



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Efectos de la Aproximación Espín-Órbita en el
Cálculo de Propiedades Físicas de Cúmulos de Oro

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Físico

PRESENTA:

José Ocampo López Escalera

TUTOR



Dr. Ignacio Luis Garzón Sosa
Ciudad Universitaria, México D.F., junio de 2015.



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

1. Introducción	5
1.1. Antecedentes	5
1.1.1. Generales	5
1.1.2. Cúmulos de Oro	7
1.2. Motivación	10
1.3. Objetivos	11
2. Marco Teórico - DFT	12
2.1. Teoremas de Hohenberg y Kohn	12
2.2. Ecuaciones de Kohn y Sham	13
2.3. Funcionales, Bases y La Aproximación de Frozen Core	16
2.3.1. Funcional de Correlación e Intercambio	16
2.3.2. Bases	19
2.3.3. La Aproximación de Frozen Core	20
2.4. Aproximaciones Relativistas	21
2.4.1. Ecuación de Dirac	21
2.4.2. Aproximación Relativista de Orden Cero (ZORA)	22
2.4.3. Aproximación Espín-Órbita	25
3. Resultados	27
3.1. Metodología	27
3.2. Estructuras de Mínima Energía	28
3.2.1. Cúmulos Pequeños $Au_7 - Au_{13}$	28
3.2.2. Au_{19} y Au_{20}	33
3.2.3. Au_{55}	34
3.3. Propiedades Electrónicas	35
3.3.1. Brecha HOMO-LUMO	35
3.3.2. Potencial de Ionización y Afinidad Electrónica	35
3.4. Propiedades Vibracionales	37
3.4.1. VDOS	37
3.4.2. Infrarrojo	41
4. Conclusiones	45

A. Función de Onda de N Electrones No-Interactuantes	47
B. Funcionales y la Ecuación de Euler-Lagrange	49

Resumen

En este trabajo se estudiaron las diferencias que se presentan en los cálculos de algunas propiedades físicas de cúmulos de oro, como su estructura más estable, la brecha HOMO-LUMO, la afinidad electrónica, el potencial de ionización y el espectro vibracional, al utilizar diferentes aproximaciones relativistas. En particular, comparamos la aproximación escalar contra la aproximación espín-órbita, dentro del esquema de la aproximación relativista de orden cero (ZORA).

En algunas propiedades se encontraron ligeras tendencias generalizadas al realizar los cálculos con la aproximación espín-órbita, por ejemplo, una disminución de la brecha HOMO-LUMO y un corrimiento hacia el rojo de las frecuencias de vibración. Estas propiedades pueden tener implicaciones importantes en la actividad química de los cúmulos, así como en sus propiedades termodinámicas a bajas temperaturas.

El trabajo está estructurado en cuatro secciones organizadas de la siguiente manera. Primero, se presenta una introducción general de los sistemas nanoscópicos, mencionando algunas de sus potencialidades en diversos campos de aplicación. Después de esto se hace una breve revisión de los estudios publicados en relación con cúmulos pequeños de oro desde finales del siglo pasado hasta la fecha, contextualizando en esta parte el problema a estudiar y planteando los objetivos del trabajo.

En la segunda sección se hace una revisión de la teoría de la funcional de la densidad o DFT, que es la base teórica de los cálculos realizados, en el esquema de las ecuaciones de Kohn y Sham. Se discuten en esta parte algunos de los detalles computacionales importantes de esta teoría, como son la funcional de correlación e intercambio y la base de funciones utilizada para describir los orbitales moleculares. Para terminar esta sección, a partir de la ecuación de Dirac se hace un desarrollo, siguiendo el esquema de Kohn y Sham, de las ecuaciones asociadas con las dos aproximaciones relativistas comparadas en este trabajo.

Después, en la tercera sección se presentan los resultados obtenidos de los cálculos; cálculos que comprenden las estructuras más estables, la diferencia de energía con el segundo isómero más estable, la brecha HOMO-LUMO, la afinidad electrónica, el potencial de ionización, la densidad de estados vibracionales y el espectro en el infrarrojo. Se discuten las diferencias observadas entre las dos aproximaciones relativistas.

Finalmente, en el último capítulo se enuncian las conclusiones obtenidas de este trabajo.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Antecedentes

1.1.1. Generales

La investigación de los sistemas nanoscópicos se ha incrementado rápidamente en los últimos años. Esto se debe, en gran medida, a las características novedosas y diferentes que presentan en comparación con sistemas de mayor tamaño; los sistemas de dimensiones mayores a unos cientos de nanómetros mantienen constantes, o bien varían uniformemente, sus propiedades físicas cuando varía el tamaño del sistema. En cambio, los sistemas nanoscópicos presentan variaciones irregulares en sus propiedades respecto a variaciones en el tamaño. Este comportamiento se debe principalmente a la relación superficie-volumen de dichos sistemas; los efectos de superficie son determinantes en las propiedades físicas de los sistemas nanoscópicos, donde cada átomo cuenta.

Recientemente se han desarrollado una diversidad de técnicas, que permiten la fabricación de ciertos tipos de nanopartículas, como la ablación laser en líquido (LAL), la deposición electroquímica, entre muchos otros. Estas técnicas permiten controlar características como la forma y el tamaño; propiedades estructurales que, a su vez, determinan una gran variedad de propiedades físicas y químicas como, por ejemplo, la energía, las propiedades vibracionales (las cuales están fuertemente relacionadas con las propiedades termodinámicas a bajas temperaturas), la estructura electrónica, las propiedades ópticas, la reactividad, etc. Esta capacidad de *sintonizar* una diversidad de propiedades ha dado lugar a una enorme variedad de aplicaciones tecnológicas. Particularmente, los sistemas metálicos han sido estudiados extensamente debido a que se les han encontrado una gran variedad de aplicaciones en catálisis heterogénea, en medicina y por su potencialidad para fabricar dispositivos nano-electrónicos.

Un ejemplo interesante en las aplicaciones a la catálisis son las nanopartículas de oro. Contradictoriamente, el oro en bulto es considerado como el metal más inerte de todos, sin embargo, recientemente se ha encontrado que en forma de nanopartículas, soportadas en algún óxido metálico, se vuelve muy activo en muchas reacciones [1]. Los procesos

catalíticos heterogéneos son procesos que ocurren en la superficie de las partes involucradas en la reacción por lo que las nanopartículas, debido a su relación superficie-volumen, resultan ser excelentes catalizadoras. Se ha mostrado que las nanopartículas de oro son excelentes catalizadoras en la oxidación del CO, un contaminante producido por los motores de combustión interna, lo que las dota de una enorme potencialidad en aplicaciones relacionadas con mejorar la calidad del aire [2].

En el área de la medicina, en particular en aplicaciones relacionadas con el tratamiento del cáncer, se ha logrado el enjaulamiento de medicamentos contra el cáncer en nanopartículas de oro [3]. Esta técnica sumada a la funcionalización de nanopartículas con ligandos moleculares que localicen células cancerígenas prometen una terapia más efectiva y con menos efectos secundarios. Adicionalmente, se ha desarrollado un tratamiento alternativo contra el cáncer llamado terapia fototérmica [4]. Éste tiene su fundamento en el hecho de que las nanopartículas absorben luz de ciertas frecuencias lo que provoca que, al vibrar las nanopartículas, se calienten. El calor generado como resultado de esta absorción puede ser utilizado para destruir tejido canceroso. Si además se sintonizan las frecuencias de absorción de las nanopartículas diferentes de las frecuencias de absorción del tejido vivo, se pueden minimizar los efectos secundarios. Por otra parte, la funcionalización de nanopartículas metálicas con moléculas biológicas, como pueden ser secciones de ADN o ARN, puede servir para sensar moléculas biológicas o también para intervenir en la expresión genética de las células [5]. Esto último abre las puertas a un sin fin de aplicaciones en el tratamiento de enfermedades congénitas.

Respecto a la fabricación de dispositivos electrónicos, una posibilidad es explotar las propiedades eléctricas y magnéticas de las nanopartículas para, por ejemplo, almacenar información en alta densidad, disminuir el tamaño de los transistores entre muchas otras cosas [6].

El punto de partida para entender las propiedades de las nanopartículas es el estudio de su estructura [7]. Con esto en mente, la primera pregunta por responder es la siguiente: para una nanopartícula con un tamaño y una composición dadas, ¿cuál es la estructura más estable desde un punto de vista energético? Para responder esta pregunta tenemos que encontrar el mínimo global de la superficie de energía potencial, la cual queda determinada como resultado de las interacciones fundamentales entre los constituyentes de la nanopartícula. Se han propuesto diferentes métodos para encontrar las estructuras moleculares correspondientes a los mínimos locales de la superficie de energía potencial correspondiente, los cuales pueden ser discriminados posteriormente con métodos de primeros principios para encontrar el mínimo global. Algunos de los mínimos locales de los sistemas que analizamos en este trabajo han sido encontrados utilizando un método llamado de algoritmos genéticos y algunos otros a partir de consideraciones puramente geométricas [8].

1.1.2. Cúmulos de Oro

Este trabajo está dedicado a estudiar un tipo particular de nanopartículas: los cúmulos de oro. En el contexto de las nanopartículas, los cúmulos son agregados de átomos o moléculas conformados por un número bien definido de elementos constituyentes; dentro del rango de 10 a 10^6 [7]. En comparación con las moléculas, los cúmulos no tienen una estructura bien definida, esto quiere decir que para un tamaño determinado pueden presentar una variedad de morfologías. Los cúmulos, con un número de elementos constituyentes menor a unas pocas centenas, con diámetros de 1-3 nm, se espera que presenten propiedades fuertemente dependientes del tamaño. Los cúmulos de mayor tamaño, constituidos por miles de átomos y con diámetros del orden de 10 nm, presentan variaciones más suaves y tienden al comportamiento del bulto conforme el tamaño aumenta.

A principios de siglo, diferentes grupos teóricos y experimentales comenzaron a estudiar las estructuras de cúmulos pequeños de oro. En el año 2000, Häkkinen *et al* estudiaron, desde un punto de vista teórico, cúmulos aniónicos y neutros de oro de hasta 10 átomos [9]. Encontraron, interesantemente, que las estructuras más estables de los cúmulos neutros son planas hasta el cúmulo de 7 átomos, mientras que para cúmulos aniónicos las estructuras son planas hasta 6 átomos, en este trabajo incluyeron los efectos relativistas mediante la aproximación escalar. En ese mismo año, Grönbeck *et al* estudiaron, utilizando la teoría de la funcional de la densidad o DFT, cúmulos de oro y de platino de hasta 5 átomos, obteniendo, de la misma manera, que las estructuras más estables, en el caso del oro, eran planas [10]. En 2002 Furche *et al* presentaron un trabajo, en el cual combinando técnicas experimentales de movilidad de iones y cálculos teóricos con DFT, concluyen que la transición de estructuras planas a estructuras de tres dimensiones, en cúmulos aniónicos de oro, ocurre en el cúmulo de 12 átomos [11]. En ese mismo año Gilb *et al* publicaron un artículo en donde reportan, desde un enfoque teórico-experimental (DFT y movilidad de iones), que el tamaño en el que ocurre la transición de estructuras bidimensionales a tridimensionales para cationes es de 8 átomos [12]. En la imagen 1.1 se muestran las estructuras que obtuvieron Furche y Gilb en los trabajos mencionados. Häkkinen *et al* publicaron, el año siguiente, un trabajo en el que concluyen lo mismo para los aniones utilizando espectroscopía fotoelectrónica y complementando con cálculos de DFT en la aproximación escalar relativista [13]. Además, concluyen de manera puramente teórica, a partir de relajar las estructuras obtenidas para los aniones, que las estructuras neutras son planas hasta 13 átomos. En 2003, Li *et al* realizaron un estudio utilizando resultados de espectroscopía fotoelectrónica en conjunto con cálculos de DFT, del cúmulo de Au_{20} [14]. En este estudio concluyeron que este cúmulo tenía una estructura similar a la del oro en bulto, es decir, que su estructura es una porción de un cristal cúbico centrado en las caras (FCC), ligeramente relajado y altamente estable. En 2004 Xiao *et al* publicaron un artículo en el que presentan resultados teóricos basados en DFT en los que, por primera vez, consideran efectos relativistas incluyendo el acoplamiento espín-órbita por medio del potencial PAW [15]. En dicho estudio concluyen que la transición de estructuras planas a tridimensionales de cúmulos neutros ocurre en 15 átomos. Además, mencionan que el acoplamiento espín-órbita presenta una tendencia general en los cálculos de acortar

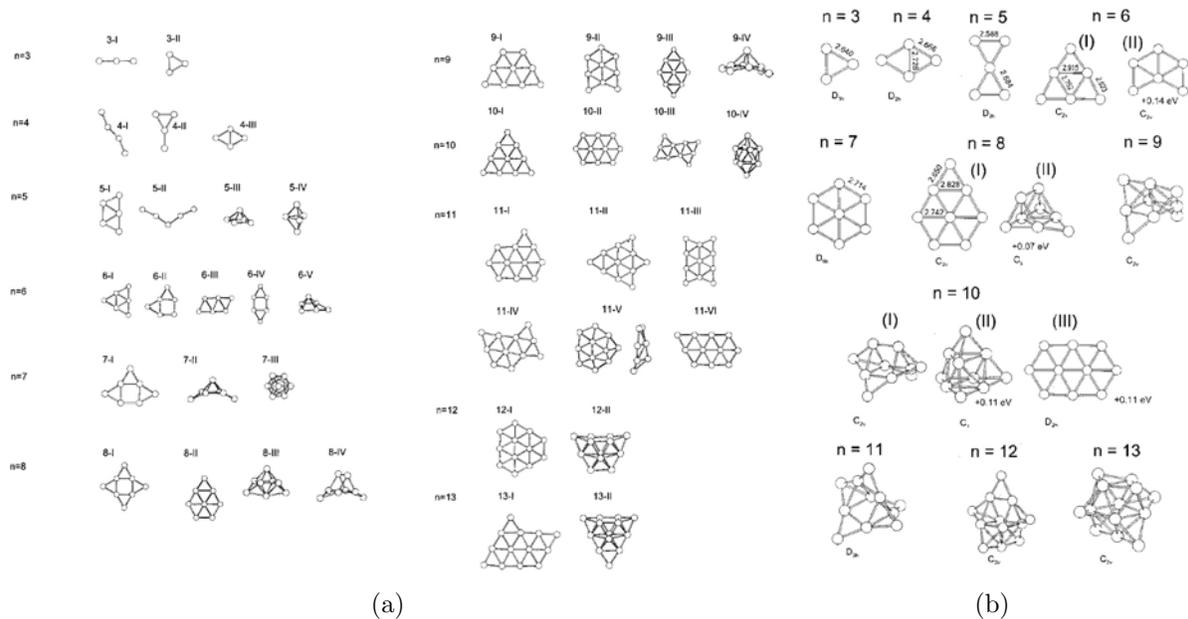


Figura 1.1: a) Geometrías más estables de cúmulos aniónicos, obtenidas por Furche, combinando técnicas experimentales y DFT, utilizando la funcional PB86 y la aproximación escalar relativista mediante el pseudopotencial [11]. b) Geometrías más estables de cúmulos catiónicos, obtenidas por Gilb combinando técnicas experimentales con DFT, utilizando la funcional PB86 y con efectos quasi-relativistas implementados mediante el pseudopotencial. [12]

la brecha de energía HOMO-LUMO. También calculan la estructura de mínima energía del Au_{20} , utilizando la aproximación escalar y concluyen, de la misma manera que Li, que es un tetraedro. Las estructuras de mínima energía presentadas en el artículo de Xiao se muestran en la figura 1.2. En ese mismo año, Fernández *et al* publicaron un artículo en donde hacen un estudio sistemático de cúmulos aniónicos, neutros y catiónicos de oro $Au_{n \leq 13}$ y $Au_{n=20}$, encontrando la transición de estructuras planas a tridimensionales en $n=12$, 11 y 7 respectivamente [16]. Para Au_{20} encuentran la misma estructura tetraédrica que Xiao y Li con simetría T_d . El cúmulo de Au_{20} fue ganando importancia debido a su gran estabilidad y en 2008 Gruene *et al* publicaron un artículo en el que reportan las frecuencias activas en el infrarrojo de este cúmulo neutro en fase gaseosa, utilizando la técnica de espectroscopía vibracional [17]. También reportan el espectro de los cúmulos de Au_7 y de Au_{19} . Al mismo tiempo Molina *et al* publicaron un trabajo teórico en el que calculan, utilizando DFT con aproximación escalar relativista, los modos normales de vibración de este cúmulo [18]. Respecto a cúmulos de mayor tamaño se han utilizado métodos de optimización global modelados por potenciales semiempíricos. Garzón y colaboradores modelaron cúmulos de oro mediante el potencial de Gupta y buscaron los isómeros de más baja energía con algoritmos genéticos, para utilizarlos como estructuras iniciales para posteriores relajaciones con DFT [8]. Encontraron que el oro presenta estructuras de baja simetría para ciertos números mágicos, como 38 y 55, por lo que concluyeron que estos tamaños no son número mágicos reales del oro. Propusieron que el cúmulo más estable del oro de 55 átomos es un icosaedro distorsionado que conserva la estructura de icosaedro en algunos de los vértices. En 2012 esta propuesta cobró fuerza

