].

Capítulo 3

Detalles Computacionales

Todos los cálculos se realizaron con el programa deMon2k [27]. Se utilizó este programa porque ha demostrado ser una excelente herramienta para realizar cálculos de cúmulos libres y coordinados de metales de transición [8, 9, 11, 25, 35, 36, 92, 93]. Además el tiempo de cálculo es bastante más rápido que si se utiliza otro programa, ya que el código está paralelizado [94–96]. Aún más este programa se desarrolla en grupo de química teórica del CINVESTAV donde se hizo esta tesis. Con este programa se realizó el cálculo de optimización de parámetros geométricos de cúmulos de Nb_n , Nb_n^+ , Nb_n^- con n hasta 6 átomos, así como, el análisis de frecuencias vibracionales de los cúmulos optimizados, cálculos de energías de disociación, energías de atomización, potencial de ionización y afinidad electrónica.

Se empleó el funcional local usando las contribuciones de intercambio y correlación propuestos por Vosko, Wilk y Nusair (VWN) [73], debido a que se ha visto que se obtienen mejores resultados para el cálculo de parámetros geométricos [9, 92]. Así como, con el funcional no locales propuestos por Perdew y Wang (PW86) [75–77], ya que con este funcional se mejora el cálculo de las energías [9, 92].

Para realizar estos cálculos se utilizaron las funciones de bases DZVP-LDA (Doble Zeta de Valencia Polarizada-Aproximación de la Densidad Local) [33, 34] y RMCP-LDA (Potencial de Modelo de Core Relativista-Aproximación e la Densidad Local) [97] las

cuales fueron optimizadas con el funcional local VWN, éstas últimas incluyen efectos relativistas. Así como las bases nuevas DZVP-GGA [33,34] las cuales fueron optimizadas con el funcional PW86 y las bases RMCP-GGA [97] las cuales fueron optimizadas con los funcionales PW86 y PBE, este último tipo de bases también incluyen efectos relativistas. Se empleó la función auxiliar GEN-A2 las cuales se generan automáticamente a partir de las bases orbitálicas usadas e incluyen hasta las funciones f y g [33,98].

El criterio de convergencia para el cálculo de la energía (Self Consistent Field, SCF) fue de 10^{-5} Hartree. Para la optimización de las estructuras se utilizó el método cuasi-Newton [99] en coordenadas internas redundantes con gradientes de energía analíticos. La convergencia se basó en los gradientes cartesianos y vectores de desplazamiento con una precisión de 10^{-4} y 10^{-3} Hartree respectivamente. Las frecuencias vibracionales fueron evaluadas calculando las segundas derivadas mediante la diferenciación numérica de los gradientes de energía analíticos utilizando un desplazamiento de 0.001 radio de Bohr de la geometría optimizada con respecto a las $3N$ coordenadas cartesianas, posteriormente las frecuencias se obtuvieron diagonalizando la matriz de la constante de fuerza ponderada por la masa, (o Hessiana ponderada con la masa).

Los cálculos de polarizabilidades estáticas se realizaron usando el método de campo finito (por sus siglas en inglés, FF) el cual se encuentra implementado en el código deMon2k [100]. El valor de tolerancia del campo eléctrico usado en estos cálculos fue de 0.001 u.a. Para el cálculo de esta propiedad se desarrollaron bases adecuadas y el desarrollo de estas se presentara en el capítulo de resultados y discusiones.

Se visualizaron los resultados estructurales con el programa de visualización Molden [101]. Las figuras de los cúmulos se desarrollaron con el programa Schakal [102] y los gráficos con el programa xfig [103].

Para el desarrollo de la tesis se utilizó un cúmulo Beowulf que tiene las siguientes características: trece nodos duales con procesadores Xeon y 2.4 GHz, cada nodo con

2 GB en RAM y comunicaciones Myrinet y una terminal (IBM netstation) que se encuentra disponible en el grupo de química teórica del CINVESTAV.

Capítulo 4

Resultados y Discusiones

En esta sección se presentan los resultados teóricos obtenidos para los cúmulos de niobio Nb_n , Nb_n^+ , y Nb_n^- con $n = 6$. Estos resultados son parte de un artículo que se encuentra en fase de elaboración [104]. Los resultados fueron obtenidos utilizando diferentes tipos de bases que fueron optimizadas con distintos funcionales, como se muestra a continuación en la Tabla 4.1:

Tabla 4.1: Bases DZVP-LDA [33,34], DZVP-GGA [33,34], RMCP-LDA [97], RMCP-GGA [97] y los funcionales con los cuales se optimizaron estas bases.

En la ultima columna se indica si las bases incluyen o no efectos relativistas.

Bases	Funcionales	Efectos Relativistas
DZVP-LDA	VWN	NO
DZVP-GGA	PW86 y PBE	NO
RMCP-LDA	VWN	SI
RMCP-GGA	PW86	SI

Las bases DZVP-LDA y RMCP-LDA fueron optimizadas con el funcional local VWN, mientras que las bases DZVP-GGA y RMCP-GGA fueron optimizadas con el funcional no local de PW86.

Para el átomo, así como, para cada cúmulo de niobio neutros y iónicos se realizó el cálculo de sus propiedades considerando diferentes superficie de energía potencial (PES, por sus siglas en inglés). En la siguiente tabla se presenta un resumen detallado del estudio que se realizó para cada sistema y se muestran para cada tamaño de cúmulo las bases empleadas, las cargas de cada cúmulo y las PES estudiadas en cada caso.

Tabla 4.2: Resumen del estudio realizado, utilizando diferentes tipos de bases DZVP-LDA, DZVP-GGA, RMCP-LDA y RMCP-GGA, así como, con distintas PES para el átomo y cúmulos de niobio neutros y iónicos Nb_n , Nb_n^+ , Nb_n^- con $n = 1-6$.

Cúmulo	Bases	Carga	Multiplicidades
Nb	DZVP-LDA DZVP-GGA RMCP-LDA, RMCP-GGA	Neutro	4,6,8
		Catión	3,5,7
		Anión	3,5,7
Nb ₂	DZVP-LDA DZVP-GGA RMCP-LDA, RMCP-GGA	Neutro	1,3,5,7
		Catión	2,4,6
		Anión	2,4,6
Nb ₃	DZVP-LDA DZVP-GGA RMCP-LDA, RMCP-GGA	Neutro	2,4,6,8
		Catión	1,3,5,7
		Anión	1,3,5,7
Nb ₄	DZVP-LDA DZVP-GGA RMCP-LDA, RMCP-GGA	Neutro	1,3,5,7
		Catión	2,4,6,8
		Anión	2,4,6,8
Nb ₅	DZVP-LDA DZVP-GGA RMCP-LDA, RMCP-GGA	Neutro	2,4,6,8
		Catión	1,3,5,7
		Anión	1,3,5,7
Nb ₆	DZVP-LDA DZVP-GGA RMCP-LDA, RMCP-GGA	Neutro	1,3,5,7
		Catión	2,4,6,8
		Anión	2,4,6,8

La geometría de cada cúmulo de Nb_n ($n = 2-6$), fueron optimizados sin considerar restricciones de simetría. Las optimizaciones se realizaron para los sistemas neutros, así como, para los sistemas iónicos.

4.1. Resultados del átomo de niobio

Para el átomo de Nb se estudiaron dos distintas configuraciones electrónicas $[\text{Kr}]4d^45s$ y $[\text{Kr}]4d^35s^2$ a las cuales les corresponden los estados espectroscópicos experimentales 6D y 4F , respectivamente [44]. La primer configuración corresponde al estado basal experimental del átomo y la segunda configuración corresponde al primer estado excitado atómico.

En la tabla 4.3 se ilustran estas dos configuraciones como están reportadas en las tablas experimentales de Moore [44], donde se puede apreciar que la diferencia experimental de la energía entre el estado basal y el primer estado excitado es de 4.2 kcal/mol [44].

Tabla 4.3: Configuraciones electrónicas experimentales del estado basal 6D y del primer estado excitado 4F del átomo de niobio, niveles de energía (en cm^{-1}) y diferencia de energía (en kcal/mol) entre los estados 6D y el estado 4F .

Configuración	Designación	Nivel cm^{-1} (a)	ΔE (kcal/mol)
$4d^4(a\ {}^5D)5s$	a 6D	0.00	4.2
		154.19	
		391.99	
		695.25	
		1050.26	
$4d^35s^2$	a 4F	1142.79	
		1586.90	
		2154.11	
		2805.36	

^(a) [44]

Los resultados teóricos obtenidos en este trabajo se presentan en la tabla 4.4. En esta tabla se reporta cada metodología empleada en termino de bases y funcionales,

las energías totales en (a.u.) obtenidas para las dos configuraciones atómicas estudiadas y la diferencia de energía entre ellas en (kcal/mol). De los resultados presentados en la tabla 4.4 se puede apreciar que todas las metodologías empleadas dan el estado espectroscópico 6D como estado basal en acuerdo con el dato experimental [44].

También de la misma tabla se puede apreciar que la combinación que mejor reproduce la diferencia de energía entre el estado basal y el primer estado excitado del átomo de Nb se obtiene utilizando la base RMCP-GGA junto con el funcional PW86.

Las otras metodologías empleadas dan una diferencia de energía entre las dos configuraciones atómicas estudiadas con errores grandes comparadas con el valor experimental.

Tabla 4.4: Energías totales (en a.u.) del estado basal 6D y del primer estado excitado 4F del átomo de niobio y diferencia de energía (en kcal/mol) entre los estados de cada estado espectroscópico 6D y el estado 4F .

BASES/FUNCIONAL	Energía 6D (a.u.)	Energía 4F (a.u.)	ΔE (kcal/mol)
DZVP-LDA/VWN	-3749.144872	-3749.104035	25.6
DZVP-GGA/PW86	-3753.757825	-3753.731749	16.4
RMCP-LDA/VWN	-39.173777	-39.148562	15.8
RMCP-GGA/PW86	-39.488431	-39.477327	6.9

El estado atómico con multiplicidad de octete resultó con más alta energía con respecto al estado de sextete y de cuartete, con todas las metodologías empleadas.

En la Tabla 4.5 se presentan los resultados de energías totales obtenidas para los estados basales del catión y anión.

Tabla 4.5: Energías totales en (a.u.) para los estados basales del catión y del anión del átomo de Nb. Los dos estados de menor energía presentan una multiplicidad de quintete.

BASES/FUNCIONAL	CATIÓN Energía (a.u.)	ANIÓN Energía (a.u.)
DZVP-LDA/VWN	-3748.887468	-3749.171460
DZVP-GGA/PW86	-3753.501885	-3753.791746
RMCP-LDA/VWN	-38.906436	-39.204825
RMCP-GGA/PW86	-39.222223	-39.525045

Los estados basales del catión y del anión atómico resultaron ser mínimos absolutos en la superficie de energía potencial de quintete. Las configuraciones electrónica son $[Kr]4d^4$ y $[Kr]4d^45s^2$ para el catión y el anión, respectivamente.

4.2. Geometrías de los cúmulos Nb_n ($n = 2-6$)

Se desarrolló la optimización de geometrías de los cúmulos de Nb considerando varias estructuras iniciales con diferentes topologías para cada cúmulo, como se muestra a continuación en la figura 2:

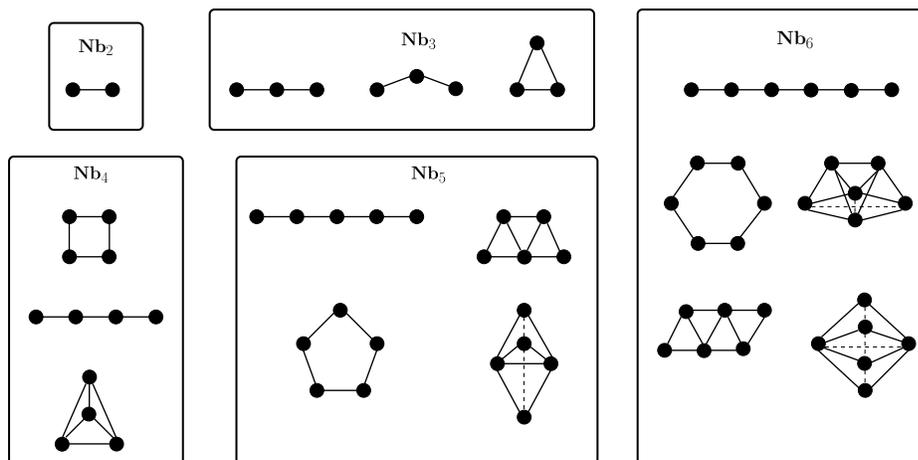


Figura 2: Diferentes topologías consideradas como estructura inicial para la optimización de geometrías de cúmulos de niobio Nb_n , Nb_n^+ , y Nb_n^- con n hasta 6 átomos.