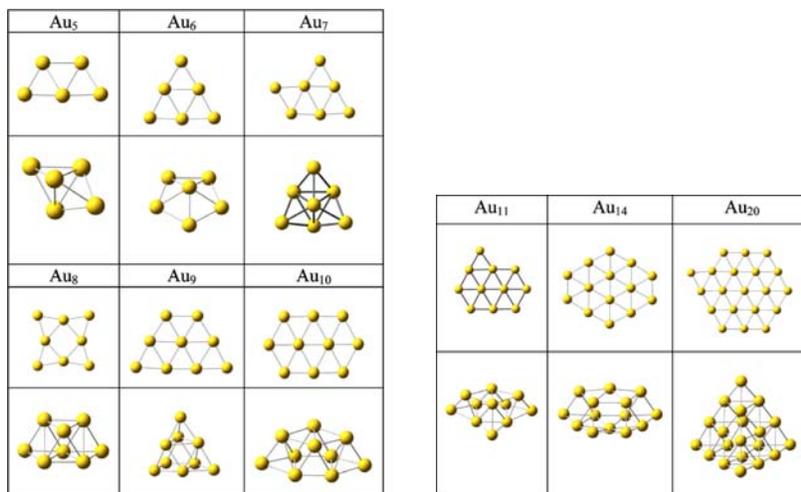


Figura 1.2: Geometrías planas y tridimensionales de mínima energía, reportadas en el artículo de Xiao, utilizando la funcional PW91 y la aproximación espín-órbita implementada en el pseudopotencial [15].

debido a un artículo publicado por Wang *et al* en el que presentan imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (STEM) en donde se observa una imagen de baja simetría (fig. 1.4) [19].

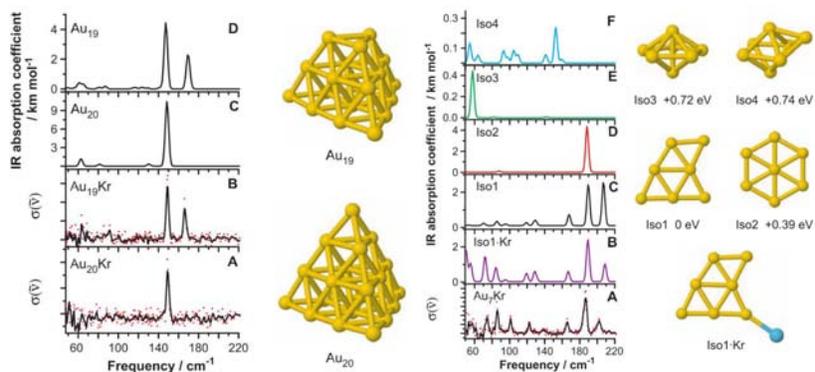


Figura 1.3: Comparación del espectro infrarrojo obtenido experimentalmente y con cálculos de DFT, utilizando la funcional PBE, por Gruene *et al*, para los cúmulos de Au₇, Au₁₉ y Au₂₀ [17].

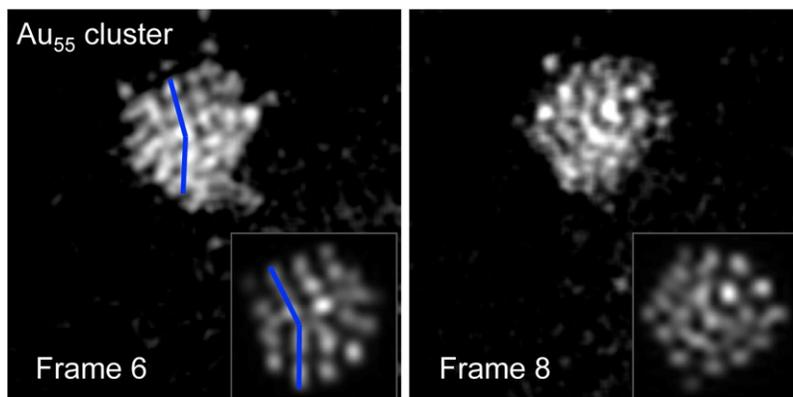


Figura 1.4: Fotografía tomada con microscopía electrónica de transmisión (STEM) de un cúmulo de Au_{55} [19].

1.2. Motivación

Para estudiar las propiedades de los sistemas físicos existen dos posibilidades: un acercamiento teórico, el cual consiste en generar y utilizar modelos matemáticos que describan y sean capaces de predecir y reproducir el comportamiento de los fenómenos; o uno experimental, el cual está más enfocado en la obtención de datos respecto a dicho fenómeno. En todas las áreas de la física estos dos enfoques se complementan y retroalimentan. En el caso de los sistemas nanoscópicos, como sucede comúnmente con los desarrollos tecnológicos rápidos, la urgencia e ímpetu por generar nuevos nanomateriales es tan fuerte, que muchas veces las cosas se ponen a trabajar y funcionan muy bien, sin entender del todo las razones sutiles detrás de los resultados. Esta falta de modelado de los fenómenos nanoscópicos, en comparación con la abundante investigación experimental, no es intencionada, sino es resultado de la complejidad que hay en modelar sistemas en donde fenómenos físicos y químicos están fuertemente entrelazados.

El enfoque teórico, en el caso del estudio de los sistemas nanoscópicos, suele dividirse en dos ramas; los métodos atomísticos y los métodos de primeros principios. Los primeros, consisten en construir modelos de la superficie de energía potencial, involucrando parámetros empíricos que dependen de cada sistema particular; algunos ejemplos son el potencial de Gupta y el de Lennard-Jones, entre otros. Los métodos de primeros principios consisten en resolver las ecuaciones fundamentales de la mecánica cuántica; la ecuación de Schrödinger para sistemas no relativistas, o la ecuación de Dirac para sistemas relativistas. En este trabajo utilizaremos uno de los métodos de primeros principios más populares en la actualidad para el estudio teórico de sistemas moleculares: la teoría de la funcional de la densidad o DFT. Esta teoría permite, de una manera que puede parecer oscura en un principio, obtener la energía y todas las propiedades del estado base de un sistema a partir de la densidad de carga. DFT, como veremos más adelante, es una teoría exacta por construcción, sin embargo, para poder ser aplicada computacionalmente necesita de una serie de aproximaciones, las cuales abordaremos más adelante en el texto. Un tipo de aproximación, que es de central importancia para elementos pesados como el

oro, está asociada con la manera en que se incluyen los efectos relativistas a los cálculos. Estos efectos juegan un papel fundamental en la dinámica de algunos sistemas metálicos, en particular se ha mostrado que los efectos relativistas afectan de manera determinante el comportamiento de materiales compuestos por oro [22, 23]. Debido a la fuerte atracción nuclear, los electrones de los elementos pesados se mueven a grandes velocidades, en comparación con los electrones de los elementos ligeros. Por esta razón, el efecto del acoplamiento espín-órbita, que se puede entender como el resultado de la interacción del campo magnético generado por el movimiento relativo del protón desde el sistema de referencia del electrón con el espín, es considerablemente mayor en elementos pesados. Los sistemas cuánticos, en los cuales los efectos relativistas son considerables, pueden ser descritos por la ecuación de Dirac. Actualmente la mayoría de los trabajos, teórico-computacionales que estudian sistemas en donde los efectos relativistas son determinantes, son realizados con una aproximación de la ecuación de Dirac llamada aproximación escalar y la cual no involucra efectos del acoplamiento espín-órbita.

1.3. Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es determinar los efectos que tiene incluir el acoplamiento espín-órbita en el cálculo de propiedades estructurales, electrónicas y vibracionales de cúmulos de oro.

Determinar los tamaños a los cuales ocurre la transición de estructuras bidimensionales a estructuras tridimensionales en cúmulos catiónicos, aniónicos y neutros de oro, al incluir efectos del acoplamiento espín-órbita en los cálculos.

Al tratarse de una aproximación novedosa y en principio más precisa, se pretende que el presente trabajo también sirva para corroborar cálculos hechos con anterioridad con otros tipos de aproximaciones.

Calcularemos estructuras de mínima energía, la brecha homo-lumo, la densidad de estados vibracionales y la actividad en el infrarrojo, de diferentes estructuras, que no se han reportado en la literatura, para una futura comparación con trabajos teóricos y experimentales.

Capítulo 2

Marco Teórico - DFT

2.1. Teoremas de Hohenberg y Kohn

La teoría de la funcional de la densidad es una teoría cuya principal finalidad, en sus inicios, fue resolver el problema de un gas inhomogéneo de electrones en un potencial externo. Actualmente, esta teoría se utiliza cotidianamente para resolver problemas asociados con sistemas que pueden ser modelados por la ecuación de Schrödinger o la ecuación de Dirac, es decir, sistemas cuánticos.

Las bases teóricas sobre las cuales se construye DFT descansan en un par de teoremas matemáticos fundamentales probados por Hohenberg y Kohn en 1964 [20]:

- El potencial externo V_{ext} ¹ es una funcional de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$; como V_{ext} a su vez determina \hat{H} entonces la energía (y todas las propiedades) del estado base es una funcional de $\rho(\mathbf{r})$.
- La densidad electrónica que minimiza la energía sobre toda la funcional es la densidad electrónica real, que corresponde a la solución de la ecuación de Schrödinger.

Para probar el primer teorema comenzamos suponiendo que tenemos dos potenciales externos, V_{ext} y V'_{ext} , que difieren por algo más que una constante, pero que dan lugar a la misma densidad electrónica asociada con los correspondientes estados base de los sistemas de N partículas. Cada uno de estos potenciales es parte de un Hamiltoniano que, entre ellos, sólo difieren por el potencial externo: $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}$ y $\hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{ext}$. Cada uno de los hamiltonianos tiene asociada una función de onda y una energía del estado base diferente, de manera que $E_0 \neq E'_0$. Utilizando el principio variacional escribimos la siguiente ecuación:

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle, \quad (2.1)$$

¹En este contexto el potencial externo representa al potencial que resulta de la interacción entre los electrones y los núcleos de todos los átomos involucrados en el sistema, pero puede referirse a cualquier potencial externo.

escribiendo de manera explícita el valor esperado y los hamiltonianos:

$$E_0 < E'_0 + \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} - \hat{T} - \hat{V}_{ee} - \hat{V}'_{ext} | \Psi' \rangle, \quad (2.2)$$

lo que lleva a

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) \{V_{ext} - V'_{ext}\} d\mathbf{r}. \quad (2.3)$$

Si ahora aplicamos el principio variacional al sistema primado y repetimos el mismo procedimiento, llegamos a una expresión equivalente:

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(\mathbf{r}) \{V_{ext} - V'_{ext}\} d\mathbf{r}. \quad (2.4)$$

Sumando las dos últimas expresiones llegamos a una expresión contradictoria:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0, \quad (2.5)$$

lo que nos hace concluir que dos potenciales externos no pueden dar lugar a una misma densidad electrónica. Como el potencial externo determina el hamiltoniano, el cual a su vez determina la función de onda del estado base, entonces tampoco es posible que dos potenciales externos den lugar a una misma función de onda del estado base. Dicho de otra forma, hay una correspondencia única entre la densidad electrónica y el estado base de un sistema de N partículas descrito por la ecuación de Schrödinger.

Para la prueba del segundo teorema se usa una vez más el principio variacional. Como ya hemos mencionado, cada densidad de prueba $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ define su propio hamiltoniano y por lo tanto su propia función de onda $\tilde{\psi}$. Esta función de onda puede ser utilizada como función de prueba para el hamiltoniano generado por el potencial externo real, lo que prueba el segundo teorema:

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (2.6)$$

Si recapitulamos lo que hemos hecho hasta el momento nos damos cuenta que hemos traducido el problema de resolver la ecuación de Schrödinger y encontrar la función de onda, un problema de $3N$ variables, a un problema de tan sólo 3 variables, que consiste en encontrar la densidad electrónica, lo que supone una simplificación enorme del problema original. Aunque también debemos observar que estos teoremas no son más que pruebas de existencia, todo lo que los teoremas nos dicen es que, en principio, existe un mapeo único entre la densidad del estado base $\rho_0(\mathbf{r})$ y la energía del estado base E_0 . Sin embargo, no dan ninguna pista de cómo construir dicha funcional. Fueron Kohn y Sham quienes en 1965 publicaron un trabajo en el cual sugieren una forma para aplicar los teoremas de Hohenberg y Kohn [21].

2.2. Ecuaciones de Kohn y Sham

El principio variacional nos dice que la energía del estado base de un sistema de N electrones está dada por

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} | \Psi \rangle, \quad (2.7)$$

en donde $\Psi \rightarrow N$ indica que Ψ es una posible función de onda para un sistema de N electrones. Traduciendo esta ecuación al contexto de las funcionales en el que opera DFT obtenemos una nueva ecuación en términos de la densidad de probabilidad:

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left(F[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{Ne} d\mathbf{r} \right). \quad (2.8)$$

En esta última expresión hemos introducido la funcional $F[\rho]$, la cual es una funcional universal que caracteriza y es común a todos los sistemas de N electrones y que contiene los términos de: 1) energía cinética de cada electrón, 2) la interacción Coulombiana clásica entre electrones y 3) efectos no clásicos como correcciones de autointeracción, intercambio y correlación:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{ncl}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.9)$$

De estos tres términos, sólo contamos con una expresión explícita para la interacción Coulombiana clásica entre electrones $J[\rho]$, mientras que los otros dos términos nos son desconocidos. En el pasado se propusieron algunos modelos, basados en consideraciones empíricas², tratando de dar expresiones aproximadas a estos términos desconocidos. Sin embargo, todos los modelos fallaron al comparar los resultados experimentales con los resultados obtenidos de los cálculos. Pronto se hizo evidente que el mayor problema con las aproximaciones de los diferentes modelos era la forma de representar la energía cinética de los electrones y fue justo este punto el que atacaron Kohn y Sham, al encontrar una manera para representar la mayor parte de la energía cinética de forma exacta, dejando sólo una pequeña porción para ser aproximada.

Lo que Kohn y Sham propusieron fue sustituir el problema original de N electrones interactuantes por un problema equivalente en el que los electrones no interactúan entre ellos, pero están sujetos a un potencial externo $V_S(\mathbf{r})$, que incluye la interacción de los electrones con el núcleo y, de manera promediada, la interacción entre electrones. De esta manera, el nuevo sistema queda descrito por un Hamiltoniano de la forma

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_s(\mathbf{r}_i). \quad (2.10)$$

Como este Hamiltoniano no contiene interacciones electrón-electrón, describe un sistema no interactuante y por lo tanto la función de onda del estado base se puede representar mediante un determinante de Slater³:

$$\Theta_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{x}_1) \\ \phi_1(\mathbf{x}_2) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & & \phi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{x}_N) & \phi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \phi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.11)$$

²Un ejemplo importante es el modelo de Thomas-Fermi propuesto en 1927, cuya idea central consiste en tratar la interacción entre electrones y entre electrones y núcleos de manera puramente clásica. Mientras que la energía cinética de los electrones la modelaron como la energía cinética de un gas cuántico uniforme.