Como se mencionó anteriormente (ver tabla 4.2) cada topología fue estudiada con varias multiplicidades para los cúmulos de niobio neutros, así como, para los cúmulos iónicos, con el fin de encontrar el mínimo global de cada superficie de energía potencial. Esto es debido al hecho de que los cúmulos de metales de transición pueden tener diferentes estructuras de mínimos en una ventana de energía muy pequeña. Por lo tanto, es necesario hacer una búsqueda muy amplia para poder distinguir entre las situaciones de mínimos globales y locales.

En las figuras 3, 4 y 5 se presentan las geometrías optimizadas, su estructura, las distancias de enlace en Å y las multiplicidades de los cúmulos de niobio neutros, catiónicos y aniónicos que resultaron ser los más estables para cada tamaño. En el apéndice A se presentan las energías totales en a.u. para todos los cúmulos estudiados con las diferentes topologías y superficies de energía potencial. La estabilidad de las estructuras optimizadas fueron probadas por medio de un análisis de frecuencias vibracionales. En las figuras 3, 4 y 5 les fue asignado un color de acuerdo a la metodología empleada. Por lo tanto, las distancias calculadas con el método DZVP-LDA/VWN se presentan en color negro; las distancias calculadas con el método DZVP-GGA/PW86 se presentan de color rojo; las distancias calculadas con el método RMCP-LDA/VWN se presentan de color verde; y por último, las distancias calculadas con el método RMCP-GGA/PW86 se presentan de color azul.

4.2.1. Cúmulos neutros de Nb_n ($n = 2-6$)

Los dímeros de metales de transición (TM, por sus siglas en inglés) homonucleares contienen una gran información con respecto al enlace metal-metal. Como se mencionó en la sección de los antecedentes el dímero de niobio neutro es el cúmulo más estudiado experimentalmente [30–32, 45–48]. Como se puede observar de la figura 3, con el método RMCP-GGA/PW86 en este trabajo se obtuvo una distancia de enlace de Nb_2 de 2.077 Å, la cual concuerda muy bien con el valor experimental de 2.07781(18) Å [30]. Con el fin de encontrar la estructura del estado basal del Nb_2 varias PES como singulete, triplete, quintete y septete fueron investigadas. En este

estudio la multiplicidad del dímero en su estado basal corresponde a la de triplete, la cual se encuentra de acuerdo con cálculos teóricos [4, 28, 29], así como, con datos experimentales [30–32].

Para el trímero de niobio, así como, para cúmulos de mayor tamaño, no se tienen distancias experimentales reportadas en la literatura, solo se cuenta con cálculos de distancias teóricas. Con el fin de encontrar la estructura del estado basal del Nb_3 se estudiaron tres diferentes topologías (ver figura 2), considerando varias multiplicidades como doblete, cuartete, sextete y octete. La multiplicidad del trímero en su estado basal corresponde a la de doblete. Este resultado concuerda con los obtenidos teóricamente por Gronbeck, Rosen [60] y Goodwin, Salahub [56] los cuales propusieron que la geometría más estable del Nb_3 es la de un triángulo isosceles con grupo puntual C_{2v} y una multiplicidad de 2. Con respecto al trímero se puede observar que cuando hacemos uso de los métodos DZVP-LDA/VWN y DZVP-GGA/PW86 se obtiene la geometría de un triángulo equilátero, con un grupo puntual D_{3h} . Por otro lado cuando se utilizan los métodos RMCP-LDA/VWN y RMCP-GGA/PW86 el triángulo equilátero sufre una distorsión debido a los efectos Jahn-Teller, los cuales pueden ocurrir en moléculas no lineales que tienen varios niveles de energías degenerados. Este efecto produce una distorsión de la molécula la cual tiene energía más baja y remueve la degeneración de los niveles energéticos. Por lo tanto, en este caso hay un cambio en el grupo puntual de D_{3h} a C_{2v} , con una geometría de triángulo isosceles.

Para el tetrámero se llevó a cabo la optimización de geometrías de varias topologías (figura 2), como: el tetraedro, el rombo y la estructura lineal, con diferentes PES (singulete, triplete, quintete y septete), con el fin de determinar la estructura del estado basal. Como se puede apreciar en la figura 3 al utilizar cualquiera de los métodos se encontró que la geometría más estable corresponde a la de un tetraedro regular en la superficie de energía potencial de singulete. Este resultado concuerda con los estudios teóricos existentes en la literatura [56, 62, 63].

Para el caso del pentámero solo las cuatro más probables diferentes topologías ilustradas en la figura 2 fueron consideradas para determinar la geometría más estable. Todas estas topologías fueron estudiadas en las diferentes PES, como son: doblete, cuartete, sextete y octete. Al utilizar cualquiera de los métodos en este trabajo se encontró que la geometría más estable corresponde a la de una bipirámide trigonal, semejante a lo que encontraron Goodwin, Salahub [56] y Majumdar [62]. En el presente estudio se puede observar de la figura 3 que en los cúmulos de capa abierta, con la mayoría de las metodologías empleadas el estado de doblete es más estable con respecto a la de cuartete.

En el caso del Nb_5 donde se usó el método DZVP-LDA/VWN el estado de cuartete resultó más estable con respecto al de doblete, de lo que se puede concluir que las bases que involucran efectos relativistas, así como, los funcionales no locales favorecen la baja multiplicidad en este caso.

Por último, para el hexámero las cinco diferentes topologías (ver figura 2), fueron consideradas para determinar la geometría más estable. Con todas las metodologías empleadas se encontró que la geometría más estable corresponde a la de un paralelepípedo con una multiplicidad de singulete. Este resultado es muy similar a lo que encontró Goodwin y Salahub [56] con su estudio basado en la DFT, donde utilizaron funcionales LDA y GGA. Por lo tanto, para este sistema los resultados aquí obtenidos están validando los pocos resultados existentes en la literatura.

Cúmulos Neutros

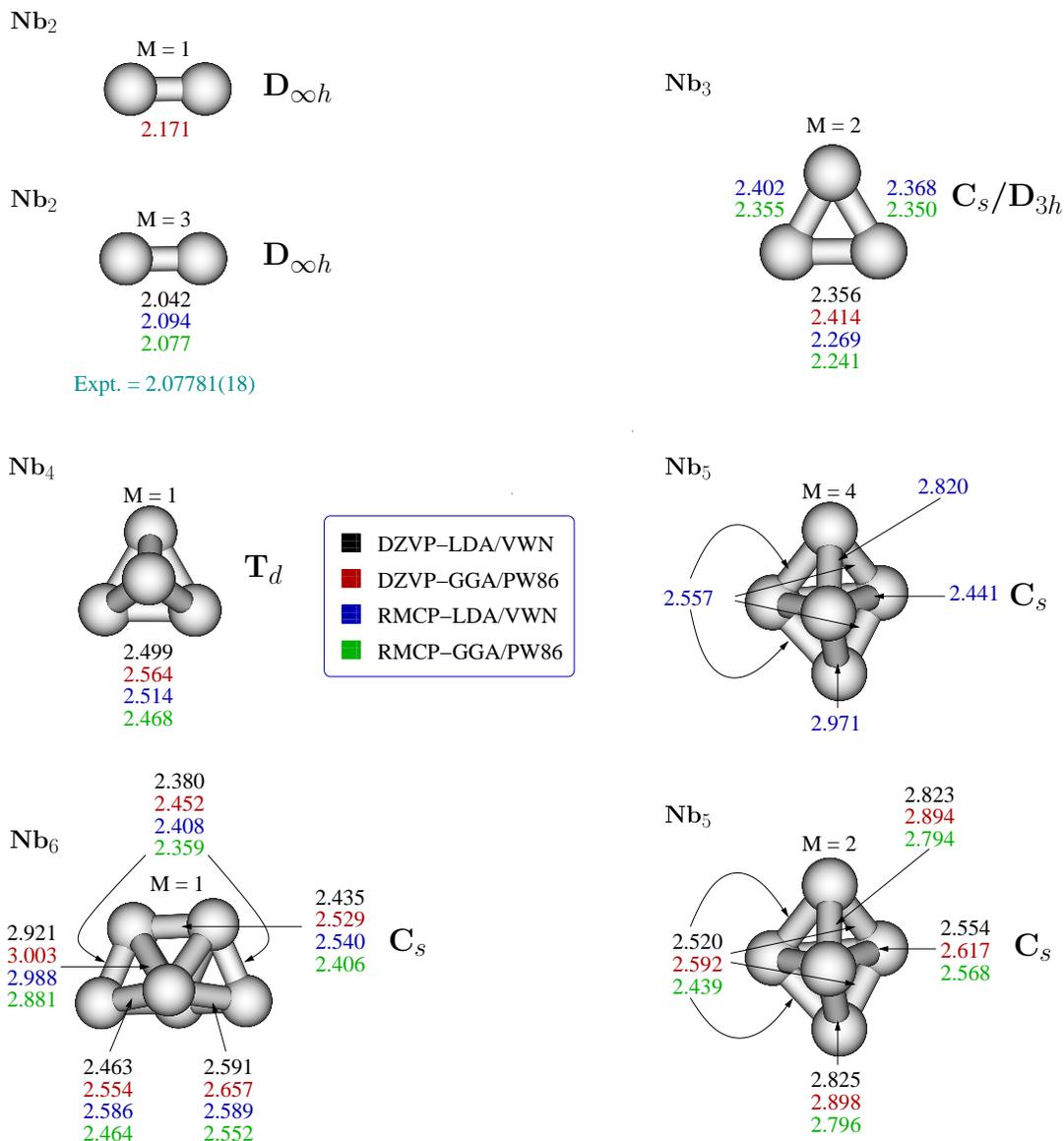


Figura 3: Estructuras del estado basal, distancias de enlace (en Å) y multiplicidades (M) de cúmulos de niobio neutros Nb_n con $n \leq 6$ átomos. Los cálculos han sido obtenidos con diferentes combinaciones de bases y funcionales que se ilustra con diferentes colores. La distancia de enlace experimental disponible para el dímero de niobio se reporta también para su comparación en color verde-agua.

4.2.2. Cúmulos catiónicos de Nb_n^+ ($n = 2-6$)

Como se puede observar de la figura 4 con la mayoría de los métodos empleados el estado basal de Nb_2^+ resultó ser el mínimo absoluto en la PES de cuartete. Este resultado está de acuerdo con el reportado por Balasubramanian y Lei [105]. Con el método DZVP-LDA/VWN el estado de doblete resultó ser más estable con respecto al cuartete. Para el trímero se puede observar que cuando hacemos uso de los métodos DZVP-GGA/PW86, RMCP-LDA/VWN y RMCP-GGA/PW86 la multiplicidad más estable es la de triplete y con el método DZVP-LDA/VWN la multiplicidad más estable es la de singulete. Con todos los métodos la geometría más estable es la de un triángulo equilátero y no sufre ningún tipo de distorsión. Este resultado concuerda con lo obtenido por Fowler [106] y Salahub [56] donde utilizaron DFT y encontraron que la estructura más estable corresponde a la de un triángulo equilátero con una PES de triplete y una distancia de 2.421 y 2.37 Å, respectivamente.

Para el caso del tetrámero encontramos que la geometría más estable corresponde a la de un tetraedro distorsionado en la PES de doblete al utilizar cualquiera de las metodologías, lo cual se encuentra de acuerdo con lo que obtuvo Majumdar [62]. Para el pentámero catiónico Majumdar [62] encontró que la geometría del estado basal corresponde a la de un tetraedro distorsionado al utilizar los métodos CASMCSCF y MRSDCI, en el mismo trabajo también encontró que al utilizar DFT la geometría más estable corresponde a la de una pirámide tetragonal distorsionada. En el presente trabajo no se encontró una geometría de bipirámide trigonal distorsionada con todas las metodologías empleadas. Al utilizar el método RMCP-GGA/PW86 la geometría más estable está en la PES de triplete, mientras que al utilizar cualquiera de los otros métodos la geometría del estado basal es de singulete.

Por último para el hexámero se tiene que la geometría más estable es la de un paralelepípedo con una PES de doblete. Esta estructura es semejante a lo que encontraron Goodwin y Salahub [56] para el cúmulo neutro.

Cúmulos Catiónicos

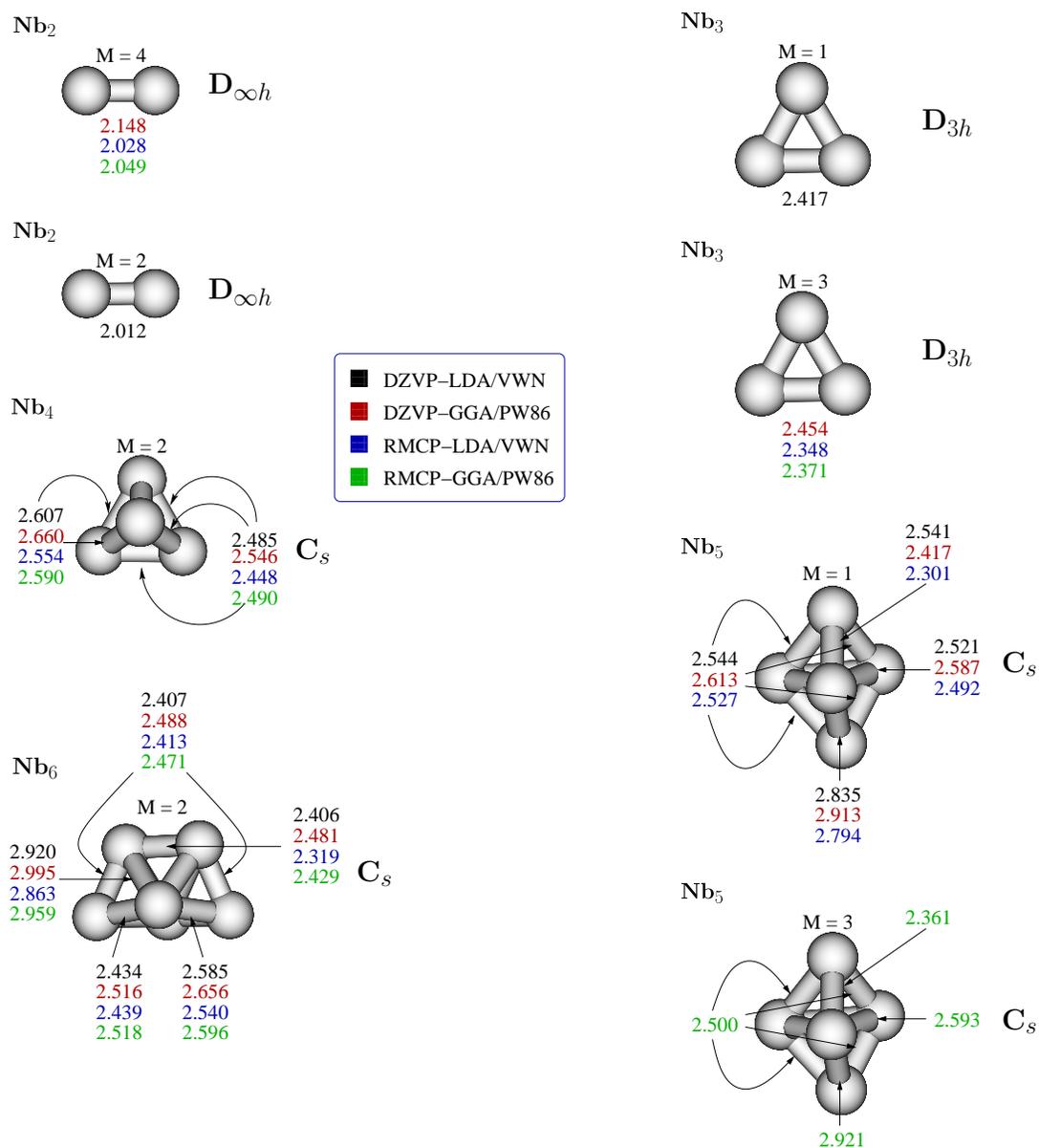


Figura 4: Estructuras del estado basal, distancias de enlace (en Å) y multiplicidades (M) de cúmulos de niobio catiónicos (Nb_n^+) con $n \leq 6$ átomos. Los cálculos han sido obtenidos con diferentes combinaciones de bases y funcionales que se ilustran con diferentes colores.

4.2.3. Cúmulos aniónicos de Nb_n^- ($n = 2-6$)

Para el dímero aniónico no existen distancias teóricas y experimentales reportados en la literatura. Por lo tanto el presente trabajo representa una nueva fuente de información del dímero aniónico de este sistema.

Como se puede observar en la figura 5, la geometría más estable del dímero aniónico se obtiene con una multiplicidad de doblete, al utilizar cualquiera de las metodologías. La diferencia con respecto al estudio del dímero neutro y catiónico es que la multiplicidad más estable no es la misma al utilizar cualquier método.

Para los cúmulos más grandes Nb_n ($n = 3-8$) existe solo un trabajo donde se realizó un estudio experimental-teórico sistemático por Kietzmann y colaboradores [49].

Con respecto al trímero Majumdar [61] realizó el cálculo utilizando diferentes metodologías: CASMCSCF, MRSDCI, MRSDCI+Q y DFT/B3LYP y en todos los casos obtuvo que la geometría más estable corresponde a un triángulo isosceles, con un grupo puntual C_{2v} . Kietzmann [49] determinó que la geometría más estable corresponde a la de un triángulo isosceles al utilizar un funcional local.

En el presente trabajo se obtienen resultados parecidos cuando se utilizan bases con efectos relativistas, por lo contrario cuando se utilizan bases sin dichos efectos se tiene que la geometría del estado basal corresponde a la de un triángulo equilátero, con un grupo puntual D_{3h} .

Para el caso del tetramero, Majumdar [62] utilizó las mismas metodologías que para el trímero obteniendo que la geometría más estable corresponde a un rombo, de simetría D_{2h} . Con el método DFT/B3LYP se tiene que la geometría más estable corresponde a una pirámide, C_s [62]. En la figura 5 se puede observar que la geometría más estable corresponde a la de un tetraedro distorsionado al emplear cualquiera de los métodos empleados.

En el mismo trabajo antes mencionado Majumdar [62] determinó que para el pentámero, al utilizar los métodos CASMCSCF, MRSDCI, MRSDCI+Q, DFT/B3LYP, la geometría del estado basal corresponde a una bipirámide trigonal distorsionada, con una simetría C_{2v} . También Kietzmann [49] obtuvo que la geometría más estable corresponde a una bipirámide trigonal distorsionada.

En nuestro caso también se encontró que la geometría más estable corresponde a una bipirámide trigonal distorsionada con una PES de singulete, al utilizar cualquiera de las metodologías empleadas.

Para el hexámero, Kietzmann [49] obtuvo que la geometría más estable corresponde a un paralelepípedo. En esta tesis (ver figura 5) se puede observar que la geometría más estable resultó la de un paralelepípedo con una PES de doblete.

Cúmulos Aniónicos

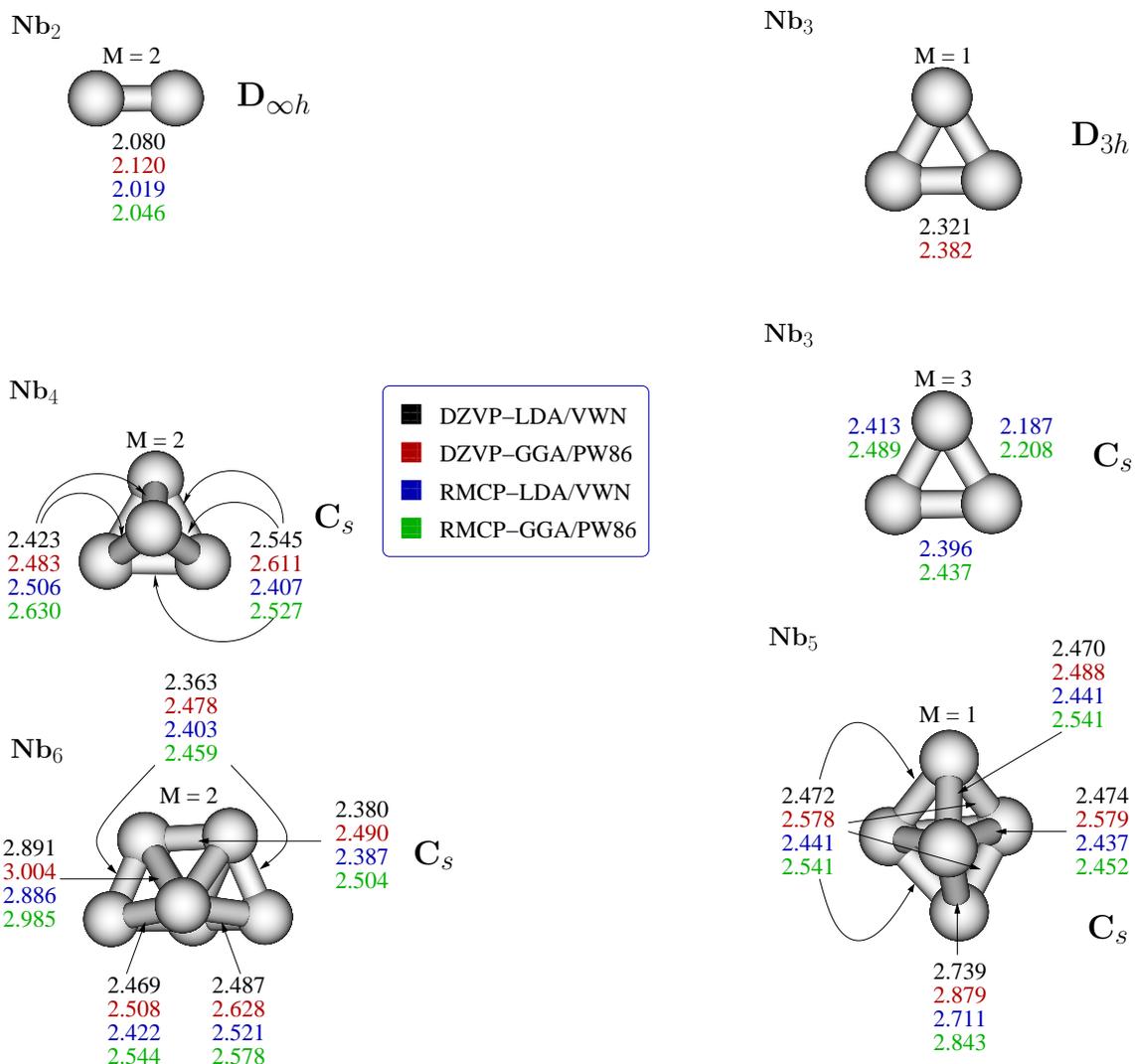


Figura 5: Estructuras del estado basal, distancias de enlace (en Å) y multiplicidades (M) de cúmulos de niobio aniónicos (Nb_n^-) con $n \leq 6$ átomos. Los cálculos han sido obtenidos con diferentes combinaciones de bases y funcionales.