³En el Apéndice A se desarrolla la función de onda de un sistema no interactuante.

en donde los orbitales quedan determinados por:

$$\hat{f}^{KS} \phi_i = \epsilon_i \phi_i, \quad (2.12)$$

con el operador de Kohn y Sham \hat{f}^{KS} definido como:

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_S(\mathbf{r}). \quad (2.13)$$

Para que este sistema auxiliar y el sistema real que nos interesa resolver, el sistema de N electrones interactuantes, sean equivalentes se tiene que escoger V_S de manera que la densidad de probabilidad resultante de la suma de los módulos de los orbitales del sistema no interactuante al cuadrado sea igual a la densidad del sistema real:

$$\rho_S(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\phi_i(\mathbf{r}, s)|^2 = \rho_0(\mathbf{r}). \quad (2.14)$$

La ventaja del sistema no interactuante es que, debido a sus características, podemos calcular la energía cinética del sistema de manera exacta. Obviamente, la energía cinética de este sistema no coincide con la energía del sistema real, pero contiene una gran parte de ella. Kohn y Sham reescribieron la funcional de la energía (ec. 2.9) de manera que la energía cinética del sistema no interactuante aparezca explícitamente en la expresión:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T_S[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.15)$$

en la cual aparece un nuevo término llamado la funcional de correlación e intercambio, E_{XC} ; este nuevo término contiene todas las contribuciones a la energía que desconocemos:

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_C[\rho] + E_{ncI}[\rho]. \quad (2.16)$$

Una vez hecho esto, ahora nos enfocamos en encontrar una receta para determinar V_S , de manera que la función de onda del estado base del sistema no interactuante, descrita por un determinante de Slater, nos arroje la misma densidad electrónica que la asociada con la del sistema real. Para esto, escribimos la funcional de la energía del sistema interactuante utilizando los términos que definimos anteriormente; la funcional de correlación e intercambio y la energía cinética del sistema no interactuante:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{Ne}[\rho] + E_{XC}[\rho]. \quad (2.17)$$

Si hacemos explícita la dependencia de cada término en los orbitales de los electrones del sistema no interactuante $\phi_i(\mathbf{r})$, tenemos que:

$$\begin{aligned} E[\rho] = & -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int \frac{|\phi_i(\mathbf{r}_1)|^2 |\phi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ & - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\phi_i(\mathbf{r}_1)|^2 d\mathbf{r}_1 + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Luego aplicamos el principio variacional y buscamos qué condición deben de cumplir los orbitales ϕ_i de manera que minimicen la energía de la ecuación 2.18. Utilizando el método de los multiplicadores de Lagrange, con la restricción usual de ortogonalidad $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$, se llega a la siguiente ecuación⁴

$$\begin{aligned} \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{XC}(\mathbf{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \phi_i \\ = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}_1) \right) \phi_i = \epsilon_i \phi_i. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Esta última ecuación nos muestra que el potencial V_S que necesitamos para obtener los orbitales correctos del sistema no interactuante, de manera que la densidad del sistema no interactuante corresponda con la densidad del sistema real, corresponde al potencial efectivo V_{eff} y tiene la forma:

$$V_S(\mathbf{r}) \equiv V_{eff}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{XC}(\mathbf{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}}. \quad (2.20)$$

Una vez que conocemos todos los términos de esta ecuación podemos encontrar, mediante la ecuación 2.13, los orbitales del sistema no interactuante, que a su vez nos determinan la densidad del estado base, la cual, mediante la ecuación 2.18 nos da finalmente la energía del estado base. Es importante notar que el potencial V_S , a su vez, depende de la densidad, por lo que estas ecuaciones deben resolverse de manera iterativa. Por otro lado, un punto fundamental, que es la principal deficiencia de esta teoría, es el hecho de que no tenemos una expresión explícita para V_{XC} , el potencial asociado a la energía de correlación e intercambio, E_{XC} . Como no conocemos de manera explícita dicha energía no podemos conocer la forma del potencial, así que simplemente lo definimos como $\frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho}$. Al no conocer de forma precisa la funcional de correlación e intercambio, debemos aproximarla para poder hacer los respectivos cálculos y obtener una estimación de la energía del estado base. Existen diferentes aproximaciones para E_{XC} y es precisamente este punto el que estudiaremos en la siguiente sección.

2.3. Funcionales, Bases y La Aproximación de Frozen Core

2.3.1. Funcional de Correlación e Intercambio

En la sección anterior presentamos la funcional de correlación e intercambio. Vimos que es en ésta donde se acumulan todos los términos de los cuales no conocemos una representación explícita: las partes no clásicas de la interacción entre electrones, la corrección

⁴El método de los multiplicadores de Lagrange, utilizado para llegar a esta ecuación, se desarrolla en el Apéndice B .

por autointeracción y la parte de la energía cinética del sistema real que difiere del sistema no interactuante. Si conociéramos la forma exacta de esta funcional, las ecuaciones desarrolladas por Kohn y Sham nos darían la energía exacta del sistema en cuestión, es decir, el eigenvalor del operador hamiltoniano de la ecuación de Schrödinger; las ecuaciones de Kohn y Sham son, en principio, exactas. La primera aproximación aparece cuando tenemos que escoger una forma explícita de la funcional de correlación e intercambio $E_{XC}[\rho]$, así como del correspondiente potencial V_{XC} .

LDA

Prácticamente todas las propuestas existentes de la forma de la funcional de correlación e intercambio están basadas en un sistema modelo: la aproximación de densidad local o LDA. La idea central de este modelo es suponer que los efectos de correlación e intercambio son iguales a los de un hipotético gas uniforme de electrones; un sistema en el que los electrones están distribuidos uniformemente en el espacio y se mueven en una distribución de cargas positivas, que también se suponen distribuidas uniformemente en el espacio, de manera que todo el sistema resulta eléctricamente neutro. El número de electrones y el volumen tienden a infinito de manera que la densidad permanece constante y tiene un mismo valor a lo largo de todo el volumen. Para encontrar una forma explícita de esta funcional suponemos que ésta se puede escribir de la siguiente manera:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2.21)$$

En donde ϵ_{XC} es la energía de correlación e intercambio, por electrón, de un gas uniforme de electrones. La cantidad ϵ_{XC} la podemos separar en sus dos contribuciones: la de correlación y la de intercambio, como se muestra en la siguiente ecuación.

$$\epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) = \epsilon_X(\rho(\mathbf{r})) + \epsilon_C(\rho(\mathbf{r})). \quad (2.22)$$

La contribución de la energía de intercambio, ϵ_X , para un gas uniforme de electrones tiene una forma exacta y fue calculada por Bloch y Dirac en 1920,

$$\epsilon_X = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi}}. \quad (2.23)$$

Para la contribución de la correlación, ϵ_C , no existe una forma explícita, sin embargo, se ha calculado numéricamente con gran precisión utilizando simulaciones de Monte Carlo.

Los cálculos hechos con LDA modelan con gran precisión a metales simples en bulk. Esto se debe a que los metales tienden a formar estructuras cristalinas, en donde los electrones de valencia se distribuyen uniformemente a lo largo del cristal, el cual está conformado por los iones positivos distribuidos de manera uniforme, lo que se asemeja al modelo del gas uniforme de electrones. Sin embargo, los cálculos para átomos y moléculas se alejan mucho de los valores experimentales, lo que era de esperarse pues estos sistemas están normalmente caracterizados por una densidad que varía muy rápidamente. A pesar de sus evidentes deficiencias, esta funcional juega un papel tan importante en DFT porque es la única funcional de la cual conocemos su forma explícita con gran precisión.

GGA

A partir de LDA, tuvieron que haber mejoras considerables en la representación de la funcional de correlación e intercambio para que DFT pudiera comenzar a ser utilizada en aplicaciones a sistemas químicos, los cuales en general, están compuestos por algunos cientos de átomos o menos. Una primera mejora consistió en complementar la información proporcionada por la densidad $\rho(\mathbf{r})$ en un punto particular \mathbf{r} , con información del gradiente $\nabla\rho(\mathbf{r})$ en el mismo punto. Esto con el fin de tomar en cuenta la inhomogeneidad de la densidad electrónica real. Así,

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho) d\mathbf{r}. \quad (2.24)$$

Existen una gran variedad de propuestas para la dependencia de la función f en la densidad y su gradiente, incluyendo funcionales semiempíricas las cuales contienen parámetros que son calibrados contra valores de referencia. De la misma forma que el caso de LDA, en la práctica, la funcional suele separarse en sus contribuciones de correlación e intercambio y las expresiones para cada una se abordan por separado. Dichas funcionales son construcciones matemáticas complicadas, que han sido escogidas, en gran medida, para cumplir una serie de propiedades físicas que debe cumplir la funcional de correlación e intercambio. Aquí debemos ser cuidadosos y precisar que no es la física, sino los resultados obtenidos de ella, lo que dicta la manera en que se construyen los entes metamáticos que son las funcionales. De hecho, muchas de las funcionales propuestas no están basadas en ningún argumento físico.

Los cálculos realizados en este trabajo fueron realizados utilizando una funcional propuesta por Perdew, Burke y Ernzerhof en 1996 [24]; la funcional conocida como PBE. Dicha funcional tiene una forma matemática complicada, la cual escribimos a continuación para dar una idea de la estructura matemática de las funcionales. Esta funcional, así como muchas otras, es una construcción a partir de la funcional LDA pero que corrige una serie de características que debe cumplir la funcional de correlación e intercambio. La parte de la funcional que modela el intercambio se propone como un escalamiento de su contraparte LDA:

$$E_X^{PBE} = \int \rho \epsilon_X^{LDA}(\rho) F_X(s) d\mathbf{r}, \quad F = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa}, \quad (2.25)$$

en donde κ es una constante y s es una especie de gradiente de la densidad adimensional, $s = |\nabla\rho|/2(3\pi^2)^{1/3}\rho^{4/3}$. Mientras que la parte de correlación, un tanto más complicada, incorpora un término de corrección:

$$E_C^{PBE} = \int \rho [\epsilon_C^{LDA}(r, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)] d\mathbf{r}, \quad (2.26)$$

en donde r_s es el radio local de Seitz ($\rho = 3/4\pi r_s^3$), ζ es la polarización de espín relativa ($\zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho}$) y $t = \frac{|\nabla\rho|}{2\phi k_s \rho}$ es un gradiente de la densidad adimensional. El término de

corrección tiene la siguiente representación:

$$H = (e^2/a_0)\gamma\phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 + A^2 t^4} \right] \right\} \quad (2.27)$$

con

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp \left\{ -\epsilon_C^{LDA} / (\gamma\phi^3 e^2/a_0) \right\} - 1 \right]^{-1}, \quad \phi = \frac{(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}}{2},$$

en donde e es la carga del electrón y a_0 el radio de Bohr.

Hemos elegimos esta funcional porque existen varios trabajos que muestran su buen desempeño en cálculos de sistemas de oro [25, 27, 28, 16].

2.3.2. Bases

En todos los métodos de primeros principios utilizados para resolver la ecuación de Schrödinger, de los cuales DFT es uno de ellos, existe una aproximación inherente: la introducción de un conjunto base de funciones. Expandir una función, como puede ser un orbital molecular, en una combinación lineal de un conjunto de funciones no representa una aproximación sólo si el conjunto es completo. El problema es que todo conjunto completo contiene un número infinito de funciones, lo que en la práctica es imposible de manejar. Un orbital molecular desconocido lo podemos pensar como la representación de una función en un sistema de coordenadas infinito, en donde la coordenada en la dirección de alguno de los ejes corresponde a la contribución de alguna de las funciones de la base. Cuando usamos una base finita sólo estamos representando un número finito de las diferentes contribuciones; mientras más pequeña sea la base, menos precisa será la representación.

Otro aspecto que afecta la precisión de la representación de alguna función es el tipo de funciones base; mientras una sola función del conjunto base pueda representar de mejor manera a la función desconocida, se necesitan menos funciones para alcanzar algún determinado nivel de precisión. Usualmente, en los cálculos de estructura electrónica, se utilizan dos tipos de funciones base: orbitales tipo Slater (STO) u orbitales tipo Gaussianos (GTO). Los orbitales implementados en el programa con el que realizamos los cálculos de este trabajo (ADF) son del tipo Slater y tienen la siguiente forma funcional [26]:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = N Y_{l,m}(\theta, \phi) r^{n-1} e^{-\zeta r}, \quad (2.28)$$

en donde N es una constante de normalización y $Y_{l,m}$ son los armónicos esféricos. La dependencia exponencial en la distancia entre el núcleo y los electrones, r , es completamente análoga a la de los orbitales exactos del átomo de hidrógeno. Este tipo de dependencia exponencial tiene la ventaja de que asegura una convergencia rápida al aumentar el número de funciones. En cambio, una deficiencia que presentan este tipo de funciones base es que en algunos casos, las integrales no pueden ser resueltas analíticamente y se tienen que

resolver de manera numérica, lo que incrementa el tiempo de cómputo considerablemente.

Por otra parte, el tamaño de la base, es decir el número de funciones que se utilizan para representar a los orbitales moleculares, influye de gran manera en el tiempo de cómputo ($t_{comp} \sim M_{base}^4$), por lo que es de fundamental importancia mantener el número de funciones que conforman la base lo más pequeño posible. Al número más pequeño posible de funciones se le llama conjunto base mínimo; éste sólo utiliza el número de funciones necesarias para contener a todos los electrones de los átomos. Por ejemplo, para los átomos de hidrógeno y helio sólo se requiere una función tipo s , para el primer renglón periódico se utilizan dos funciones s ($1s$ y $2s$) y un conjunto de funciones p ($2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$), etc. La primera mejoría a este tipo de bases es la duplicación de todas las funciones de la base, dando lugar a una base de tipo doble Z o DZ (el término Z proviene del hecho de que se use la letra griega ζ para denotar el exponente de los STO). De esta forma, una base DZ utiliza 2 funciones s ($1s$ y $1s'$) para representar al hidrógeno y al helio, 4 funciones s ($1s$, $1s'$, $2s$ y $2s'$) y 2 conjuntos de funciones p ($2p$ y $2p'$) para representar a los elementos del primer renglón periódico, etc. El siguiente paso en mejorar la precisión es triplicar el conjunto base mínimo obteniendo el tipo de base triple Z o TZ. Es muy común que, en los programas de cálculos moleculares se implemente una variación de la base en la cual sólo se triplican las funciones que representan a los electrones de valencia y no los internos, ya que los electrones más internos contribuyen poco a las interacciones entre átomos. Para resolver una serie de efectos relacionados, entre otras cosas, con la direccionalidad de los enlaces suelen aumentarse algún número de funciones con un momento angular l mayor; a estas funciones se les llama funciones de polarización, P. Así, por ejemplo, una base DZP que representa a una base doble Z más una función de polarización, utilizará dos funciones s más una función p para representar al átomo de hidrógeno.

En particular, en todos los cálculos presentados en este trabajo, hemos utilizado una base tipo TZ2P con las siguientes características: los electrones cercanos al núcleo se representan con una base tipo doble Z, los de valencia con una triple Z y se tienen, de manera adicional, dos funciones de polarización. La elección de esta base se hizo buscando un equilibrio entre tratar de tener la base más completa posible y a su vez no elevar demasiado el tiempo de cómputo.

2.3.3. La Aproximación de Frozen Core

El papel que juega un electrón atómico en la actividad química del átomo depende completamente de su posición relativa al núcleo. Cuando diferentes átomos se juntan para formar un sólido o una molécula, los electrones internos se mantienen cercanos al núcleo en un pozo de potencial profundo y, en la mayoría de las circunstancias, no alteran su estado. Se encuentran tan localizados que no distinguen si están en un átomo aislado o en un sólido y sólo oscilan rápidamente alrededor del núcleo debido a la interacción con el potencial Coulombiano nuclear. Por otro lado, los electrones de valencia se encuentran alejados del núcleo y muy por arriba del potencial nuclear, por lo que son muy independientes y activos; son ellos los que forman enlaces, se ionizan, conducen electricidad en

metales, determinan la estructura de bandas, etc.

Tomando en cuenta las consideraciones mencionadas, se propone la aproximación de Frozen Core. En ella, los orbitales moleculares internos se restringen a estar doblemente ocupados en todas las configuraciones. Así, por ejemplo, el frozen core de los elementos desde el litio hasta el neón es el orbital $1s$. En este trabajo estudiamos sistemas de oro y consideramos el frozen core hasta el orbital $4f$; es decir, restringimos todos los orbitales hasta el $4f$ a estar doblemente ocupados, dejando sólo 19 electrones de valencia por átomo.

2.4. Aproximaciones Relativistas

2.4.1. Ecuación de Dirac

La ecuación de Schrödinger, que es la ecuación principal con la que hemos trabajado hasta el momento, modela muy bien a sistemas en los cuales los efectos relativistas no son determinantes; para modelar sistemas en los que estos efectos modifican considerablemente el comportamiento del sistema, se utiliza la ecuación de Dirac. Esta ecuación surgió como resultado de un intento por encontrar una ecuación de onda covariante relativista, que tuviera la misma forma que la ecuación de Schrödinger $i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$. Tomando en cuenta algunas consideraciones [29], se propuso que la ecuación deseada debía de tener la siguiente estructura:

$$(\hat{\beta}m_0c^2 + c(\hat{\alpha}_1p_1 + \hat{\alpha}_2p_2 + \hat{\alpha}_3p_3))\psi(x, t) = i\hbar\frac{\partial\psi(x, t)}{\partial t}. \quad (2.29)$$

Los coeficientes α_i no pueden ser simples números pues, de ser así, la ecuación resultaría invariante con respecto a simples rotaciones, por lo que se sospechó que debían de ser matrices. Al ser así, el coeficiente β también debe de ser una matriz y la ecuación de onda ψ no puede ser un simple escalar sino tiene que ser un vector columna, por lo que se le suele llamar espinor de cuatro componentes, en analogía con los espinores de la teoría de espines. Adicionalmente, se pidió que esta ecuación cumpliera tres propiedades características de los sistemas relativistas:

- la relación momento-energía característica de una partícula libre relativista: $E^2 = c^2p^2 + m^2c^4$,
- la ecuación de continuidad para la densidad $\rho(x) = \sum_i \psi_i^*(x)\psi_i(x)$ y
- la covarianza de Lorentz.

Se puede demostrar que, para que se cumplan estas tres condiciones, la mínima dimensión posible de las matrices $\hat{\alpha}$ y $\hat{\beta}$ es $N=4$. Una representación explícita posible está dada por:

$$\hat{\alpha}_i = \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_i \\ \hat{\sigma}_i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\beta} = \begin{pmatrix} \mathbb{1} & 0 \\ 0 & -\mathbb{1} \end{pmatrix}, \quad (2.30)$$

en donde σ_i representa a las matrices de Pauli de 2x2 y $\mathbb{1}$ a la matriz unitaria de 2x2.

Para el desarrollo que queremos hacer sólo necesitamos conocer los estados estacionarios del sistema, los cuales tienen la forma general

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})e^{-(i/\hbar)\epsilon t}. \quad (2.31)$$

Si sustituimos esta expresión en la ecuación 2.29, obtenemos una ecuación de eigenvalores, cuyas eigenfunciones son los estados estacionarios de la ecuación de Dirac :

$$\epsilon\psi(\mathbf{r}) = (c\hat{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \hat{\mathbf{p}} + m_0c^2\hat{\boldsymbol{\beta}})\psi(\mathbf{r}). \quad (2.32)$$

A continuación, reescribimos esta ecuación de una forma que resultará útil más adelante. Para esto, separamos los espinores de cuatro componentes en dos espinores de dos componentes ϕ y χ , los cuales se acostumbra llamar la componente grande y la componente pequeña respectivamente:

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix}. \quad (2.33)$$

Utilizando esta última representación y las formas explícitas de las matrices $\hat{\boldsymbol{\alpha}}$ y $\hat{\boldsymbol{\beta}}$, dadas por la ecuación 2.30, podemos reescribir la ecuación 2.32 como:

$$c \begin{pmatrix} 0 & \hat{\boldsymbol{\sigma}} \\ \hat{\boldsymbol{\sigma}} & 0 \end{pmatrix} \cdot \hat{\mathbf{p}} \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} + m_0c^2 \begin{pmatrix} \mathbb{1} & 0 \\ 0 & -\mathbb{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix}. \quad (2.34)$$

2.4.2. Aproximación Relativista de Orden Cero (ZORA)

En esta sección desarrollaremos una aproximación a la energía de un sistema de N electrones relativistas, descritos por la ecuación estacionaria de Dirac, ec. 2.32; dicha aproximación se conoce como la aproximación relativista de orden cero o ZORA. Para esto, retomaremos el esquema de Kohn y Sham, estudiado en la sección 2.2, y lo aplicaremos al caso de partículas relativistas.

Hasta ahora, hemos desarrollado la ecuación de Dirac; un modelo que describe una partícula libre relativista, es decir, una partícula en ausencia de campos externos. Ahora, necesitamos construir una expresión para una partícula relativista sujeta a un potencial externo V . Para hacer esto, escribimos el hamiltoniano de la partícula libre y le agregamos, de manera explícita, la interacción con el potencial externo:

$$H_D = c\hat{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \hat{\mathbf{p}} + m_0c^2\hat{\boldsymbol{\beta}} + V. \quad (2.35)$$

Haciendo las transformaciones correspondientes, para escalar las componentes relativistas con las no relativistas, tenemos que la ecuación estacionaria de Dirac, para una partícula en un campo electrostático, se escribe como:

$$H_D \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V & c\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}} \\ c\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}} & -2c^2 + V \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix}, \quad (2.36)$$

de donde obtenemos la forma del hamiltoniano de Dirac, H_D , para una partícula relativista en un potencial escalar externo V .

Para obtener la energía total de un sistema de N partículas relativistas, seguiremos el esquema de Kohn y Sham dentro de la teoría de DFT, pero considerando en este caso la energía relativista. Utilizando la ecuación 2.36 para escribir la energía cinética del sistema no interactuante escribimos la energía total del sistema, sin considerar la interacción entre núcleos y en completa analogía con la ecuación 2.18, como

$$E_{TOT}^{Dirac} = \sum_i^N \int (\phi_i^\dagger c \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}} \chi_i + \chi_i^\dagger c \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}} \phi_i - 2c^2 \chi_i^\dagger \chi_i) + \int V_N \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int \frac{\rho_i(\mathbf{r}_1) \rho_j(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.37)$$

con $\rho_i = \phi_i^\dagger \phi_i + \chi_i^\dagger \chi_i$ y $\rho = \sum_i \rho_i$. El primer término de la ecuación 2.37 representa la energía cinética de los electrones relativistas del sistema no interactuante en el esquema de Kohn y Sham mencionado en la sección 2.2. El resto de los términos son equivalentes a los del caso no relativista. De la misma forma que en el caso no relativista, podemos aplicar el principio variacional para encontrar los orbitales del sistema no interactuante que minimicen la energía. Al hacer esto se obtiene que los espinores de los electrones no interactuantes deben satisfacer las siguientes ecuaciones:

$$V \phi_i + c \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}} \chi_i = E_i \phi_i \\ (V - 2c^2) \chi_i + c \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}} \phi_i = E_i \chi_i, \quad (2.38)$$

en donde

$$V(\mathbf{r}_1) = V_N(\mathbf{r}_1) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r}_1)}. \quad (2.39)$$

Ahora, utilizando la ecuación para la energía de un electrón relativista en un campo electrostático (ec. 2.34) y la ecuación que determina la forma del potencial efectivo en el esquema de Kohn y Sham relativista (ec. 2.39), podemos reescribir la energía total del sistema de N electrones interactuantes, ecuación 2.37, como:

$$E_{TOT} = \sum_i^N E_i - \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int \frac{\rho_i(\mathbf{r}_1) \rho_j(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] - \sum_i^N \int \rho_i(\mathbf{r}_1) \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho_i(\mathbf{r}_1)}. \quad (2.40)$$

Lo que tenemos hasta ahora es una formulación de cuatro componentes; dos componentes de ϕ y dos componentes de χ . Lo que haremos a continuación será cambiar esta formulación, por una formulación de dos componentes, desacoplando las componentes

grande y pequeña mediante una transformación de Foldy-Wuothuysen. Ellos propusieron utilizar una matriz unitaria U , ver referencia [30], de manera que:

$$U \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Phi \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.41)$$

Si U tiene la siguiente forma:

$$U = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{1+X^\dagger X}} & \frac{X^\dagger}{\sqrt{1+X^\dagger X}} \\ \frac{-X}{\sqrt{1+XX^\dagger}} & \frac{1}{\sqrt{1+XX^\dagger}} \end{pmatrix}, \quad (2.42)$$

podemos transformar el hamiltoniano de Dirac, a un hamiltoniano $H = UH_DU^{-1}$. Al hacer esto obtenemos un hamiltoniano transformado, del cual, la parte superior izquierda se conoce como el hamiltoniano de Foldy-Wuothuysen, H^{FW} , y tiene la siguiente forma:

$$H^{FW} = \frac{1}{\sqrt{1+X^\dagger X}} (c\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}}X + X^\dagger c\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}} - 2c^2 X^\dagger X + V + X^\dagger V X) \frac{1}{\sqrt{1+X^\dagger X}}. \quad (2.43)$$

Ahora, podemos expresar la función de onda de Dirac, en términos de la función de onda de Foldy-Wouthuysen:

$$\begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} = U^{-1} \begin{pmatrix} \Phi^{FW} \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{1+X^\dagger X}} \Phi^{FW} \\ X \frac{1}{\sqrt{1+X^\dagger X}} \Phi^{FW} \end{pmatrix} \quad (2.44)$$

Resulta que las energías de un electrón E_i de la ecuación 2.38, son iguales a las obtenidas del hamiltoniano de Foldy-Wouthuysen [31],

$$\frac{1}{\sqrt{1+X^\dagger X}} (c\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}}X + X^\dagger c\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}} - 2c^2 X^\dagger X + V + X^\dagger V X) \frac{1}{\sqrt{1+X^\dagger X}} \Phi_i^{FW} = E_i \Phi_i^{FW}. \quad (2.45)$$

Por lo que la energía total también la podemos escribir como:

$$\begin{aligned} E_{TOT}^{FW} &= \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r}_1 (\Phi_i^{FW})^\dagger \frac{1}{\sqrt{1+X^\dagger X}} (c\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}}X + X^\dagger c\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}} - 2c^2 X^\dagger X \\ &\quad + V + X^\dagger V X) \frac{1}{\sqrt{1+X^\dagger X}} \Phi_i^{FW} - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &\quad + E_{XC}[\rho] - \int \rho(\mathbf{r}_1) \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r}_1)} d\mathbf{r}_1, \end{aligned} \quad (2.46)$$

en donde ahora la densidad ρ está dada por:

$$\rho = \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{1}{\sqrt{1+X^\dagger X}} \Phi_i^{FW} \right)^\dagger \left[\left(\frac{1}{\sqrt{1+X^\dagger X}} \Phi_i^{FW} \right) + \left[\left(X \frac{1}{\sqrt{1+X^\dagger X}} \Phi_i^{FW} \right)^\dagger \left[\left(X \frac{1}{\sqrt{1+X^\dagger X}} \Phi_i^{FW} \right) \right] \right] \right]. \quad (2.47)$$

Ahora, busquemos una aproximación para X ; la forma que debe de tener la obtenemos a partir de la ecuación 2.41 escribiendo explícitamente la matriz U y desarrollando:

$$\begin{aligned}\Phi &= \frac{1}{\sqrt{1+X^\dagger X}}\phi + \frac{1}{\sqrt{1+X^\dagger X}}X^\dagger\chi \\ 0 &= -\frac{1}{\sqrt{1+X^\dagger X}}X\phi + \frac{1}{\sqrt{1+X^\dagger X}}\chi.\end{aligned}\quad (2.48)$$

Vemos que la segunda ecuación se satisface si $X\phi = \chi$. De la ecuación 2.38 obtenemos esta relación:

$$\chi = \frac{1}{2c^2 + E - V}c\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}\phi = X\phi. \quad (2.49)$$

Ahora expandimos X en potencias de $E/(2c^2 - V)$ podemos aproximar X a orden cero, como $X \approx (2c^2 - V)^{-1}c\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}$ y si adicionalmente introducimos otras dos aproximaciones:

$$\begin{aligned}\frac{1}{\sqrt{1+X^\dagger X}}\Phi_i &\approx \frac{1}{\sqrt{1+\langle\Phi_i|X^\dagger X|\Phi_i\rangle}}\Phi_i \\ (X\Phi_i)^\dagger(X\Phi_i) &\approx \langle\Phi_i|X^\dagger X|\Phi_i\rangle\Phi_i^\dagger\Phi_i.\end{aligned}\quad (2.50)$$

podemos escribir la densidad como:

$$\rho = \sum_{i=1}^N \Phi_i^\dagger\Phi_i \quad (2.51)$$

Finalmente, aplicando todas estas aproximaciones a la energía de los sistemas de un electrón tenemos que a orden cero la energía estará dada por:

$$\frac{\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}\frac{c^2}{2c^2-V}\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}} + V}{1 + \langle\Phi_i|\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}\frac{c^2}{(2c^2-V)^2}\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}|\Phi_i\rangle}\Phi_i = E_i^{ZORA_{sc}}\Phi_i \quad (2.52)$$

Utilizando esta ecuación para las energías de los electrones individuales, en el esquema de Kohn y Sham, podemos escribir la energía total del sistema como:

$$\begin{aligned}E_{TOT}^{ZORA_{sc}} &= \sum_{i=1}^N E_i^{ZORA_{sc}} - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &+ E_{XC}[\rho] - \int \rho(\mathbf{r}_1) \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r}_1)} d\mathbf{r}_1.\end{aligned}\quad (2.53)$$

2.4.3. Aproximación Espín-Órbita

En la sección anterior llegamos a la aproximación de la energía conocida como ZORA escalada, a continuación veremos que esta expresión se puede separar en dos componentes: una que corresponde a la contribución del acoplamiento espín-órbita y otra que no

contiene estos efectos y que se conoce como aproximación escalar.

Como vimos en la sección anterior, el hamiltoniano de la energía para un electrón relativista en un potencial electrostático en la aproximación de ZORA escalada está dado, de acuerdo con la ecuación 2.54, por:

$$\hat{H}^{ZORA_{sc}} = \frac{\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}} \frac{c^2}{2c^2 - V} \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}} + V}{1 + \langle \Phi_i | \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}} \frac{c^2}{(2c^2 - V)^2} \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}} | \Phi_i \rangle} \quad (2.54)$$

Este hamiltoniano lo podemos reescribir de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} H^{ZORA_{sc}} &= \left[\frac{1}{1 + \langle \Phi_i | \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}} \frac{c^2}{(2c^2 - V)^2} \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}} | \Phi_i \rangle} \right] \left(V + \hat{\mathbf{p}} \frac{c^2}{2c^2 - V} \hat{\mathbf{p}} \right) + \left(\frac{c^2}{(2c^2 - V)^2} \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot (\nabla V \times \hat{\mathbf{p}}) \right) \\ &= H_{SR}^{ZORA_{sc}} + H_{SO}^{ZORA_{sc}}. \end{aligned} \quad (2.55)$$

En esta última expresión podemos observar que el operador espín-órbita, en su forma regularizada, ya está presente en la aproximación de orden cero y además podemos observar claramente la diferencia entre la aproximación escalar y la aproximación espín-órbita.