Realizando la comparación entre los cúmulos de niobio neutros y iónicos más estables se puede observar que siempre se tiene la misma topología para cualquier tamaño de cúmulo, lo único que sufren estas estructuras son pequeñas distorsiones debido a los efectos Jahn-Teller.

Para el caso del dímero se tiene que al utilizar cualquiera de las metodologías la distancia del sistema neutro es más grande que la distancia del dímero catiónico y a su vez este es más grande la distancia que la del dímero aniónico.

Para el trímero se puede observar que cuando se utilizan bases que no contienen efectos relativistas se mantiene la misma geometría (triángulo equilátero) en todos los cúmulos neutros, catiónicos y aniónicos. Por lo contrario, para el trímero neutro y aniónico al utilizar bases que contienen efectos relativistas la estructura sufre una distorsión debido a los efectos Jahn-Teller.

Con respecto al tetrámero se puede ver que para el cúmulo neutro se mantiene siempre la geometría de tetraedro regular, al utilizar cualquiera de las metodologías. Si lo comparamos con los sistemas iónicos se observa que dicho tetraedro sufre una distorsión.

Para el pentámero y hexámero se obtienen estructuras distorsionadas con todas las metodologías empleadas.

4.3. Frecuencias vibracionales

Al fin de determinar si las estructuras optimizadas más estables que hemos encontrado son mínimos o estados de transición en la superficie de energía potencial estudiados, se realizó el análisis de frecuencias de todos los cúmulos de niobio neutros, catiónicos y aniónicos (Nb_n , Nb_n^+ , Nb_n^-) con n hasta 6 átomos con todas las metodologías empleadas.

En esta sección sólo se reportan las frecuencias de los cúmulos neutros, catiónicos y aniónicos más estables, en las tablas 4.6, 4.7 y 4.8 (en cm^{-1}), cuyas estructuras son presentadas en la sección anterior en las figuras 3, 4 y 5. Como se puede observar todas las estructuras resultaron ser mínimos en la PES estudiadas, puesto que en ningún caso se obtuvieron frecuencias negativas. El único valor experimental del dímero de niobio se reporta también para su comparación.

Como se puede ver de las tablas el único valor experimental existente es para el Nb_2 . Por lo tanto, los resultados obtenidos en esta tesis pueden ser usados como guía para futuros trabajos experimentales. Nuestros cálculos con el funcional de PW86 reproducen el valor de frecuencia armónica del dímero en buen acuerdo con el valor experimental. Las bases que incluyen efectos relativistas se alejan más del valor experimental. Los mejores resultados para el dímero se obtienen cuando se utiliza los funcionales no locales, debido a que los valores teóricos se aproximan más al valor experimental reportado en la literatura [30].

Con esto se reafirma que los parámetros geométricos obtenidos con estas metodologías son apropiados. Como se mencionó los resultados de las frecuencias obtenidas en esta tesis predicen datos no existentes en la literatura. Experimentos futuros serán necesarios para corroborar los datos teóricos aquí obtenidos y esperamos que estos nuevos experimentos se realicen en un futuro próximo.

Tabla 4.6: Frecuencias Vibracionales (en cm^{-1}) de los cúmulos de niobio neutros (Nb_n) más estables, con n hasta 6 átomos. Los cálculos fueron desarrollados con los métodos DZVP-LDA/VWN, DZVP-GGA/PW86, RMCP-LDA/VWN y RMCP-GGA/PW86. La geometría de los cúmulos está dada en la figura 3. La frecuencia experimental del Nb_2^a [30] se presenta para su comparación.

BASES/FUNCIONAL	Nb_2	Nb_3	Nb_4	Nb_5	Nb_6
DZVP-LDA/VWN	522	246	169 170 255	95 120 154	90 119 147
		249	256 257 382	194 225 239	179 195 203
		384		271 304 353	225 246 248
					264 330 332
DZVP-GGA/PW86	439	218	155 155 235	94 109 138	89 108 130
		220	236 237 350	180 209 214	163 182 186
		357		250 278 322	206 224 225
					235 303 306
RMCP-LDA/VWN	487	154	181 182 261	57 122 130	93 118 140
		270	261 262 376	153 204 239	179 197 200
		390		256 291 346	220 240 242
					253 320 321
RMCP-GGA/PW86	459	171	161 164 233	79 109 118	81 104 120
		246	236 238 340	144 160 176	153 178 181
		360		230 237 304	197 204 213
					218 286 293
Expt.	424.8917^a				

Tabla 4.7: Frecuencias Vibracionales (en cm^{-1}) de los cúmulos de niobio catiónicos (Nb_n^+) más estables, con n hasta 6 átomos. Los cálculos fueron desarrollados con los métodos DZVP-LDA/VWN, DZVP-GGA/PW86, RMCP-LDA/VWN y RMCP-GGA/PW86. La geometría de los cúmulos esta dada en la figura 4.

BASES/FUNCIONAL	Nb_2^+	Nb_3^+	Nb_4^+	Nb_5^+	Nb_6^+
DZVP-LDA/VWN	544	227	104 159 190	129 152 156	87 114 150
		227	248 300 449	200 223 236	180 191 203
		373		274 309 351	218 240 254
					266 322 324
DZVP-GGA/PW86	430	226	130 170 173	122 140 143	80 103 128
		227	203 203 350	187 206 211	165 179 189
		366		251 284 319	200 221 228
					242 292 295
RMCP-LDA/VWN	509	260	157 192 201	139 144 148	73 117 137
		260	248 251 374	203 213 222	172 184 201
		393		273 299 335	210 225 253
					269 306 314
RMCP-GGA/PW86	483	240	134 160 174	71 107 114	75 83 109
		241	180 188 340	124 204 211	132 162 171
		364		231 248 307	187 207 216
					222 266 281

Tabla 4.8: Frecuencias Vibracionales (en cm^{-1}) de los cúmulos de niobio aniónicos (Nb_n^-) más estables con n hasta 6 átomos. Los cálculos fueron desarrollados con los métodos DZVP-LDA/VWN, DZVP-GGA/PW86, RMCP-LDA/VWN y RMCP-GGA/PW86. La geometría de los cúmulos esta dada en la figura 5.

BASES/FUNCIONAL	Nb_2^-	Nb_3^-	Nb_4^-	Nb_5^-	Nb_6^-
DZVP-LDA/VWN	482	235	156 161 191	80 86 153	39 133 151
		236	200 269 376	157 248 256	167 170 203
		391		257 296 352	225 237 270
					288 326 331
DZVP-GGA/PW86	446	215	142 145 175	63 100 132	63 88 135
		216	176 243 344	167 217 222	159 176 181
		355		250 268 322	198 219 233
					241 293 298
RMCP-LDA/VWN	488	98	165 165 188	83 89 144	65 97 141
		254	191 265 367	146 245 251	176 188 194
		385		252 276 338	213 233 247
					256 305 314
RMCP-GGA/PW86	458	120	134 135 148	71 73 138	61 83 116
		214	156 212 302	159 213 215	147 164 171
		357		238 241 300	187 203 209
					215 273 280

Haciendo la comparación entre las frecuencias armónicas vibracionales de los cúmulos neutros y iónicos podemos observar que al aumentar el tamaño del sistema, en general, el valor de la primera frecuencia armónicas disminuye. Además no se observan diferencias significantes al usar diferentes metodologías para todos los cúmulos..

4.4. Energía de disociación

La energía de disociación de enlace, D_o , es una medida de la fuerza de enlace en un enlace químico. Los valores de energía de disociación por átomo de los cúmulos de niobio bajo estudio fueron calculados de la siguiente manera:

$$D_o = -(E_n - nE_o)$$

donde:

D_o es la energía de disociación por átomo;

E_n es la energía total del cúmulo neutro;

E_o es la energía total del estado basal del átomo;

n es el número de átomos del cúmulo.

Los valores calculados con nuestras diferentes metodologías se presentan en la tabla 4.9 y se reportan en eV. Estos cálculos se hicieron considerando las estructuras que resultaron ser más estables. También se presenta en la misma tabla los valores experimentales disponibles en la literatura para su comparación.

Tabla 4.9: Las energías de disociación por átomo (en eV) de cúmulos de niobio neutros Nb_n más estables con n hasta 6 átomos. Los cálculos fueron desarrollados con los métodos DZVP-LDA/VWN, DZVP-GGA/PW86, RMCP-LDA/VWN y RMCP-GGA/PW86. Los datos experimentales son también reportados para su comparación.

BASES/FUNCIONAL	Nb ₂	Nb ₃	Nb ₄	Nb ₅	Nb ₆
DZVP-LDA/VWN	5.40	3.66	4.44	4.71	4.95
DZVP-GGA/PW86	4.20	2.86	3.52	3.70	3.90
RMCP-LDA/VWN	5.02	3.36	4.17	4.41	4.68
RMCP-GGA/PW86	3.90	2.60	3.27	3.37	3.65
Expt.	5.22±0.31^a 5.48^b	4.57±0.20^a 4.10±0.53^a	6.26±0.72^a 5.9±0.8^c	5.46±0.29^a	5.59±0.25^a

^a [32]; ^b [47]; ^c [51]

De la tabla 4.9 se puede notar que la tendencia experimental de la energía de disociación es la siguiente: del dímero al trímero disminuye, posteriormente del trímero al tetrámero aumenta, luego del tetrámero al pentámero disminuye y por último del pentámero al hexámero se mantiene casi el mismo valor. Podemos notar que en general los cálculos reproducen la tendencia experimental aun si notamos que los valores teóricos son más bajos que los experimentales en aproximadamente 1.0 eV. Se puede observar que en muchos casos los valores experimentales presentan errores muy grandes, lo cual nos indica la dificultad de tener mediciones confiables. La excepción en la tendencia se nota pasando del tetrámero al pentámero donde los cálculos dan resultados muy parecidos entre sí. Aquí hay que subrayar que experimentalmente existen dos valores diferentes para el Nb₄, 6.26 ± 0.72 eV [32] y 5.9 ± 0.8 eV [51] y que el valor del pentámero es de 5.46 ± 0.29 eV [32] muy parecidos al valor experimental del tetrámero obtenido por Chase y colaboradores [51]. Al comparar los resultados de las energías de disociación obtenidos en este trabajo con los datos experimentales se observa que el método DZVP-LDA/VWN sorprendentemente resultó ser que da valores que más se acercan a los experimentales. En el caso del dímero se puede observar que Hales [32] y Lombardi [47] midieron una D_o experimental para el dímero de 5.22 ± 0.31 y 5.48 eV, respectivamente. En la tabla 4.9 se puede observar que cuando se utilizó el método DZVP-LDA/VWN se obtuvo el mejor resultado con respecto al valor experimental con una diferencia de 0.08 eV, si se toma en cuenta el valor experimental de Lombardi. Con respecto al trímero Hales [32] obtuvo dos D_o experimentales por átomo de 4.10 ± 0.53 y 4.57 ± 0.20 eV. El mejor resultado con respecto al valor experimental se obtuvo con la metodología DZVP-LDA/VWN con una diferencia muy pequeña de 0.09 eV si se toma en cuenta el valor experimental de 4.10 ± 0.53 , así como, el rango de error experimental. Para el tetrámero Hales [32] y Chase [51] reportó una D_o experimental por átomo de 6.26 ± 0.72 y 5.9 ± 0.8 eV, respectivamente. El mejor resultado en este trabajo se obtuvo con el método DZVP-LDA/VWN con una diferencia de 0.66 eV si tomamos en cuenta el valor experimental de 5.9 ± 0.8 propuesto por Chase. En el caso del pentámero Hales [32] obtuvo una D_o experimental de 5.46 ± 0.29 eV. La mejor D_o calculada con respecto al valor experimental se obtuvo con el método DZVP-LDA/VWN con una diferencia de 0.46 eV con respecto al valor experimental.