Capítulo 3

Resultados

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para los cúmulos de Au_7 – Au_{13} , Au_{19} , Au_{20} y Au_{55} . Estos resultados fueron obtenidos utilizando la teoría de la funcional de la densidad (DFT), implementada en el programa de cómputo Amsterdam Density Functional (ADF 2013.01). La manera de presentar los resultados está enfocada en comparar las diferencias que surgen al utilizar la aproximación relativista que involucra el acoplamiento espín-órbita con la llamada aproximación escalar, que no involucra efectos de espín-órbita y que actualmente representa el nivel de teoría predominante en la mayoría de los trabajos publicados en el área. Las propiedades que se comparan son: la geometría de la estructura más estable, la brecha HOMO-LUMO, potencial de ionización, afinidad electrónica, el espectro vibracional y la actividad en el infrarrojo. Además, para uno de los isómeros del Au_{55} , presentamos una comparación de los resultados obtenidos en este trabajo contra los obtenidos en otros trabajos teóricos, en los que se manejan diferentes aproximaciones.

3.1. Metodología

Antes de presentar los resultados obtenidos, mencionaremos la metodología que se siguió en este trabajo para calcular cada una de las propiedades de los cúmulos de oro estudiados.

Primero, se obtuvieron estructuras iniciales mediante dos métodos distintos, utilizando uno u otro dependiendo del tamaño.¹ Las estructuras iniciales de los cúmulos aniónicos, neutros y catiónicos de Au_7 a Au_{13} , fueron propuestas a partir de consideraciones geométricas, constuyendo geometrías con diferentes grados de simetría para un número de átomos determinado; se consideraron seis estructuras iniciales de cada uno de estos cúmulos. Las dos estructuras iniciales de Au_{20} y las cuatro de Au_{55} fueron obtenidas mediante algoritmos genéticos. El único cúmulo estudiado de Au_{19} se obtuvo a partir del cúmulo más estable de Au_{20} , quitando un átomo.

¹La generación de estructuras iniciales no fue parte de este trabajo, sino fueron proporcionadas por la Dra. Eva Fernández y por el Dr. Ignacio Garzón.

Posteriormente, las estructuras iniciales se optimizaron en el programa ADF. La optimización de la geometría en ADF se lleva a cabo utilizando un método quasi-Newton con la fórmula BFGS para actualizar la matriz Hessiana [34]. Se fijó la convergencia del SCF en 10^{-6} Hartree, para la optimización se fijó una tolerancia en el gradiente de 10^{-5} Hartree/Å y de 10^{-6} Hartree para la energía.

Finalmente, las geometrías optimizadas se utilizaron para calcular los espectros vibracionales en algunos casos. Las frecuencias se calculan variando ligeramente la geometría de equilibrio y utilizando los gradientes y las constantes de la fuerza en la aproximación armónica para determinar las frecuencias.

Todos los cálculos fueron hechos utilizando la funcional PBE, descrita en el capítulo anterior. Se utilizó una base triple Z con dos funciones extra de polarización, TZ2P, considerando 19 electrones de valencia, congelando los electrones de las capas más internas, utilizando la aproximación de Frozen Core.

Para construir las gráficas de la densidad de estados vibracionales (VDOS) se centró una función gaussiana en cada una de las frecuencias de vibración, con un ancho de 1.5. Después, se sumaron las gaussianas asociadas con cada una de las frecuencias de vibración y finalmente se normalizó la función completa al número de modos de vibración, 3N-6. Para los espectros de la actividad en el infrarrojo el procedimiento fue similar, con la diferencia de que la amplitud de cada gaussiana se moduló con la intensidad de absorción característica de cada frecuencia.

3.2. Estructuras de Mínima Energía

3.2.1. Cúmulos Pequeños $Au_7 - Au_{13}$

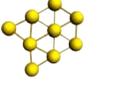
En la tabla 3.1 se muestran las estructuras optimizadas de los dos isómeros más estables y su diferencia de energía de enlace, de los cúmulos aniónicos de $Au_7^- - Au_{13}^-$. Las tablas 3.2 y 3.3 son equivalentes a la tabla 3.1, para cúmulos neutros y catiónicos respectivamente. Podemos observar en la tabla 3.1 que las estructuras de mínima energía coinciden en las dos aproximaciones para todos los isómeros, a excepción del Au_{13}^- ; la aproximación escalar establece que el cúmulo más estable de Au_{13}^- es una estructura plana con simetría cercana al grupo C_s ; la aproximación espín-órbita predice una estructura tridimensional con simetría cercana al grupo C_{2v} . Podemos comparar los resultados obtenidos en este trabajo con los reportados por Furche *et al* [11], en el que reportan, combinando técnicas experimentales de movilidad de iones y cálculos con DFT, las estructuras más estables de cúmulos aniónicos de oro. Las estructuras más estables de los cúmulos de Au_7^- a Au_{12}^- , reportadas en dicho trabajo, coinciden con las que hemos obtenido en nuestro trabajo.

Tabla 3.1: Isómeros más estables de los cúmulos aniónicos $Au_7^- - Au_{13}^-$. Debajo de cada isómero, se muestra la diferencia de energía, en eV, con el isómero más estable. S.R. y S.O. denotan las aproximaciones relativistas, escalar y espín-órbita, respectivamente.

	SR		SO	
	I	II	I	II
Au_7^-	 0.0	 0.566	 0.0	 0.455
Au_8^-	 0.0	 0.181	 0.0	 0.059
Au_9^-	 0.0	 0.661	 0.0	 0.206
Au_{10}^-	 0.0	 0.137	 0.0	 0.276
Au_{11}^-	 0.0	 0.267	 0.0	 0.104
Au_{12}^-	 0.0	 0.467	 0.0	 0.303
Au_{13}^-	 0.0	 0.020	 0.0	 0.157

Respecto al cúmulo de Au_{13}^- encuentran resultados un tanto contradictorios; con los cálculos de DFT determinan una estructura plana como el mínimo global de la energía (la misma estructura plana que hemos encontrado con la aproximación escalar), por otro lado, la sección transversal obtenida de sus resultados experimentales no coincide con la sección transversal de la estructura plana, sino con una estructura tridimensional como la que hemos predicho con la aproximación espín-órbita y que aparece como el segundo mínimo de la aproximación escalar.

Tabla 3.2: Isómeros más estables de los cúmulos neutros $Au_7 - Au_{13}$. Debajo de cada isómero, se muestra la diferencia de energía, en eV, con el isómero más estable. S.R. y S.O. denotan las aproximaciones relativistas, escalar y espín-órbita, respectivamente.

	SR		SO	
	I	II	I	II
Au_7	 0.0	 0.275	 0.0	 0.063
Au_8	 0.0	 0.302	 0.0	 0.209
Au_9	 0.0	 0.099	 0.0	 0.064
Au_{10}	 0.0	 0.432	 0.0	 0.268
Au_{11}	 0.0	 0.053	 0.0	 0.042
Au_{12}	 0.0	 0.300	 0.0	 0.062
Au_{13}	 0.0	 0.176	 0.0	 0.083

En este caso podemos concluir que la aproximación espín-órbita predice el mínimo global correcto, en comparación con la aproximación escalar. Cabe mencionar que los resultados teóricos reportados por Fernández *et al* [16], en los que utilizan la aproximación escalar introducida mediante el pseudopotencial, predicen el mínimo correcto. Respecto a los segundos mínimos de la energía, podemos observar que se obtienen geometrías diferentes para los cúmulos de 7 y de 11 átomos en las dos aproximaciones, sin embargo, no contamos con resultados experimentales para elucidar cuál es el segundo isómero más estable en estos casos. Finalmente, remarcamos que la transición de estructuras planas

a estructuras tridimensionales ocurre en el cúmulo de 13 átomos para la aproximación espín-órbita, y en algún cúmulo de mayor tamaño, que no aparece en los cúmulos que hemos estudiado, para la aproximación escalar.

Respecto a los cúmulos neutros, podemos observar en la tabla 3.2 que las geometrías de los mínimos coinciden para todos los tamaños, excepto para el cúmulo de Au_{13} . De la misma manera que en los cúmulos aniónicos, la aproximación escalar predice una geometría plana para el cúmulo de Au_{13} neutro, cercano al grupo de simetría C_s . La aproximación espín-órbita predice una estructura tridimensional cercana al grupo de simetría C_{2v} . Tenemos entonces que la transición de estructuras bidimensionales a estructuras tridimensionales para cúmulos neutros ocurre en el cúmulo de Au_{13} en la aproximación espín-órbita, mientras que todos los mínimos de los cúmulos desde 7 hasta 13 átomos son planos en la aproximación escalar. Desafortunadamente no contamos con resultados experimentales que nos ayuden a discernir cuál de las dos aproximaciones está prediciendo la estructura correcta. Por otro lado, los trabajos teóricos son un tanto contradictorios en este punto, por ejemplo; Fernández *et al* predicen, utilizando la aproximación escalar vía el pseudopotencial, estructuras planas hasta 11 átomos para cúmulos neutros; Xiao *et al* predicen, utilizando la aproximación espín-órbita vía el pseudopotencial, estructuras planas hasta el cúmulo de 14 átomos; Hakkinen *et al* propusieron utilizando la aproximación escalar vía el pseudopotencial, estructuras planas hasta 7 átomos [16, 15, 9]. Con tantos resultados contradictorios es difícil determinar con certeza la transición de estructuras planas a tridimensionales en cúmulos neutros. Sin embargo, tenemos cierta confianza en los resultados obtenidos con la aproximación espín-órbita pues, todas las geometrías de los cúmulos aniónicos y catiónicos que hemos obtenido con esta aproximación se muestran consistentes con los resultados experimentales disponibles.

Para los cúmulos catiónicos, hemos encontrado que el cúmulo de Au_7^+ ya posee estructura tridimensional, lo que contrasta con lo reportado por Fernández *et al* [16], quienes reportan la transición de estructuras planas a tridimensionales en el cúmulo de Au_8^+ . De acuerdo con nuestros resultados, la estructura más estable del Au_7^+ tiene simetría D_{3d} ; es una especie de hexágono que se deforma en tres dimensiones, en el cual los átomos oscilan respecto a un plano, con ángulos diedros de -24.2° en la aproximación S.R. y de -27.6° en la S.O., como se muestra en la figura 3.1, en donde se muestra una vista lateral del cúmulo. Este resultado coincide con lo obtenido por Soto *et al* [35], quienes asocian la ruptura de la simetría hexagonal al efecto pseudo Jahn-Teller.

Tabla 3.3: Isómeros más estables de los cúmulos catiónicos $Au_7^+ - Au_{13}^+$. Debajo de cada isómero, se muestra la diferencia de energía, en eV, con el isómero más estable. S.R. y S.O. denotan las aproximaciones relativistas, escalar y espín-órbita, respectivamente.

	SR		SO	
	I	II	I	II
Au_7^+	 0.0	 0.171	 0.0	 0.068
Au_8^+	 0.0	 0.049	 0.0	 0.050
Au_9^+	 0.0	 0.354	 0.0	 339
Au_{10}^+	 0.0	 0.159	 0.0	 0.216
Au_{11}^+	 0.0	 0.575	 0.0	 0.606
Au_{12}^+	 0.0	 0.141	 0.0	 0.057
Au_{13}^+	 0.0	 0.068	 0.0	 0.081

Respecto al resto de los isómeros, las dos aproximaciones relativistas, coinciden en predecir los mismos mínimos de la energía, excepto para los cúmulos de 8 y 12 átomos. Para intentar elucidar qué aproximación está prediciendo el isómero más estable correcto, podemos comparar los resultados que hemos obtenido con los resultados teórico-experimentales reportados por Gilb *et al* [12]. Respecto al Au_8^+ , concluyen que el mínimo más bajo de la energía debe de tener estructura tridimensional, lo que inmediatamente nos decanta por el isómero predicho por la aproximación espín-órbita. Respecto al Au_{12}^+ , los experimentos predicen nuevamente una estructura tridimensional, lo que nos hace sospechar,

nuevamente, que la estructura predicha por la aproximación espín-órbita es la correcta. Los isómeros de 7, 9, 10, 11 y 13 átomos coinciden en las dos aproximaciones y con los experimentos mencionados. Finalmente, remarcamos que hemos encontrado, de acuerdo con en las dos aproximaciones relativistas, que la transición de estructuras bidimensionales a tridimensionales para cúmulos catiónicos ocurre en el cúmulo de 7 átomos o en alguno más pequeño, que no es parte de los sistemas estudiados en este trabajo.

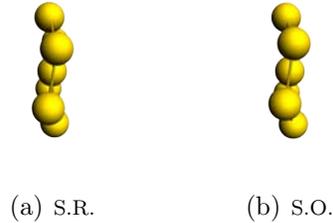


Figura 3.1: Vista lateral del cúmulo de Au_7^+ que permite apreciar su carácter tridimensional. Se comparan las dos aproximaciones relativistas.

3.2.2. Au_{19} y Au_{20}

A continuación se muestran las estructuras optimizadas de los isómeros estudiados de Au_{19} y de Au_{20} . Del cúmulo de Au_{19} solamente se estudió un isómero, obtenido a partir de quitarle un átomo a la estructura de mínima energía del Au_{20} , que ya ha sido muy estudiada.

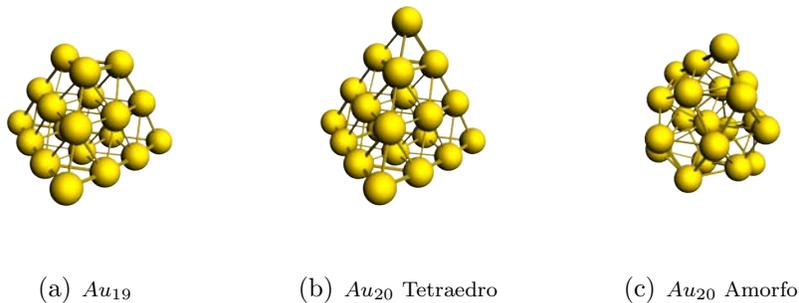


Figura 3.2: Estructuras optimizadas de los isómeros de Au_{19} y de Au_{20} .

Del cúmulo de Au_{20} se estudiaron dos isómeros; un tetraedro de simetría T_d y un isómero amorfo que, según cálculos de algoritmos genéticos, es el isómero de más baja energía. La figura 3.2 muestra las geometrías optimizadas de dichos isómeros. En la tabla 3.4 se muestran, en cada una de las aproximaciones, las energías de enlace de cada isómero de Au_{20} y la diferencia de energía entre ellos.

Podemos observar que la estructura tetraédrica es la estructura más estable de estos dos cúmulos, lo cual coincide con una serie de resultados [14, 17, 18], que reportan al

Tabla 3.4: Energías de enlace, en eV, de los isómeros de Au_{20} más estables. Se comparan dos aproximaciones relativistas. Las energías en azul indican el isómero de menor energía.

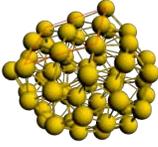
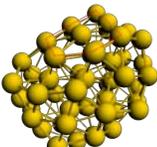
	Tetraedro	Amorfo	ΔE
S.R.	-50.3263	-49.1368	1.1895
S.O.	-112.5533	-111.5629	0.9904

tetraedro como la estructura más estable del cúmulo de Au_{20} . La finalidad de estudiar el cúmulo de Au_{19} radica en comparar el espectro en el infrarrojo calculado con el reportado por Gruene *et al* [17], lo cual se hace en la sección 3.4.2 .

3.2.3. Au_{55}

En el caso del Au_{55} se estudiaron cuatro isómeros diferentes: un icosaedro con simetría I_h , un cuboctaedro con simetría O_h y dos amorfos. De acuerdo con un estudio hecho por medio de algoritmos genéticos, estos isómeros son mínimos de la superficie de energía potencial. Las estructuras optimizadas y la diferencia de energía con el isómero más estable se muestran en la figura 3.5; el icosaedro se deformó ligeramente y perdió la simetría, el cuboctaedro no convergió, mientras que los amorfos mantuvieron sus principales características estructurales; el amorfo I es una especie de icosaedro deformado, el cual contiene una sección en la que se pueden identificar 9 átomos prácticamente en un mismo plano, mientras que la sección equivalente en el isómero II es de 8 átomos coplanares.