Por último, para el hexámero Hales [32] obtuvo una D_o experimental de 5.59 ± 0.25 eV. El mejor valor calculado se obtuvo con el método DZVP-LDA/VWN con una diferencia de 0.39 eV con respecto al valor experimental.

4.5. Potencial de ionización

La energía que se requiere para quitar un electrón de un átomo o molécula se conoce como *potencial de ionización* (PI). Los valores de PI adiabáticos se calcularon de la siguiente manera:

$$\text{PI} = E_n - E_n^+$$

donde:

E_n^+ es la energía total del cúmulo optimizado cargado positivamente;

E_n es la energía total del cúmulo optimizado neutro.

Los resultados obtenidos para los PI adiabáticos para los cúmulos de niobio (Nb_n) con $n = 1-6$ átomos, se presentan en la tabla 4.10 (en eV). Estos cálculos se realizaron considerando las estructuras más estables.

Tabla 4.10: Los potenciales de ionización adiabáticos (en eV) de cúmulos de niobio Nb_n más estables con n hasta 6 átomos. Los cálculos fueron desarrollados con los métodos DZVP-LDA/VWN, DZVP-GGA/PW86, RMCP-LDA/VWN y RMCP-GGA/PW86.

BASE/FUNCIONAL	Nb ₁	Nb ₂	Nb ₃	Nb ₄	Nb ₅	Nb ₆
DZVP-LDA/VWN	7.00	6.30	6.48	5.92	5.27	5.40
DZVP-GGA/PW86	6.96	6.43	5.96	5.79	5.31	5.42
RMCP-LDA/VWN	7.27	6.63	6.09	5.96	5.56	5.59
RMCP-GGA/PW86	7.24	6.71	5.92	5.86	5.18	5.55
Expt.	6.75 ^a	6.23±0.33 ^c	5.32±0.65 ^c	5.64±0.05 ^e	5.45±0.05 ^e	5.38±0.05 ^e
	6.77 ^b	5.92±0.32 ^d	5.6±0.8 ^f	5.58±0.1 ^g		
		6.2±0.1 ^e	5.81±0.05 ^e	5.80±0.31 ^c		

^a [43]; ^b [44]; ^c [32]; ^d [31]; ^e [48]; ^f [51]; ^g [50];

Para el caso del átomo Sansonetti [43], y Moore [44] calcularon un PI de 6.75 eV y 6.77 eV, respectivamente. El valor que más se aproxima al experimental en el caso de las bases sin efecto relativista es el obtenido con la metodología DZVP-GGA/PW86, con una diferencia de 0.19 eV. Y para los bases que incluyen efectos relativistas es el obtenido con el método RMCP-GGA/PW86, presentando una diferencia un poco más grande de 0.47 eV. Para el dímero se puede observar que los mejores valores se obtienen con el método DZVP-LDA/VWN. Loh [31], Knickelbein [48] y Hales [32] obtuvieron potenciales de ionización de 5.92 ± 0.32 eV, 6.2 ± 0.1 eV y 6.23 ± 0.33 eV, respectivamente. Con el método DZVP-LDA/VWN se obtiene una diferencia de 0.38 eV, 0.10 eV y 0.07 eV, respectivamente. Los resultados obtenidos en este trabajo resultan estar en buen acuerdo con los datos experimentales. Esto nos demuestra que las metodologías empleadas son confiables para el cálculo de propiedades energéticas de estos sistemas. En la figura 6 se presenta la gráfica obtenida para los PI calculados con el método DZVP-GGA/PW86 (línea naranja) y los valores experimentales (línea negra). En la gráfica los errores experimentales no están incluidos.

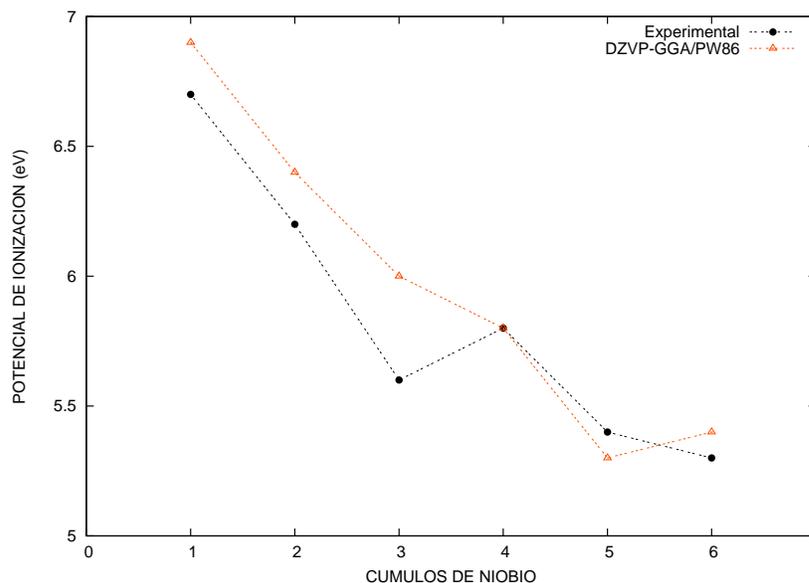


Figura 6: Gráfica de potenciales de ionización adiabáticos (en eV) para cúmulos de niobio (Nb_n) con n hasta 6 átomos. Los datos calculados con el método DZVP-GGA/PW86 se comparan con los datos experimentales.

La tendencia de los valores teóricos obtenidos en esta tesis en general reproduce los valores experimentales. En particular se puede observar que para el caso del tetrámero, utilizando el método DZVP-GGA/PW86 se reproduce exactamente el valor experimental. Para los otros cúmulos se tiene que entre los datos teóricos y experimentales el acuerdo es también satisfactorio (figura 6).

4.6. Afinidad electrónica

La energía liberada por un sistema que adquiere un electrón se le llama *afinidad electrónica* (AE). Los valores de AE adiabática se calcularon de la siguiente manera:

$$AE = E_n^- - E_n$$

donde:

E_n es la energía total del cúmulo neutro optimizado.

E_n^- es la energía total del cúmulo cargado negativamente optimizado;

En esta sección se realizó el análisis de las AE adiabáticas para los cúmulos de niobio (Nb_n) con n de 1 a 6 átomos, utilizando los métodos ya mencionados. Los resultados obtenidos para las AE se reportan en la Tabla 4.11 (en eV). Estos cálculos se realizaron considerando las estructuras obtenidas de más baja energía. Para cada cúmulo los resultados experimentales disponibles en la literatura se reportan también para su comparación.

Tabla 4.11: Las afinidades electrónicas adiabáticas (en eV) de cúmulos de niobio neutros Nb_n más estables con n hasta 6 átomos. Los cálculos fueron desarrollados con los métodos DZVP-LDA/VWN, DZVP-GGA/PW86, RMCP-LDA/VWN y RMCP-GGA/PW86. Los datos experimentales son también reportados para su comparación.

BASE/FUNCIONAL	Nb ₁	Nb ₂	Nb ₃	Nb ₄	Nb ₅	Nb ₆
DZVP-LDA/VWN	0.72	1.37	1.39	0.83	1.41	1.53
DZVP-GGA/PW86	0.92	1.35	1.26	0.96	1.48	1.57
RMCP-LDA/VWN	0.84	1.05	1.06	0.89	1.66	1.56
RMCP-GGA/PW86	0.99	1.03	1.17	1.12	1.94	1.61
Expt.	0.894^a		1.10^b	1.15^b	1.65^b	

^a [42]; ^b [49];

Se puede notar que para los cúmulos de dos y seis átomos de niobio hasta la fecha no se han reportado datos experimentales. De la tabla 4.11 se puede observar que para el caso del átomo Feigerle [42] obtuvo una AE de 0.894 eV, la cual se aproxima al valor teórico obtenido con el método RMCP-LDA/VWN, con una diferencia de 0.054 eV. Para el trímero, tetrámero y pentámero Kietzmann y colaboradores [49] encontraron AE de 1.10 eV, 1.15 eV y 1.65 eV, respectivamente. Para el caso del trímero el valor más cercano con respecto al experimental fue el calculado con el método RMCP-LDA/VWN, con una diferencia de solo 0.04 eV; para el tetrámero la mejor AE se obtuvo con la metodología RMCP-GGA/PW86, con una diferencia de 0.03 eV y por último, en el pentámero las mejores AE fue la calculada con el método RMCP-LDA/VWN con una diferencia de 0.01 eV respecto al valor experimental. Por lo tanto, se puede concluir que para los cálculos de AE es de gran importancia utilizar bases que involucran efectos relativistas. En la figura 7 se presenta la gráfica obtenida para las AE calculadas con los métodos DZVP-LDA/VWN (línea verde), DZVP-GGA/PW86 (línea azul), RMCP-LDA/VWN (línea rosa) y RMCP-GGA/PW86 (línea naranja) y los valores experimentales (línea negra). Para el caso del tetrámero y pentámero se puede ver que con el método RMCP-LDA/VWN se reproduce casi el mismo valor experimental.

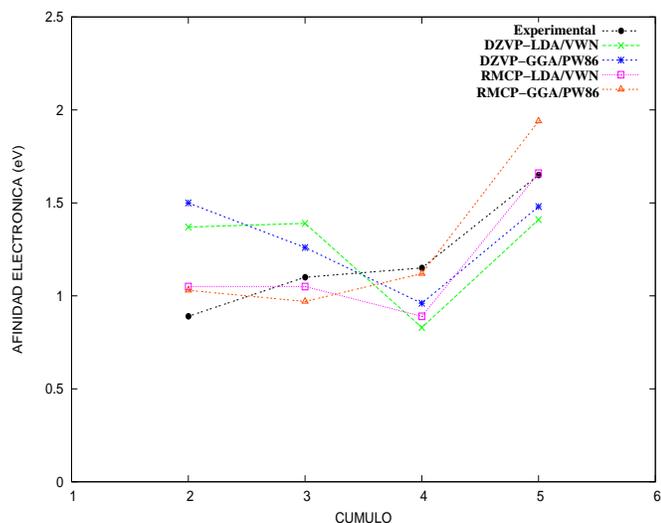


Figura 7: Gráfica de afinidades electrónicas adiabáticas reportadas (en eV) para cúmulos de niobio (Nb_n) con n hasta 6 átomos.

4.7. Funciones de polarización de campo inducido

Para realizar el cálculo de las polarizabilidades estáticas de pequeños cúmulos de Nb_n con $n = 2-6$ se usó el método de campo finito [100] implementado en el código deMon2k [27]. Las polarizabilidades se calcularon de la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$

considerando las estructuras más estables obtenidas para cada cúmulo.

Para los cálculos fue necesario desarrollar nuevo conjunto de bases que involucren un campo finito de primer orden pues que estas son importantes para los cálculos de polarizabilidades α y hiperpolarizabilidades β . Ya que no estaban disponibles para el átomo de niobio una forma barata para construir este tipo de bases es aumentando la base con funciones de polarización del campo inducido. En este caso la base DZVP-GGA fue aumentada con nueve funciones de polarización de campo inducido (por sus siglas en inglés, FIP), dos p , cinco d y dos f . Con el fin de evitar la contaminación de las bases se utilizaron las funciones de bases esféricas en todos los cálculos. El nuevo conjunto de bases fue nombrado como DZVP-GGA-FIP1. Los exponentes de cada función se listan en la tabla 4.12:

Tabla 4.12: Exponentes de funciones polarizadas de campo inducido del átomo de Niobio.

p	d	f
0.032450	0.041700	5.800000
0.015000	0.020000	2.500000
...	0.010000	...
...	0.005000	...
...	0.000500	...

Los exponentes se optimizaron maximizando la polarizabilidad experimental atómica. Para el cálculo de las polarizaciones de los cúmulos se utilizó un grid de 10^{-4} y un campo eléctrico de 0.001 a.u. y se consideraron las estructuras de los estados basales optimizados de los cúmulos de niobio.

4.8. Polarizabilidad estática de cúmulos de niobio

Se sabe que las polarizabilidades estáticas son una propiedad fundamental de los cúmulos metálicos debido a que se encuentran relacionadas con la forma y estructura electrónica de los cúmulos. De hecho, los experimentos están basados en técnicas de deflexión electrónica molecular donde se muestra por ejemplo, que la polarizabilidad de cúmulos de metales alcalinos [107–109] y de cúmulos de aluminio [110] presentan cambios que pueden ser relacionados con su geometría y estructura electrónica. Recientemente se han presentado cálculos de polarizabilidades estáticas de otros cúmulos pequeños de metales de transición como Ni_n con $n = 1-5$ [111]. Como ya se mencionó en los antecedentes experimentales, las polarizabilidades dipolares de cúmulos de niobio de Nb_2-Nb_{27} fueron medidas [53], mediante el método experimental de deflexión molecular. También Moro midió las polarizabilidades de cúmulos de niobio [54] con la misma técnica. Los resultados obtenidos son muy parecidos. Los valores calculados en este trabajo con diferentes metodologías se presentan en la tabla 4.13 y se reportan en a.u. También se presenta en la misma tabla los valores experimentales disponibles en la literatura reportados por Knickelbein [53] para su comparación.

Tabla 4.13: Polarizabilidades (en a.u.) de Nb_n (con $n = 1-6$) calculadas para los cúmulos más estables. Los valores fueron obtenidos con un campo de de 0.001 a.u. Los cálculos han sido desarrollados con PW86 y la base DZVP-GGA-FIP1.

n	α_{Nb_n}/n Experimental ^a	α_{Nb_n}/n Teórico
1	106.1	102.5
2	60.8±7.4	83.0
3	85.1±2.7	73.5
4	48.0±3.4	66.4
5	71.0±3.4	66.0
6	72.3±2.7	63.1

^a [53]

Se puede observar en la tabla 4.13 que en la comparación de los valores teóricos obtenidos con respecto al valor experimental existe una gran diferencia, excepto para el átomo de niobio, donde se tiene una diferencia de solo 3.6 u.a. Esto demuestra que las bases desarrolladas son adecuadas porque reproducen bien el valor de la polarizabilidad atómica y la discrepancia observada en los cúmulos depende de otras razones que podrían involucrarse como el efecto de temperatura o de dinámicas.

Recientemente, se demostró que los efectos de la temperatura tienen que incluirse en los cálculos para obtener polarizabilidades de cúmulos metálicos en acuerdo con los datos experimentales. G. U. Gamboa y colaboradores [112] y P. Calaminici y colaboradores [113] explicaron la gran importancia que presentan los efectos de la temperatura para determinar la polarizabilidades dependiente de la temperatura de cúmulos metálicos. Por lo tanto, es importante continuar con el estudio de las polarizabilidad de estos sistemas incluyendo también efectos de temperatura explícitamente en los cálculos. También sería muy interesante continuar con este estudio calculando las polarizabilidades dinámicas para estos sistemas.

Conclusiones

En esta tesis se presentó el trabajo teórico que creemos es el más extendido existente en la literatura acerca de cúmulos de niobio hasta seis átomos incluyendo sistemas neutros, así como catiónicos y aniónicos.

Se presentó una revisión muy detallada de los antecedentes experimentales y teóricos existentes en la literatura hasta la fecha. También se presentó brevemente las bases de la metodología utilizada para el desarrollo de este trabajo, así como, se dieron los detalles computacionales que permitieron realizar los cálculos presentados en esta tesis.

Este estudio se realizó usando la teoría de funcionales de la densidad y empleando funcionales locales y no locales en combinación con diferentes bases. Las diferentes bases utilizadas tienen las características de ser optimizadas para funcionales locales y no locales en el marco de la teoría de funcionales de la densidad. Además, se usaron bases de tipo *all-electron*, así como, bases que incluyen efectos relativistas.

Se calcularon propiedades estructurales y energéticas para todos los cúmulos bajo estudio. Los resultados se compararon con los valores experimentales y teóricos existentes en la literatura.

De los resultados obtenidos en esta tesis se pueden dar diferentes conclusiones, que se pueden resumir como se presenta a continuación.

La mejor distancia del dímero neutro con respecto al valor experimental se obtuvo al utilizar la metodología RMCP-GGA/PW86 en la cual la base contiene efectos relativistas. Para los otros cúmulos (trímero, tetrámero, pentámero y hexámero) no existen parámetros geométricos experimentales, pero si parámetros teóricos los cuales están de acuerdo con las de las geometrías más estables calculadas en este trabajo.

Se presentó una comparación de los parámetros estructurales obtenidos para los cúmulos de niobio neutros, catiónicos y aniónicos estudiados en esta tesis.

Para todas las estructuras que resultaron ser las más estables se realizó el análisis de frecuencias. Los resultados obtenidos de las frecuencias armónicas pueden servir como guía para futuros experimentos que se espera se realicen en un futuro próximo pues que como se vio de los antecedentes reportados hay datos experimentales disponibles solo para el cúmulo Nb_2 hasta la fecha. También se presentó una comparación de las frecuencias armónicas obtenidas para los sistemas neutros y iónicos que resultaron ser los más estables.

La tendencia de las energías de disociación calculadas reproduce la de los datos experimentales aún si los datos teóricos obtenidos en este trabajo resultan ser menores que los valores experimentales.

Si tomamos en cuenta el rango de error los valores de potenciales de ionización calculados están en acuerdo satisfactorio con los datos experimentales.

Los cálculos de la afinidad electrónica demostró que para obtener mejores resultados de dicha propiedad con respecto a los valores experimentales es importante utilizar las bases que involucran efectos relativistas (RMCP-LDA/VWN y RMCP-GGA/PW86). Los valores reportados para el dímero y el hexámero serán de ayuda para futuras mediciones experimentales de cúmulos de estos tamaños pues que hasta la fecha para ellos no se ha reportado algún dato experimental.

Se desarrollaron por primera vez bases específicas para el cálculo de las polarizabilidades estáticas de cúmulos de niobio. Con estas bases se calculó la polarizabilidad estática de los cúmulos de niobio neutros más estables obtenidos en este trabajo.

Se observó que para el átomo de niobio se obtuvo un valor cercano al valor experimental demostrando que las bases desarrolladas pueden considerarse adecuadas para el cálculo de esta propiedad. Para los cúmulos de mayor tamaño el valor calculado se encuentra lejano al valor experimental.

Esto indica que para el cálculo de la polarizabilidad de los cúmulos de niobio otros factores pueden ser importantes y se tienen que considerar explícitamente en los cálculos. Por ejemplo, la realización de estudios teóricos que incluyen efectos de la temperatura serían de extrema importancia para obtener valores teóricos de polarizabilidades en buen acuerdo con los experimentales como se ha demostrado recientemente para el cálculo de polarizabilidades de otros cúmulos metálicos.

También podría ser interesante extender este estudio para calcular polarizabilidades dinámicas para estos cúmulos.

Estos estudios se podrían realizar usando desarrollos recientes hechos por otros miembros del grupo de Química Teórica del CINVESTAV [112, 114].

Perspectivas

- Extender el estudio considerando cúmulos de niobio mas grandes de lo aquí presentados con el fin de obtener más informaciones de las propiedades estructurales, espectroscópicas y energéticas de estos sistemas al incrementar su tamaño usando las metodologías que resultaron ser las más adecuadas en este trabajo.
- Calcular las polarizabilidades dependientes de la temperatura de cúmulos de niobio.
- Calcular las polarizabilidades dinámicas de cúmulos de niobio.

Apéndice A

Energías Totales

En esta sección se presentan las energías totales del átomo de niobio, así como, de los cúmulos de niobio neutros y iónicos (Nb_n , Nb_n^+ y Nb_n^-) con n hasta 6 átomos. Las energías fueron obtenidas con diferentes metodologías (DZVP-LDA/VWN, DZVP-GGA/PW86, RMCP-LDA/VWN y RMCP-GGA/PW86) y con diferentes superficies de energía potencial como se resume en la tabla 4.2. Las energías se reportan en u.a.

Átomo de Niobio

Tabla A.1: Energías totales del átomo de niobio neutro (Nb), reportadas (en u.a.). Los cálculos fueron desarrollados con los métodos DZVP-LDA/VWN, DZVP-GGA/PW86, RMCP-LDA/VWN y RMCP-GGA/PW86 con diferentes superficies de energía potencial.

BASE/FUNCIONAL	M=4	M=6	M=8
DZVP-LDA/VWN	-3749.104035	-3749.144872	-3747.192149
DZVP-GGA/PW86	-3753.731749	-3753.757825	-3751.817422
RMCP-LDA/VWN	-39.148562	-39.173777	-38.046186
RMCP-GGA/PW86	-39.477327	-39.488431	-38.351373

Tabla A.2: Energías totales del átomo de niobio catiónico (Nb^+), reportadas (en u.a.). Los cálculos fueron desarrollados con los métodos DZVP-LDA/VWN, DZVP-GGA/PW86, RMCP-LDA/VWN y RMCP-GGA/PW86 con diferentes superficies de energía potencial.

BASE/FUNCIONAL	M=3	M=5	M=7
DZVP-LDA/VWN	-3748.708169	-3748.887468	-3747.041662
DZVP-GGA/PW86	-3753.343545	-3753.501885	-3751.667895
RMCP-LDA/VWN	-38.755155	-38.906436	-37.771551
RMCP-GGA/PW86	-39.084946	-39.222223	-38.079039

Tabla A.3: Energías totales del átomo de niobio aniónico (Nb^-), reportadas (en u.a.). Los cálculos fueron desarrollados con los métodos DZVP-LDA/VWN, DZVP-GGA/PW86, RMCP-LDA/VWN y RMCP-GGA/PW86 con diferentes superficies de energía potencial.

BASE/FUNCIONAL	M=3	M=5	M=7
DZVP-LDA/VWN	-3748.714002	-3749.171460	-3749.168262
DZVP-GGA/PW86	-3753.352330	-3753.791746	-3753.777486
RMCP-LDA/VWN	-39.110423	-39.204825	-39.191474
RMCP-GGA/PW86	-39.435984	-39.525045	-39.500050

Dímero de Niobio

Tabla A.4: Energías totales del dímero de niobio neutro (Nb_2), reportadas (en u.a.). Los cálculos fueron desarrollados con los métodos DZVP-LDA/VWN, DZVP-GGA/PW86, RMCP-LDA/VWN y RMCP-GGA/PW86 con diferentes superficies de energía potencial.

BASE/FUNCIONAL	M=1	M=3	M=5	M=7
DZVP-LDA/VWN	-7498.464318	-7498.488104	-7498.452416	-7498.404492
DZVP-GGA/PW86	-7507.669985	-7507.664446	-7507.635749	-7507.600197
RMCP-LDA/VWN	-78.527696	-78.531938	-78.491887	-78.446193
RMCP-GGA/PW86	-79.117884	-79.120156	-79.084947	-79.047530

Tabla A.5: Energías totales del dímero de niobio catiónico (Nb_2^+), reportadas (en u.a.). Los cálculos fueron desarrollados con los métodos DZVP-LDA/VWN, DZVP-GGA/PW86, RMCP-LDA/VWN y RMCP-GGA/PW86 con diferentes superficies de energía potencial.

BASE/FUNCIONAL	M=2	M=4	M=6
DZVP-LDA/VWN	-7498.256626	-7498.252311	-7498.204882
DZVP-GGA/PW86	-7507.429747	-7507.433556	-7507.399148
RMCP-LDA/VWN	-78.269538	-78.288145	-78.239616
RMCP-GGA/PW86	-78.865173	-78.873443	-78.839022

Tabla A.6: Energías totales del dímero de niobio aniónico (Nb_2^-), reportadas (en u.a.). Los cálculos fueron desarrollados con los métodos DZVP-LDA/VWN, DZVP-GGA/PW86, RMCP-LDA/VWN y RMCP-GGA/PW86 con diferentes superficies de energía potencial.