Tabla 3.5: Isómeros optimizados de Au_{55} y diferencia de energía con el isómero más estable.

Iso.	I	II	III
			
Au_{55}			
S.R.	0.0	0.355	0.752
S.O.	0.0	0.342	0.6799

De la tabla 3.5 concluimos que, de acuerdo con las dos aproximaciones relativistas manejadas en este trabajo, el isómero I es el isómero más estable de los isómeros estudiados del cúmulo de Au_{55} . Este resultado sigue confirmando una propuesta respecto al isómero más estable del cúmulo de Au_{55} , el cual fue propuesto en 1998 a partir de un cálculo realizado con algoritmos genéticos [8] y posteriormente corroborado con métodos de primeros principios en la aproximación S.R. [28].

3.3. Propiedades Electrónicas

3.3.1. Brecha HOMO-LUMO

Se llama brecha HOMO-LUMO a la diferencia de energía entre el orbital ocupado de mayor energía (HOMO) y el orbital desocupado de menor energía (LUMO). Esta brecha es importante, pues es responsable de muchas de las propiedades químicas y espectroscópicas de los cúmulos [36]. En la tabla 3.6 se presentan las brechas HOMO-LUMO para los cúmulos de menor energía de los cúmulos aniones, neutros y cationes. Por razones asociadas con la manera de considerar la polarización de los espines en los cálculos hechos con la aproximación espín órbita, sólo presentamos los resultados de los cúmulos que contienen un número par de electrones.

Tabla 3.6: Brecha HOMO-LUMO de los isómeros de más baja energía con un número par de electrones, comparando las aproximaciones relativistas S.R. contra S.O.; las energías se muestran en eV.

	S.R.	S.O.	S.R. - S.O.
Au_7^-	1.200	1.173	0.027
Au_9^-	0.933	0.909	0.024
Au_{11}^-	1.020	0.940	0.080
Au_{13}^-	1.519	1.381	0.138
Au_8	1.423	1.281	0.112
Au_{10}	1.299	1.192	0.107
Au_{12}	0.987	0.911	0.076
Au_{20}	1.771	1.463	0.308
Au_7^+	1.859	1.571	0.288
Au_9^+	1.666	1.542	0.124
Au_{11}^+	0.898	0.836	0.061
Au_{13}^+	1.453	1.332	0.121

En la tabla 3.6 podemos observar una tendencia generalizada; la brecha HOMO-LUMO presenta una tendencia a disminuir cuando consideramos el acoplamiento espín-órbita en los cálculos. Esto era de esperarse, pues el acoplamiento espín-órbita rompe degeneraciones de los niveles energéticos, lo que acerca inevitablemente a los orbitales HOMO y LUMO. Se espera que esta disminución en la brecha tenga un efecto sobre las propiedades químicas y espectroscópicas de las moléculas [36]; acerca de esto último haremos un comentario en la siguiente sección.

3.3.2. Potencial de Ionización y Afinidad Electrónica

Otro par de propiedades electrónicas interesantes, que tienen comparación directa con los experimentos, son la afinidad electrónica y el potencial de ionización. La afinidad electrónica se define como la energía liberada cuando un electrón se adhiere a un cúmulo neutro en fase gaseosa, la podemos estimar tomando la diferencia de energía entre el

isómero neutro y el isómero anión más estables: $AE(Au_n) = E(Au_n) - E(Au_n^-)$. El potencial de ionización se define como la mínima energía necesaria para liberar un electrón de un cúmulo neutro en fase gaseosa, de una manera análoga lo podemos estimar mediante: $PI(Au_n) = E(Au_n^+) - E(Au_n)$. En la tabla 3.7 se comparan las afinidades electrónicas y los potenciales de ionización calculados con las dos aproximaciones relativistas, así como los valores reportados experimentalmente [37], de los cúmulos de $Au_7 - Au_{13}$.

Tabla 3.7: Afinidad electrónica y potencial de ionización calculados con la aproximación escalar, calculados con la aproximación espín-órbita y valores reportados experimentalmente [37], unidades en eV.

	A.E.			P.I.		
	S.R.	S.O.	Exp.	S.R.	S.O.	Exp.
Au_7	3.217	3.207	3.38	6.800	6.797	7.80
Au_8	2.750	2.769	2.79	7.463	7.370	8.65
Au_9	3.543	3.585	3.78	6.360	6.181	7.15
Au_{10}	2.951	3.040	2.98	7.221	7.049	8.20
Au_{11}	3.557	3.594	3.71	6.181	6.118	7.28
Au_{12}	3.104	3.139	3.07	7.204	7.087	8.15
Au_{13}	3.694	3.772	3.93	6.298	6.131	7.70

Podemos observar en la tabla 3.7 que los valores de la afinidad electrónica, en las dos aproximaciones, predicen de buena manera los resultados experimentales [12, 37]. Los resultados del potencial de ionización coinciden a grandes rasgos, en las dos aproximaciones relativistas, aunque ambos quedan alejados del resultado experimental.

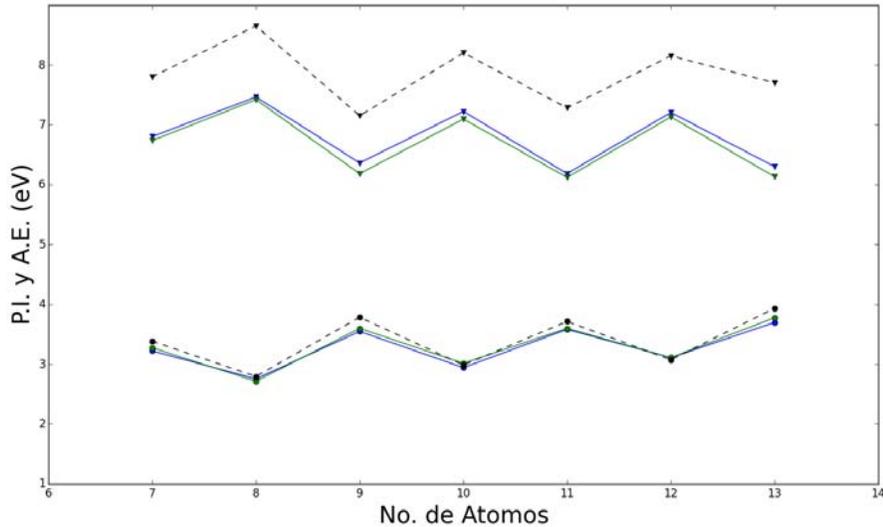


Figura 3.3: Se muestran las afinidades electrónicas (círculos) y los potenciales de ionización (triángulos) de los cúmulos de $Au_7 - Au_{13}$ calculados con la aproximación escalar (azul), la aproximación espín-órbita (verde) y los resultados experimentales (negra punteada).

Como podemos ver en la figura 3.3, tanto la afinidad electrónica como el potencial de ionización, siguen la tendencia oscilante que se presenta en función del tamaño del cúmulo. Para finalizar, remarcamos que la afinidad electrónica (adiabática) y el potencial de ionización (adiabático) no presentan diferencias considerables en las dos aproximaciones estudiadas, con el nivel de teoría empleado en los cálculos. De acuerdo con la discusión hecha por Furche *et al* [11], las desviaciones presentadas entre las dos aproximaciones no influyen de manera considerable en la comparación de la teoría con los experimentos.

3.4. Propiedades Vibracionales

En esta sección presentamos resultados asociados con las vibraciones de los diferentes sistemas. Dividimos los resultados en dos secciones; en la primera, presentamos la densidad de estados vibracionales (VDOS) de algunas de las estructuras optimizadas más estables, comparando la aproximación S.R. contra la S.O., además comparamos el espectro vibracional del cúmulo de Au_{55} calculado en este trabajo, con el reportado en otros trabajos en los que se utilizan diferentes niveles de teoría [38]; en la segunda sección, presentamos la actividad en el infrarrojo de algunos sistemas que son de interés porque han sido estudiados experimentalmente, lo que nos permite comparar y corroborar nuestros resultados, con la finalidad de justificar la utilización del método teórico en otros sistemas.

3.4.1. VDOS

Para el análisis de la densidad de estados vibracionales, VDOS, hemos escogido a los cúmulos, cuyas configuraciones más estables, coinciden estructuralmente en las dos aproximaciones. Adicionalmente, hemos añadido un par de casos en los que el isómero más estable en la aproximación espín-órbita coincide con el segundo isómero más estable de la aproximación escalar. En la sección 3.1 se describió el procedimiento que se siguió para construir las gráficas de la densidad de estados vibracionales de cada sistema.

En las imágenes 3.4, 3.5 y 3.6 se muestran las densidades de estados vibracionales (VDOS) y la degeneración en las frecuencias, de las geometrías más estables de los cúmulos aniónicos, neutros y catiónicos respectivamente. En estas imágenes aparecen graficadas en rojo la aproximación S.R. y en azul la S.O..

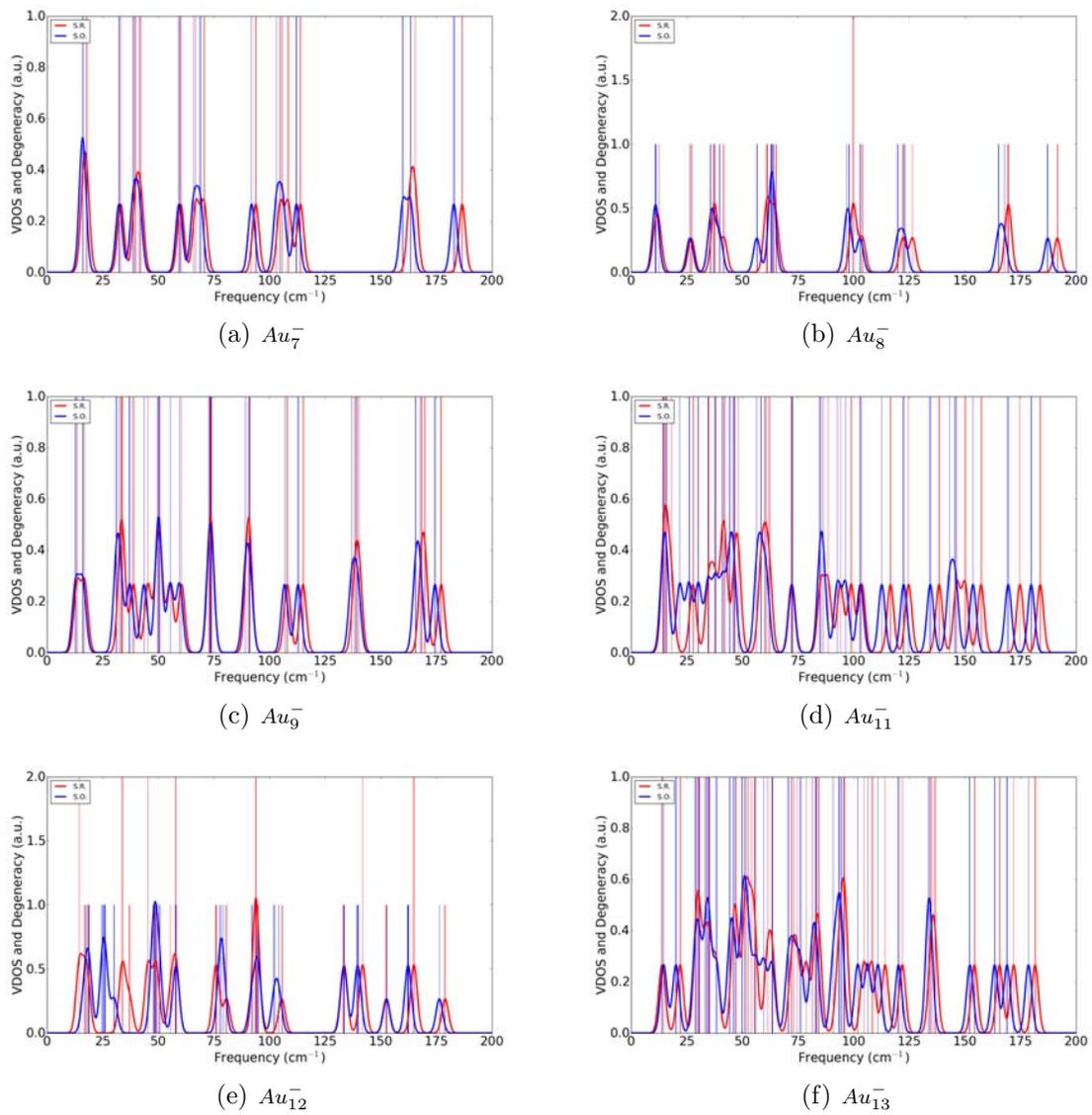


Figura 3.4: VDOS y degeneración de estados de los isómeros aniónicos más estables, se comparan las aproximaciones S.R. y S.O..

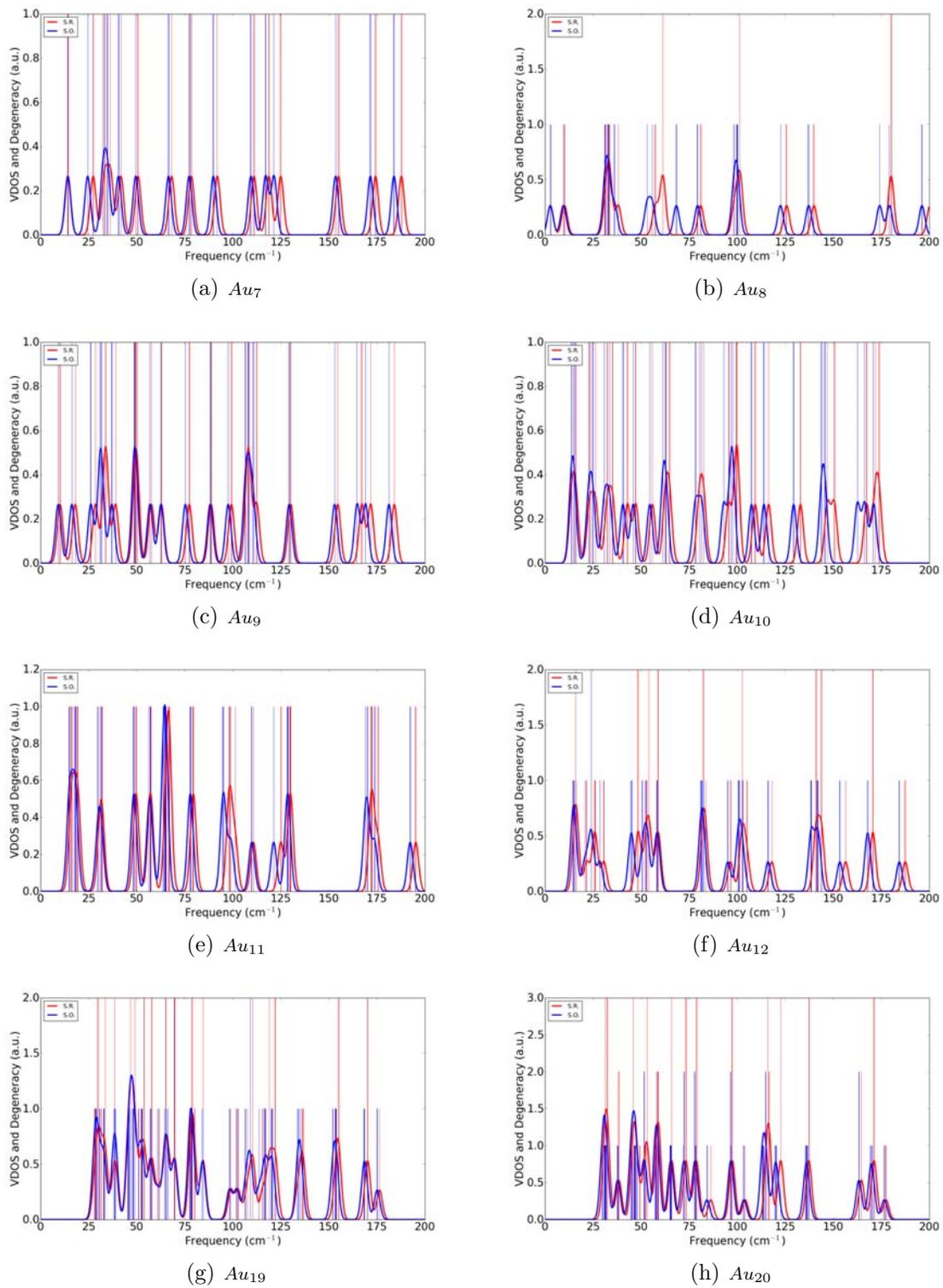


Figura 3.5: VDOS y degeneración de estados de los isómeros neutros más estables, se comparan las aproximaciones S.R. y S.O..

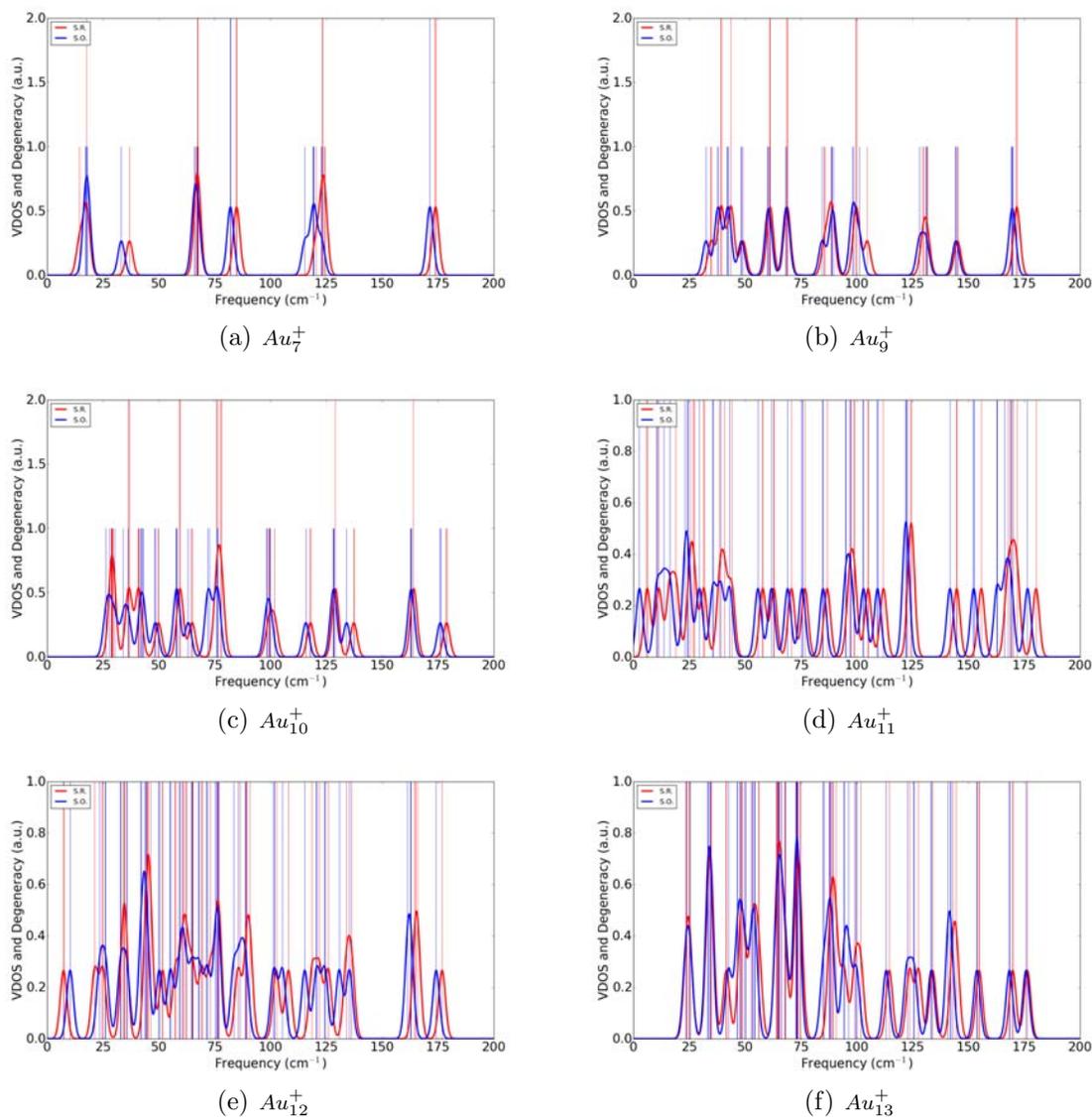


Figura 3.6: VDOS y degeneración de estados de los isómeros catiónicos más estables, se comparan las aproximaciones S.R. y S.O..

Una primera observación evidente es que los perfiles de las funciones que describen al VDOS se conservan muy similares en las dos aproximaciones. Si se observa con más cuidado se puede ver que, en prácticamente todos los casos, las frecuencias en la aproximación espín-órbita se corren ligeramente hacia frecuencias más bajas, en comparación con la aproximación escalar. Sin embargo, hay cuatro casos especiales; en el Au_7^+ , Au_{12}^- , Au_{13}^- y Au_{55} , el gap acústico, que es como se le conoce a la frecuencia de vibración más baja del espectro, es mayor en la aproximación espín-órbita. Incluso, en el Au_{55} , no es sólo la frecuencia más baja, sino las dos frecuencias más bajas y un grupo de diez frecuencias altas presentan este mismo comportamiento. Es interesante que, los casos en los que se invierte el comportamiento generalizado de la comparación de las frecuencias, ocurran

sólo en el gap acústico y no en otro lugar del espectro; las frecuencias bajas, en particular el gap acústico, son de suma importancia en el cálculo de propiedades termodinámicas a bajas temperaturas.

Finalmente, en la figura 3.7, mostramos una comparación de la VDOS del icosaedro de Au_{55} calculado con la aproximación S.R y S.O., contra la VDOS del icosaedro calculada en otros trabajos; dos de ellos, implementados en los programas de cómputo SIESTA 3.0 y GAUSSIAN 0.9, también están basados en DFT, y el otro está basado en el modelo de Gupta. Podemos observar que el perfil de la función es, a grandes rasgos, el mismo. Además, en todos los casos, se observa después del grueso de las frecuencias, una brecha vacía, y después un grupo de doce frecuencias altas. Animando los modos correspondientes a estas frecuencias se observó que corresponden a diferentes modos de vibración del átomo central. A pesar de las diferencias que existen en cada caso, se logran identificar aspectos generales que definen la VDOS del icosaedro de Au_{55} .

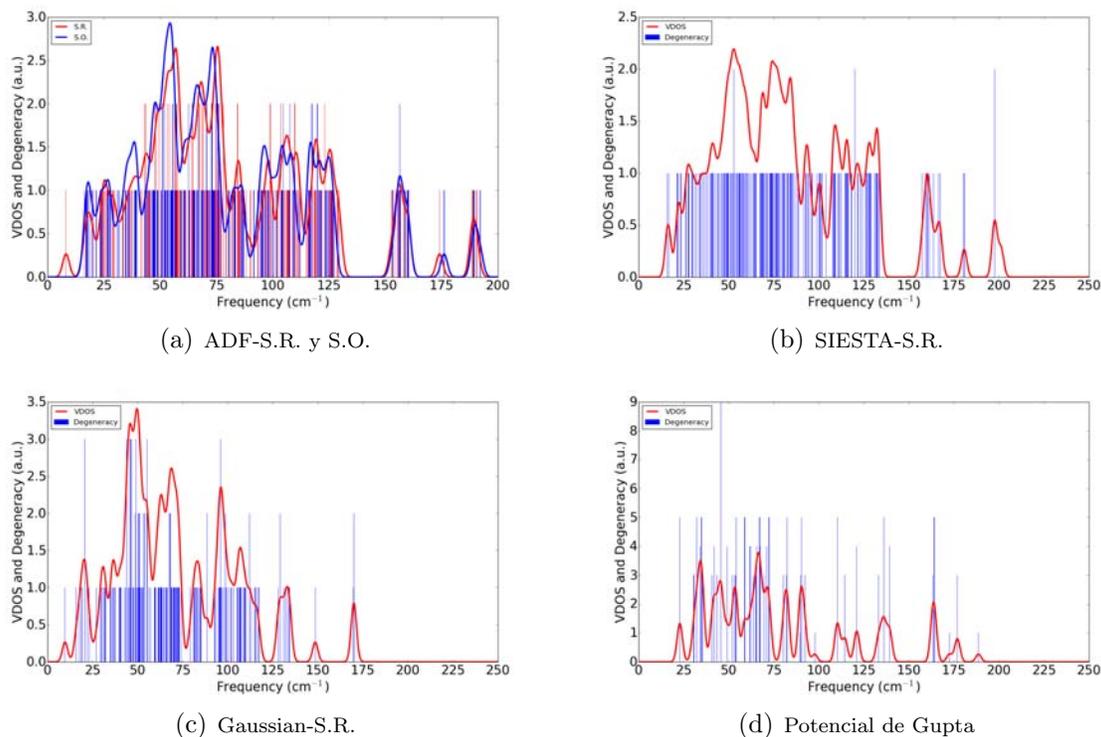


Figura 3.7: Comparación del VDOS del icosaedro de Au_{55} , comparando cuatro cálculos hechos con diferentes programas y con diferentes aproximaciones relativistas.

3.4.2. Infrarrojo

En esta sección, con el fin de comparar los resultados de los cálculos de las frecuencias obtenidos en este trabajo utilizando las dos aproximaciones relativistas, presentamos el espectro infrarrojo de tres sistemas que han sido estudiados experimentalmente por Fielicke

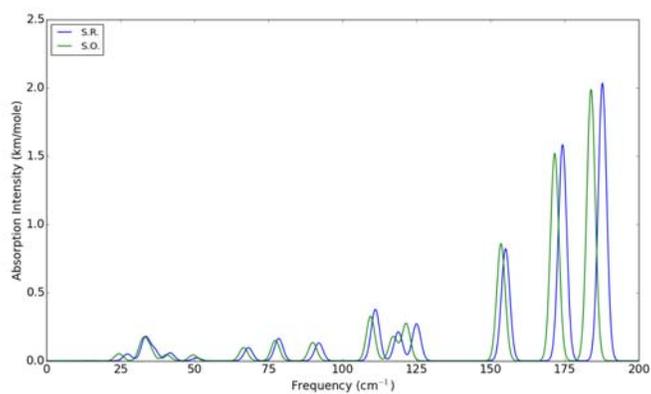
et al [17]. Presentamos, en la figura 3.8, el espectro en el infrarrojo de los dos isómeros más estables de Au_7 y en la figura 3.10 el espectro de los isómero más estable de Au_{19} y de Au_{20} .

En el 2008 Fielicke *et al* publicaron un artículo [17] en el que concluyen mediante estudios teóricos y experimentales que, sin ambigüedad alguna, se puede asignar una estructura plana, una piramidal sin una punta y una piramidal a los isómeros neutros más estables de Au_7 , Au_{19} y de Au_{20} respectivamente. En dicho trabajo utilizan una técnica conocida como espectroscopía vibracional, en conjunto con cálculos de DFT para estudiar dichos sistemas; en la figura 1.3 se muestra el espectro en el infrarrojo que obtuvieron para estos cúmulos. Comparando nuestros resultados con los de Fielicke *et al*, podemos observar que las dos aproximaciones reproducen correctamente el perfil del espectro infrarrojo del isómero más estable del Au_7 neutro. Sin embargo, debemos señalar algunas diferencias importantes. La primera, es la diferencia en la intensidad de absorción de cada frecuencia; el experimento arrojó que el pico de mayor intensidad es el pico central del grupo conformado por tres picos en las frecuencias altas, mientras que en este trabajo hemos obtenido que el pico más intenso es el de la derecha de este mismo grupo, ver figura 3.8a. Fielicke *et al* atribuyen este comportamiento a dos cosas: la primera es que el experimento fue llevado a cabo uniendo un átomo de kriptón al cúmulo de oro, lo que repercute solamente en bajar la intensidad del pico de la derecha, la segunda razón es la posible presencia del segundo isómero más estable en el experimento. De ser así, el espectro en el infrarrojo del segundo isómero más estable debería tener el perfil que muestra la aproximación S.O. en la figura 3.8b y no el mostrado por la aproximación S.R..

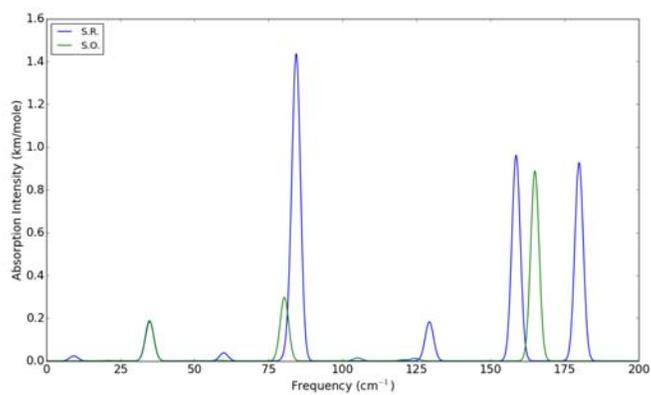
Si se estudian con más cuidado las geometrías del segundo isómero más estable, se puede observar una diferencia en la geometría, como se mencionó en la sección anterior. Es una diferencia sutil, pero importante, ya que cambia el grado de simetría del isómero. Esta diferencia se muestra en la figura 3.9. Otra observación importante que podemos hacer, a partir de la imagen 3.8, es que la teoría, en cualquiera de las aproximaciones relativistas, corre el espectro de frecuencias hacia el rojo, en comparación con el experimento.

Los espectros en el infrarrojo que hemos calculado, de Au_{19} y de Au_{20} , son similares en las dos aproximaciones y coinciden en gran medida con el reportado experimentalmente por Fielicke *et al*. Sin embargo, hay que mencionar que, en ambos sistemas, ocurre el mismo fenómeno que en el caso del espectro del Au_7 ; un ligero corrimiento hacia el rojo de las frecuencias, en comparación con el experimento.

El espectro en el infrarrojo de la mayoría de los sistemas que hemos estudiado en este trabajo no se han reportado experimentalmente, por lo que no podemos comparar nuestros resultados. Para finalizar esta sección, exponemos en la figura 3.11 el espectro en el infrarrojo del cúmulo quiral de Au_{55} , para futuras referencias de cúmulos de tamaño mediano.



(a) Estructura de mínima energía.



(b) Estructura del segundo mínimo.

Figura 3.8: Espectro infrarrojo de los dos isómeros más estables del cúmulo neutro de Au_7 comparando la aproximación S.O. con la S.R..

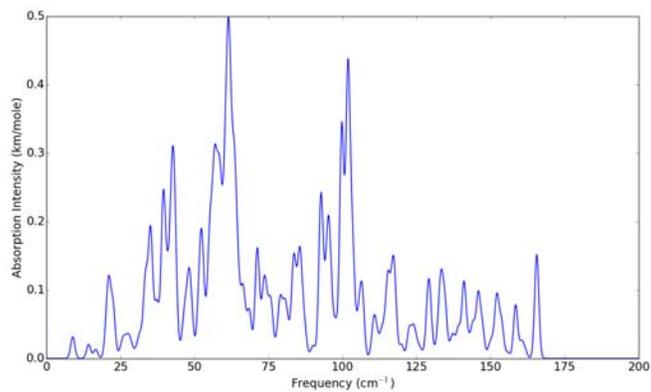


Figura 3.11: Espectro activo en el infrarrojo del isómero de más baja energía de Au_{55} en la aproximación escalar.