BASE/FUNCIONAL	M=2	M=4	M=6
DZVP-LDA/VWN	-7498.538470	-7498.510904	-7498.476562
DZVP-GGA/PW86	-7507.719656	-7507.694035	-7507.674030
RMCP-LDA/VWN	-78.570577	-78.565115	-78.521125
RMCP-GGA/PW86	-79.158067	-79.156932	-79.127587

Trímero de Niobio

Tabla A.7: Energías totales del trímero de niobio neutro (Nb_3), reportadas (en u.a.). Los cálculos fueron desarrollados con los métodos DZVP-LDA/VWN, DZVP-GGA/PW86, RMCP-LDA/VWN y RMCP-GGA/PW86 con diferentes superficies de energía potencial.

BASE/FUNCIONAL	M=2	M=4	M=6	M=8
DZVP-LDA/VWN	-11247.838262	-11247.806530	-11247.772983	-11247.727265
DZVP-GGA/PW86	-11261.588963	-11261.565745	-11261.541290	-11261.502567
RMCP-LDA/VWN	-117.891764	-117.868240	-117.842051	-117.795916
RMCP-GGA/PW86	-118.751601	-118.737233	-118.716802	-118.677781

Tabla A.8: Energías totales del trímero de niobio catiónico (Nb_3^+), reportadas (en u.a.). Los cálculos fueron desarrollados con los métodos DZVP-LDA/VWN, DZVP-GGA/PW86, RMCP-LDA/VWN y RMCP-GGA/PW86 con diferentes superficies de energía potencial.

BASE/FUNCIONAL	M=1	M=3	M=5	M=7
DZVP-LDA/VWN	-11247.600014	-11247.599443	-11247.569564	-11247.521842
DZVP-GGA/PW86	-11261.359675	-11261.369794	-11261.334848	-11261.289744
RMCP-LDA/VWN	-117.656105	-117.667831	-117.629036	-117.574607
RMCP-GGA/PW86	-118.523910	-118.534098	-118.501710	-118.459638

Tabla A.9: Energías totales del trímero de niobio aniónico (Nb_3^-), reportadas (en u.a.). Los cálculos fueron desarrollados con los métodos DZVP-LDA/VWN, DZVP-GGA/PW86, RMCP-LDA/VWN y RMCP-GGA/PW86 con diferentes superficies de energía potencial.

BASE/FUNCIONAL	M=1	M=3	M=5	M=7
DZVP-LDA/VWN	-11247.889241	-11247.876557	-11247.844893	-11247.808569
DZVP-GGA/PW86	-11261.635390	-11261.623364	-11261.614873	-11261.579924
RMCP-LDA/VWN	-117.930201	-117.930603	-117.917310	-117.876334
RMCP-GGA/PW86	-118.787338	-118.794747	-118.788534	-118.753762

Tetrámero de Niobio

Tabla A.10: Energías totales del tetrámero de niobio neutro (Nb_4), reportadas (en u.a.). Los cálculos fueron desarrollados con los métodos DZVP-LDA/VWN, DZVP-GGA/PW86, RMCP-LDA/VWN y RMCP-GGA/PW86 con diferentes superficies de energía potencial.

BASE/FUNCIONAL	M=1	M=3	M=5	M=7
DZVP-LDA/VWN	-14997.233356	-14997.201100	-14997.163357	-14997.116863
DZVP-GGA/PW86	-15015.548438	-15015.522361	-15015.490196	-15015.450830
RMCP-LDA/VWN	-157.307809	-157.278275	-157.245214	-157.193750
RMCP-GGA/PW86	-158.434519	-158.410275	-158.383822	-158.340041

Tabla A.11: Energías totales del tetrámero de niobio catiónico (Nb_4^+), reportadas (en u.a.). Los cálculos fueron desarrollados con los métodos DZVP-LDA/VWN, DZVP-GGA/PW86, RMCP-LDA/VWN y RMCP-GGA/PW86 con diferentes superficies de energía potencial.

BASE/FUNCIONAL	M=2	M=4	M=6	M=8
DZVP-LDA/VWN	-14997.015659	-14996.972417	-14996.927798	-14996.878629
DZVP-GGA/PW86	-15015.335479	-15015.300480	-15015.262297	-15015.227791
RMCP-LDA/VWN	-157.088681	-157.046457	-156.993084	-156.957963
RMCP-GGA/PW86	-158.219285	-158.183580	-158.147230	-158.111300

Tabla A.12: Energías totales del tetrámero de niobio aniónico (Nb_4^-), reportadas (en u.a.). Los cálculos fueron desarrollados con los métodos DZVP-LDA/VWN, DZVP-GGA/PW86, RMCP-LDA/VWN, RMCP-GGA/PW86 con diferentes superficies de energía potencial.

BASE/FUNCIONAL	M=2	M=4	M=6	M=8
DZVP-LDA/VWN	-14997.263772	-14997.242240	-14997.204097	-14997.158401
DZVP-GGA/PW86	-15015.583860	-15015.566623	-15015.535107	-15015.496553
RMCP-LDA/VWN	-157.340486	-157.321324	-157.288225	-157.246553
RMCP-GGA/PW86	-158.475751	-158.456092	-158.422098	-158.391678

Pentámero de Niobio

Tabla A.13: Energías totales del pentámero de niobio neutro (Nb_5), reportadas (en u.a.). Los cálculos fueron desarrollados con los métodos DZVP-LDA/VWN, DZVP-GGA/PW86, RMCP-LDA/VWN y RMCP-GGA/PW86 con diferentes superficies de energía potencial.

BASE/FUNCIONAL	M=2	M=4	M=6	M=8
DZVP-LDA/VWN	-18746.591356	-18746.563961	-18746.533087	-18746.493992
DZVP-GGA/PW86	-18769.469643	-18769.447697	-18769.423405	-18769.389558
RMCP-LDA/VWN	-196.679715	-196.664831	-196.631721	-196.593560
RMCP-GGA/PW86	-198.032875	-198.061866	-198.034049	-198.004181

Tabla A.14: Energías totales del pentámero de niobio catiónico (Nb_5^+), reportadas (en u.a.). Los cálculos fueron desarrollados con los métodos DZVP-LDA/VWN, DZVP-GGA/PW86, RMCP-LDA/VWN y RMCP-GGA/PW86 con diferentes superficies de energía potencial.

BASE/FUNCIONAL	M=1	M=3	M=5	M=7
DZVP-LDA/VWN	-18746.397528	-18746.375373	-18746.345521	-18746.301804
DZVP-GGA/PW86	-18769.274486	-18769.259044	-18769.236148	-18769.201190
RMCP-LDA/VWN	-196.475191	-196.473192	-196.435406	-196.400240
RMCP-GGA/PW86	-197.867483	-197.871396	-197.843464	-197.806724

Tabla A.15: Energías totales del pentámero de niobio aniónico (Nb_5^-), reportadas (en u.a.). Los cálculos fueron desarrollados con los métodos DZVP-LDA/VWN, DZVP-GGA/PW86, RMCP-LDA/VWN y RMCP-GGA/PW86 con diferentes superficies de energía potencial.

BASE/FUNCIONAL	M=1	M=3	M=5	M=7
DZVP-LDA/VWN	-18746.643101	-18746.637471	-18746.615545	-18746.580758
DZVP-GGA/PW86	-18769.523918	-18769.518074	-18769.501188	-18769.472629
RMCP-LDA/VWN	-196.740843	-196.730833	-196.710739	-196.678472
RMCP-GGA/PW86	-198.133087	-198.129393	-198.111442	-198.082020

Hexámero de Niobio

Tabla A.16: Energías totales del hexámero de niobio neutro (Nb_6), reportadas (en u.a.). Los cálculos fueron desarrollados con los métodos DZVP-LDA/VWN, DZVP-GGA/PW86, RMCP-LDA/VWN y RMCP-GGA/PW86 con diferentes superficies de energía potencial.

BASE/FUNCIONAL	M=1	M=3	M=5	M=7
DZVP-LDA/VWN	-22495.962836	-22495.955393	-22495.912762	-22495.887932
DZVP-GGA/PW86	-22523.407086	-22523.399162	-22523.366229	-22523.346756
RMCP-LDA/VWN	-236.075652	-236.055657	-236.029814	-236.001122
RMCP-GGA/PW86	-237.736028	-237.717535	-237.699630	-237.663427

Tabla A.17: Energías totales del hexámero de niobio catiónico (Nb_6^+), reportadas (en u.a.). Los cálculos fueron desarrollados con los métodos DZVP-LDA/VWN, DZVP-GGA/PW86, RMCP-LDA/VWN y RMCP-GGA/PW86 con diferentes superficies de energía potencial.

BASE/FUNCIONAL	M=2	M=4	M=6	M=8
DZVP-LDA/VWN	-22495.764251	-22495.747083	-22495.711325	-22495.669070
DZVP-GGA/PW86	-22523.207895	-22523.184866	-22523.160315	-22523.135973
RMCP-LDA/VWN	-235.870029	-235.847571	-235.825371	-235.782193
RMCP-GGA/PW86	-237.531951	-237.513056	-237.489369	-237.467688

Tabla A.18: Energías totales del hexámero de niobio aniónico (Nb_6^-), reportadas (en u.a.). Los cálculos fueron desarrollados con los métodos DZVP-LDA/VWN, DZVP-GGA/PW86, RMCP-LDA/VWN y RMCP-GGA/PW86 con diferentes superficies de energía potencial.

BASE/FUNCIONAL	M=2	M=4	M=6	M=8
DZVP-LDA/VWN	-22496.019245	-22495.984863	-22495.962887	-22495.938860
DZVP-GGA/PW86	-22523.464811	-22523.437451	-22523.419676	-22523.399671
RMCP-LDA/VWN	-236.132917	-236.120581	-236.084671	-236.057346
RMCP-GGA/PW86	-237.795394	-237.767610	-237.760345	-237.737079

Bibliografía

- [1] W. Weltner, R. J. Van Zee, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **35**, 291 (1984)
- [2] M. Moskovits, *Metal Clusters* (Wiley, New York, 1986)
- [3] M. A. Duncan, *Advances in Metal and Semiconductor Clusters* (JAI, Greenwich, CT, 1993)
- [4] D. R. Salahub, *Adv. Chem. Phys.* **69**, 447 (1987)
- [5] S. Chrétien, D. R. Salahub, *Phys. Rev. B* **66**, 155425 (2002)
- [6] J. A. Alonso, *Chem. Rev.* (Washington, D.C.) **100**, 637 (2000)
- [7] V. Bonacic-Koutecky, L. Cespiva, P. Fantucci, J. Koutecky, *J. Chem. Phys.* **98**, 7981 (1993)
- [8] K. Jug, B. Zimmermann, P. Calaminici, A. M. Köster, *J. Chem. Phys.* **116**, 4497 (2002)
- [9] P. Calaminici, A. M. Köster, N. Russo, P. N. Roy, T. Carrington, Jr., D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **114**, 4036 (2001)
- [10] P. Calaminici, *Chem. Phys. Lett.* **374**, 650 (2003)
- [11] P. Calaminici, *Chem. Phys. Lett.* **387**, 253 (2004)
- [12] J. Jellinek, I. L. Garzón *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters* **20**, 239 (1991)
- [13] K. A. Jackson, *Phys. Rev. B* **47**, 9715 (1993)

- [14] M. Yang, K. A. Jackson, C. Koehler, T. Frauenheim, J. Jellinek, *J. Chem. Phys.* **124**, 024308 (2006)
- [15] P. Bobadova-Parvanova, K. A. Jackson, S. Srinivas, M. Horoi, C. Koehler, G. Seifert, *J. Chem. Phys.* **116**, 3576 (2002)
- [16] P. Bobadova-Parvanova, K. A. Jackson, S. Srinivas, M. Horoi, *Phys. Rev B* **66**, 195402 (2002)
- [17] G. L. Gutsev, C. W. Bauschlicher, Jr., *J. Phys. Chem. A* **107**, 7013 (2003)
- [18] C. Massobrio, A. Pasquarello, R. Car, *Chem. Phys. Lett.* **238**, 215 (1995)
- [19] C. Massobrio, A. Pasquarello, R. Car, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2104 (1995)
- [20] S. M. E. Green, S. Alex, N. L. Fleischer, E. L. Millam, T. P. Marcy, D. G. Leopold, *J. Chem. Phys.* **114**, 2653 (2001)
- [21] P. Jaque, A. Toro-Labbé, *J. Phys. Chem. B* **108**, 2568 (2004)
- [22] D. R. Salahub, M. Castro, R. Fournier, P. Calaminici, N. Godbout, A. Goursoot, C. Jamorski, H. Kobayashi, A. Martínez, I. Pápai, E. Proynov, N. Russo, S. Sirois, J. Ushio, A. Vela, *Density Functional Description of Metal-Metal and Metal-Ligand Bonds*, Plenum Press. Theoretical & Computational Approaches to Interface Phenomena, H. Seller and J. Golad eds., Plenum Press, N.Y., 187 – 218 (1994)
- [23] M. D. Morse, *Chem. Rev.* **86**, 1049 (1986)
- [24] D. S. Yang, A. M. James, D. M. Rayner, P. A. Hackett, *Chem. Phys. Lett.* **231**, 177 (1994)
- [25] P. Calaminici, A. M. Köster, D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **118**, 4913 (2003)
- [26] P. Calaminici, R. Flores-Moreno, A. M. Köster, *J. Chem. Phys.* **121**, 3558 (2004)

- [27] A. M. Köster, P. Calaminici, M. E. Casida, R. Flores-Moreno, G. Geudtner, A. Goursot, T. Heine, A. Ipatov, F. Janetzko, S. Patchkowskii, J. U. Reveles, J. M. Campo, A. Vela and D. R. Salahub, The deMon developers, CINVESTAV, México (2006)
- [28] K. Sohn, S. Lee, L. M. Bylander, L. Kleinman, *Phys. Rev B* **39**, 14 (1989)
- [29] S. P. Walch and C. W. Bauschlicher, Jr., in *Comparison of Ab Initio Quantum Chemistry with Experiment*, edited by R. J. Bartlett (Reidel, Dordrecht, 1985), p. 17
- [30] A. M. James, P. Kowalczyk, R. Fournier, B. Simard, *J. Chem. Phys.* **99**, 8504, (1993)
- [31] S. K. Loh, L. Lian, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 3167 (1989)
- [32] D. A. Hales, L. Lian, P. B. Armentrout, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **102**, 269 (1990)
- [33] P. Calaminici, F. Janetzko, A. M. Köster, R. Mejia-Olvera, B. Zuniga-Gutierrez, *J. Chem. Phys.* **126**, 044108, (2007)
- [34] P. Calaminici, R. Mejia-Olvera, *Computing Letter (CoLe)*, **03**, 201, (2007)
- [35] G. López-Arvizu, P. Calaminici, *J. Chem. Phys.* **126**, 194102 (2007)
- [36] A. Martínez, P. Calaminici, A. M. Köster, D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **114**, 819 (2001)
- [37] D. S. Yang, M. Z. Zgierski, D. M. Rayner, P. A. Hackett, A. Martínez, D. R. Salahub, P. N. Roy, T. Carrington, *J. Chem. Phys.* **103**, 5335 (1995)
- [38] D. S. Yang, M. Z. Zgierski, A. Bérces, P. A. Hackett, P. N. Roy, A. Martínez, T. Carrington, D. R. Salahub, R. Fournier, T. Pang, C. Chen, *J. Chem. Phys.* **105**, 10663 (1996)

- [39] D. S. Yang, M. Z. Zgierski, A. Bérces, P. A. Hackett, A. Martínez, D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.* **227**, 71 (1997)
- [40] S. J. Riley, *Metal Ligand Interactions: From atoms, to Clusters, to Surfaces*, edited by D. R. Salahub and N. Russo, NATO ASI Series C (Kluwer, Dordrecht, 1992) Vol. 378, p. 17
- [41] P. A. Hackett, S. A. Mitchell, D. M. Rayner, B. Simard, *Metal Ligand Interactions: Structure and Reactivity*, edited by D. R. Salahub and N. Russo, NATO ASI Series C (Kluwer, Dordrecht, 1992)
- [42] C. S. Feigerle, R. R. Corderman, S. V. Bobashev, W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **74**, 1580, (1981)
- [43] J. E. Sansonetti, W. C. Martin, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **34**, 1559, (2005)
- [44] C. E. Moore, *Nat. Bur. Stand. Circ. (U.S.)* **467** Vol. II (1952); reprinted as *Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. (U.S.)* **35** Vol. II (1971)
- [45] M. Moskovits and W. Limm, *Ultramicroscopy* **83**, 20 (1986)
- [46] Z. Hu, B. Shen, Q. Shou, S. Deosaran, J. R. Lombardi, *SPIE* **65**, 1599 (1991)
- [47] J. R. Lombardi, B. Davis, *Chem. Rev.* **102**, 2431 (2002)
- [48] M. B. Knickelbein and S. Yang, *J. Chem. Phys.* **93**, 5760 (1990)
- [49] H. Kietzmann, T. Morenzin, P. S. Bechthold, G. Gantefor, W. Eberhardt, S. Yang, P. A. Hackett, R. Fournier, T. Pang, *Chem. Phys. Rev. Lett.* **77**, 4528 (1996)
- [50] R. L. Whetten, M. R. Zakin, D. M. Cox, D. J. Trevor, *J. Chem. Phys.* **85**, 1697 (1986).
- [51] J. M. W. Chase, C. A. Davies, J. J. R. Downey, D. J. Frurip, R. A. McDonald, and A. N. Syvrud, *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl.* **14**, 1 (1985).

- [52] M. B. Knickelbein, *J. Chem. Phys.* **115**, 5957 (2001)
- [53] M. B. Knickelbein, *J. Chem. Phys.* **118**, 6230 (2003)
- [54] R. Moro, *Science* **300**, 1265 (2003)
- [55] Saroj K. Nayak, B. K. Rao, S. N. Khanna, P. Jena, *Chem. Phys. Lett.* **259**, 588 (1996)
- [56] L. Goodwin and D. R. Salahub, *Phys. Rev. A* **47**, R774 (1993)
- [57] Z. J. Wu, *Chem. Phys. Lett.* **383**, 251, (2004)
- [58] Z. J. Wu, Y. Kawazoe, *Chem. Phys. Lett.* **423**, 81 (2006)
- [59] S. Yanagisawa, T. Tsuneda, K. Hirao, *J. Comp. Chem.* **22**, 1995 (2001)
- [60] H. Grönbeck, A. Rosen, *Phys. Rev. B* **54**, 1549 (1996)
- [61] D. Majumdar, K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **119**, 12866 (2003)
- [62] D. Majumdar, K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **115**, 885 (2001)
- [63] V. Kumar, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **65**, 125403 (2002)
- [64] D. Majumdar, K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **121**, 4014 (2004)
- [65] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik* **84**, 457 (1927)
- [66] B. O. Roos, P. R. Taylor, P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.* **48**, 157 (1980)
- [67] G. D. Purvis, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **76**, 1910 (1982)
- [68] S. T. Epstein, *The Variation Method in Quantum Chemistry* (Academic Press, London, 1974)
- [69] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964)
- [70] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965)

- [71] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951)
- [72] P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **26**, 376 (1930)
- [73] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *J. Phys.* **58**, 1200 (1980)
- [74] D. C. Langreth, M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* **28**, 1809 (1983)
- [75] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986)
- [76] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986)
- [77] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **34**, 7406E (1986)
- [78] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988)
- [79] R. Colle, D. Salvetti, *Theor. Chim. Acta* **37**, 329 (1975)
- [80] R. Colle, D. Salvetti, *J. Chem. Phys.* **79**, 1404 (1983)
- [81] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988)
- [82] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996)
- [83] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993)
- [84] E. J. Baerends, D. E. Ellies, P. Ros, *Chem. Phys.* **2**, 41 (1973)
- [85] G. te Velde, E. J. Baerends, *J. Comput. Phys.* **99**, 84 (1992)
- [86] B. Delley, *J. Chem. Phys.* **92**, 508 (1990)
- [87] C. C. J. Roothann, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951)
- [88] G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc. Ser. A* **205**, 541 (1951)
- [89] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 12344 (1992)
- [90] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity* Fourth Edition, HarperCollins College Publishers

- [91] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **88**, 563 (1988)
- [92] P. Calaminici, A. M. Köster, N. Russo, D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **105**, 9546 (1996)
- [93] P. Calaminici, A.M. Köster, *Int. J. of Quantum Chemistry* **91**, 317 (2003)
- [94] G. Geudtner, F. Janetzko, A. M. Köster, A. Vela, P. Calaminici, *J. Comp. Chem.* **27**, 483 (2005)
- [95] P. Calaminici, V. D. Domínguez-Soria, G. Geudtner, E. Hernández-Marín, A.M. Köster, *Theor. Chem. Acc.* **115**, 221 (2006)
- [96] P. Calaminici, V. D. Domínguez-Soria, G. Geudtner, E. Hernández-Marín, A.M. Köster, *Superficies y Vacío* **18**, 1 (2005)
- [97] P. Oropeza-Alfaro, *Tesis de Licenciatura, CINVESTAV, México*
- [98] P. Calaminici, R. Flores-Moreno, A. M. Köster, *J. Comput. Let.* **1**, 164 (2005)
- [99] J. U. Reveles, A. M. Köster, *J. Comp. Chem.* **25**, 1109 (2004)
- [100] P. Calaminici, K. Jug, A. M. Köster, *J. Chem. Phys.* **109**, 7756 (1998)
- [101] G. Schaftnear, J. H. Noordir, *J. Comput-Aided Mol. Design* **14**, 123 (2000)
- [102] <http://www.krist.uni-freiburg.de/ki/mitarbeiter/Keller/Schakal.html>
- [103] <http://www.xfig.org>
- [104] R. Mejia-Olvera, P. Calaminici, *en preparación*
- [105] K. Balasubramanian, X. L. Zhu, *J. Chem. Phys.* **37**, 10375 (2001)
- [106] J. E. Fowler, A. Garcia and J. M. Ugalde, *Phys. Rev. A* **60**, 3058 (1998)
- [107] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, *Phys. Rev. B* **31**, 2539 (1985)

-
- [108] E. Benichou, R. Antonine, D. Rayane, B. Vezin, F. W. Dalby, Ph. Dugourd, M. Broyer, C. Ristori, F. Chandezon, B. A. Huber, J. C. Rocco, C. Guet, *Phys. Rev. A* **59**, R1 (1999)
- [109] R. Antonine, D. Rayane, A. R. Allouche, M. Aubert–Frécon, E. Benichou, F. W. Dalby, Ph. Dugourd, C. Guet, *J. Chem. Phys.* **110**, 5568 (1999)
- [110] W. A. de Heer, P. Milani, A. Chatelain, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 2834 (1989)
- [111] P. Calaminici, *J. Chem. Phys.* **128**, 164317 (2008)
- [112] G. U. Gamboa, P. Calaminici, G. Geudtner, A. M. Köster, *J. Phys. Chem. A* **112**, 11969 (2008)
- [113] P. Calaminici, A. M. Köster, G. U. Gamboa–Martínez, *Computational Methods in Science and Engineering* Theory and Computation: Old Problems and New Challenges in Temperature Dependence of the Polarizability of Sodium Clusters: An all–electron Density Functional Study **1**, 207–211 (AIP, Melville, USA) (2007)
- [114] J. Carmona-Espindola, Seminario departamental, CINVESTAV, 2009.