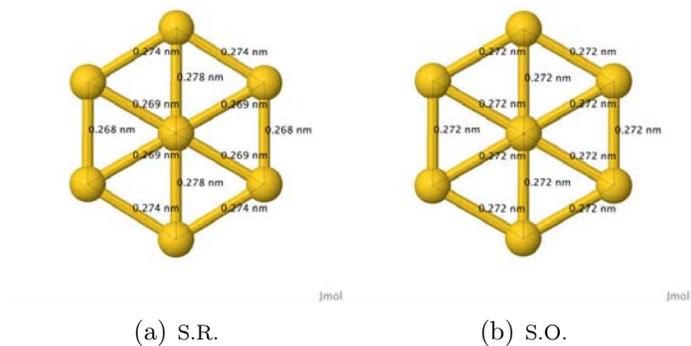
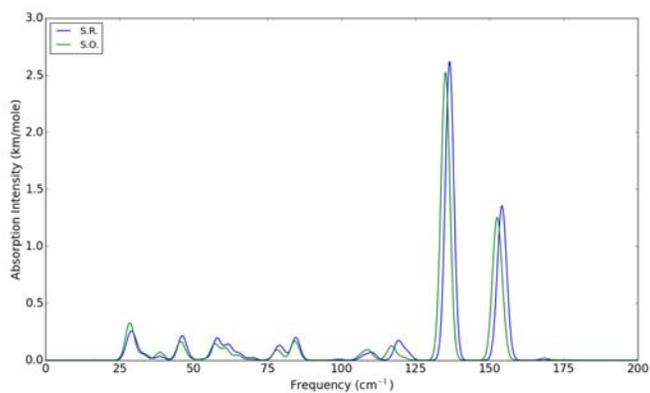
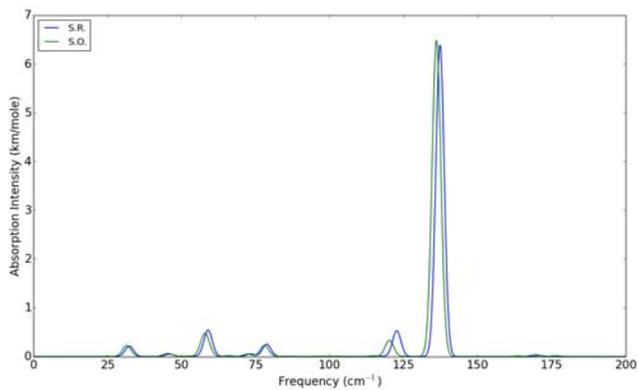


Figura 3.9: El isómero III del Au_7 converge a geometrías distintas dependiendo de la aproximación utilizada. La geometría optimizada con la aproximación espín-órbita es hexagonal, mientras la optimizada con la aproximación escalar se acorta en la dirección correspondiente a uno de los lados del hexágono.



(a) Au_{19}



(b) Au_{20}

Figura 3.10: Espectro activo en el infrarrojo de los isómeros más estables de Au_{19} y de Au_{20} .

Capítulo 4

Conclusiones

Después de estudiar la geometría de las estructuras más estables, las diferencias de energía entre isómeros, la brecha HOMO-LUMO, la afinidad electrónica, el potencial de ionización, el espectro vibracional y el espectro activo en el infrarrojo, en dos aproximaciones relativistas; ZORA escalar y ZORA espín-órbita, de diversos cúmulos de oro, podemos concluir lo siguiente:

- Es común que las dos aproximaciones relativistas converjan al mismo mínimo global, sin embargo, hay casos en los que las geometrías de mínima energía son distintas cualitativamente en cada caso; no se encontró ninguna condición para determinar cuándo es confiable la aproximación escalar y cuándo es pertinente considerar los efectos del acoplamiento espín-órbita. Sin embargo, debemos mencionar que en los casos en los que hubieron discrepancias estructurales en las dos aproximaciones y existían resultados experimentales para una comparación, la estructura predicha por la aproximación espín-órbita siempre estuvo de acuerdo con los resultados experimentales.
- Encontramos una disminución generalizada en el cálculo de la brecha HOMO-LUMO con la aproximación espín-órbita, en comparación con la calculada con la aproximación escalar.
- La afinidad electrónica no presenta diferencias considerables al ser calculada con las diferentes aproximaciones relativistas; ambos resultados se muestran en muy buena concordancia con la afinidad electrónica vertical reportada experimentalmente. El potencial de ionización calculado con la aproximación espín-órbita resultó ligeramente más bajo que el calculado con la aproximación escalar, en todos los casos, aunque la magnitud de esta diferencia no es relevante para la comparación experimental.
- Respecto a las propiedades vibracionales, encontramos que las dos aproximaciones predicen, a grandes rasgos, la misma densidad de estados vibracionales. Sin embargo, la aproximación espín-órbita tiende a correr ligeramente todas las frecuencias del espectro hacia frecuencias más bajas. Aunque debemos mencionar que encontramos pocas excepciones, todas ellas asociadas al gap acústico, que en algunos casos se

desplaza hacia valores más altos, en comparación con la aproximación escalar. La intensidad de absorción de las frecuencias activas en el infrarrojo no presentan cambios considerables en las dos aproximaciones y se encontraron en buena concordancia con el experimento.

- Cuando la optimización de la geometría converge, en las dos aproximaciones relativistas, a una geometría equivalente, las diferencias en el cálculo de propiedades electrónicas como la brecha HOMO-LUMO, la afinidad electrónica y el potencial de ionización no presentan cambios considerables en las dos aproximaciones, de la misma manera que no hay cambios considerables en la densidad de estados vibracionales y el espectro activo en el infrarrojo.

Apéndice A

Función de Onda de N Electrones No-Interactuantes

En este apéndice estudiaremos el problema de N electrones no interactuantes, con el fin de obtener la forma general de la función de onda de un sistema de este tipo.

Si despreciamos la repulsión electrónica entonces el hamiltoniano, que describe a los N electrones, tiene la siguiente forma:

$$\hat{H} = \sum_i^N \hat{h}(i), \quad (\text{A.1})$$

en donde $\hat{h}(i)$ es el operador que describe las energías cinética y potencial de un solo electrón. Incluso, $\hat{h}(i)$ puede describir un hamiltoniano efectivo que incluya, además de la energía cinética y la energía potencial asociada con los núcleos, la repulsión con los demás electrones de alguna manera promediada.

Cada operador $\hat{h}(i)$ tendrá un conjunto de eigenfunciones $\{\phi_j(i)\}$, que se pueden considerar como orbitales atómicos (con su contribución espacial y su contribución de espín), ya que cada describen los estados de un solo electrón:

$$\hat{h}(i)\phi_j(\mathbf{x}_i) = \epsilon_j\phi_j(\mathbf{x}_i). \quad (\text{A.2})$$

A continuación veremos que si $\phi_j(\mathbf{x}_i)$ representa a las diferentes eigenfunciones de $\hat{h}(i)$, entonces

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) = \phi_j(\mathbf{x}_1)\phi_k(\mathbf{x}_2)\dots\phi_l(\mathbf{x}_n) \quad (\text{A.3})$$

es eigenfunción del hamiltoniano completo \hat{H} , con eigenvalor $E = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_n$:

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) &= \sum_i^N \hat{h}(i)[\phi_j(\mathbf{x}_1)\phi_k(\mathbf{x}_2)\dots\phi_l(\mathbf{x}_N)] = \prod_{j,m \neq i} \phi_j(\mathbf{x}_m) \sum_i^N \hat{h}(i)\phi_k(\mathbf{x}_i) \\ &= \prod_{j \neq i} \phi_j(\mathbf{x}_j) \sum_i^N \epsilon_i \phi_i(\mathbf{x}_i) = \sum_i^N \epsilon_i [\phi_1(\mathbf{x}_1)\phi_2(\mathbf{x}_2)\dots\phi_n(\mathbf{x}_N)] \\ &= E\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n).\end{aligned}\tag{A.4}$$

que demuestra lo que queríamos probar.

Ahora bien, la función de onda, por el principio de exclusión de Pauli, debe de ser antisimétrica, es decir, debe cumplirse que al intercambiar electrones, la función de onda cambia de signo:

$$\Psi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = -\Psi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N)\tag{A.5}$$

Las funciones de onda que acabamos de proponer no satisfacen esta propiedad. Sin embargo, podemos obtener funciones antisimetrizadas de la siguiente manera. Primero, consideramos el caso de dos electrones con las funciones de onda que acabamos de obtener, supongamos que el electrón 1 ocupa el orbital χ_i y el electrón el orbital χ_j , de manera que:

$$\Psi_{1,2}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2)\tag{A.6}$$

Sin embargo, si ponemos invertimos los electrones de orbital:

$$\Psi_{2,1}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_i(\mathbf{x}_2)\chi_j(\mathbf{x}_1).\tag{A.7}$$

Observamos que estas funciones no cumplen la antisimetría, sin embargo, si tomamos la combinación lineal apropiada de estos dos productos:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = 2^{-1/2}[\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) - \chi_i(\mathbf{x}_2)\chi_j(\mathbf{x}_1)]\tag{A.8}$$

Este tipo de función de onda, evidentemente, cumple el principio de antisimetría. Esta función antisimétrica se puede reescribir mediante un determinante:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = 2^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix}\tag{A.9}$$

La generalización inmediata de este resultado, para N electrones no interactuantes es que, su función de onda de N electrones se puede escribir de la siguiente manera:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}.\tag{A.10}$$

Apéndice B

Funcionales y la Ecuación de Euler-Lagrange

Una funcional es una relación para ir de una función a un número: digamos $F[f]$, en donde $f(x)$ es una función. En cierta forma, una funcional es una función cuya variable es una función.

La diferencial de una funcional es la parte de la diferencia $F[f+\delta f]-F[f]$ que depende linealmente de δf . Cada $\delta f(x)$ puede contribuir a esta diferencia y por lo tanto podemos escribir para δf pequeño:

$$\delta F = \int \frac{\partial F}{\partial f(x)} \delta f(x) dx, \quad (\text{B.1})$$

en donde la cantidad $\partial F/\partial f(x)$ representa la derivada de la funcional F respecto a f en el punto x . Una forma de determinar la derivada de una funcional es expandir $F[f+\delta f]-F[f]$ en términos de δf y quedarse con el término de primer orden, cuidando que el resultado quede en la forma de la ecuación B.1.

La fórmula que presentamos a continuación cubre muchos casos que son de interés. Supongamos que tenemos una funcional que podemos escribir como:

$$F[\rho] = \int f(x, \rho, \rho^{(1)}, \rho^{(2)}, \dots, \rho^{(n)}) dx, \quad (\text{B.2})$$

donde $\rho^{(n)}(x) = d^n \rho(x)/dx^n$ y ρ se hace cero en la frontera de x . Entonces se tiene que la derivada de la funcional está dada por:

$$\frac{\partial F}{\partial \rho(x)} = \frac{\partial f}{\partial \rho} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial f}{\partial \rho^{(1)}} \right) + \frac{d^2}{dx^2} \left(\frac{\partial f}{\partial \rho^{(2)}} \right) - \dots + (-1)^n \frac{d^n}{dx^n} \left(\frac{\partial f}{\partial \rho^{(n)}} \right). \quad (\text{B.3})$$

Una vez que tenemos una expresión para calcular la derivada de una funcional podemos escribir la condición para encontrar el mínimo de una funcional $F[\rho]$ sobre todas las funciones ρ ; de la misma manera que en el cálculo elemental, la condición necesaria es:

$$\delta F = \int \frac{\partial F}{\partial f(x)} \delta f(x) dx = 0, \quad (\text{B.4})$$

o lo que es equivalente

$$\frac{\partial F}{\partial f(x)} = 0. \tag{B.5}$$

La ecuación B.5 se conoce como la ecuación de Euler-Lagrange y determina la condición necesaria para la existencia de un extremo. Ahora supongamos que queremos minimizar $F[f]$, sujeta a la condición $G[f] = 0$. La forma conveniente de resolver este problema es utilizando el Método de los Multiplicadores de Lagrange: Resolver la ecuación de Euler-Lagrange para la funcional auxiliar $\Omega = F[f] - \lambda G[f]$, es decir:

$$\frac{\partial \Omega}{\partial f(x)} = \frac{\partial F}{\partial f(x)} - \lambda \frac{\partial G}{\partial f(x)} = 0 \tag{B.6}$$

sin considerar la restricción $G[f] = 0$. La solución de esta última ecuación contiene el parámetro (multiplicador) λ , el cual debe ser determinado imponiendo la condición $G[f] = 0$ a la solución.

Bibliografía

- [1] Haruta, M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catal. Today* **1997**, 36, 153-166.
- [2] Landman, A.; Yoon, B.; Zhang, C.; Heiz, U.; Arenz, M. Factors in gold nanocatalysis: oxidation of CO in the non-scalable size regime. *Topics in Catalysis* **2007**, 44, 145-158.
- [3] Xia, Y.; Li, W.; Copley, C. M.; Chen, J.; Xia, X.; Zhang, Q.; Yang, M.; Cho, E. C.; Brown, P. K. Gold Nanocages: From Synthesis to Theranostic Applications. *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44, 914-924.
- [4] Wang, Y.; Liu, Y.; Luehmann, H.; Xia, X.; Brown, P.; Jarreau, C.; Welch, M.; Xia, Y. Evaluating the Pharmacokinetics and *In Vivo* Cancer Targeting Capability of Au Nanocages by Positron Emission Tomography Imaging. *ACS Nano* **2012**, 6, 5880-5888.
- [5] Hurst, S. J.; Lytton-Jean, A. K. R.; Mirkin, C. A. Maximizing DNA Loading on a Range of Gold Nanoparticle Sizes. *Anal. Chem.* **2006**, 78, 8313-8318.
- [6] Homberger, M.; Simon, U. On the application potential of gold nanoparticles in nanoelectronics and biomedicine. *Phil. Trans. R. Soc. A* **2010**, 368, 1405-1453.
- [7] Baletto, F.; Ferrando, R. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. *Rev. Modern Phys.* **2005**, 77, 371-423.
- [8] Michaelian, K.; Rendón, N.; Garzón, I. L. Structure and energetics of Ni, Ag, and Au nanoclusters. *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 2000-2010.
- [9] Häkkinen, H.; Landman, U. Gold clusters (Au_N , $2 \leq N \leq 10$) and their anions. *Phys. Rev. B* **2000**, 62, R2287-R2290.
- [10] Grönbeck, H.; Andreoni, W. Gold and platinum microclusters and their anions: comparison of structural and electronic properties. *Chem. Phys.* **2000**, 226, 1-14.
- [11] Furche, F.; Ahlrichs, R.; Weis, P.; Jacob, C.; Gilb, S.; Bierweiler, T.; Kappes, M. M. The structures of small gold cluster anions as determined by a combination of ion mobility measurements and density functional calculations. *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 6982-6990.

- [12] Gilb, S.; Weis, P.; Furche, F.; Ahlrichs, R.; Kappes, M.M. Structures of small gold cluster cations (Au_n^+ , $n < 14$): Ion mobility measurements versus density functional calculations. *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 4094-4101.
- [13] Häkkinen, H.; Yoon, B.; Landman, U.; Li, X.; Zhai, H.; Wang, L. On the Electronic and Atomic Structures of Small Au_N^- ($N = 4 - 14$) Clusters: A Photoelectron Spectroscopy and Density-Functional Study. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 6168-6175.
- [14] Li, J.; Li, X.; Zhai, H.; Wang, L. Au_{20} : A Tetrahedral Cluster. *Science* **2003**, 299, 864-867.
- [15] Xiao, L.; Wang, L. From planar to three-dimensional structural transition in gold clusters and the spin-orbit coupling effect. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 392, 452-455.
- [16] Fernández, E. M.; Soler, J. M.; Garzón, I. L.; Balbás, L. C. Trends in the structure and bonding of noble metal clusters. *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 165403.
- [17] Gruene, P.; Rayner, D. M.; Redlich, B.; van der Meer, A. F. G.; Lyon, J. T.; Meijer, G.; Fielicke, A. Structures of Neutral Au_7 , Au_{19} , and Au_{20} Clusters in the Gas Phase. *Science* **2008**, 321, 674-676.
- [18] Molina, B.; Soto, J. R.; Calles, A. DFT normal modes of vibration of the Au_{20} cluster. *Rev. Mex. Fís.* **2008**, 54, 314-318.
- [19] Wang, Z. W.; Palmer, R. E. Experimental Evidence for Fluctuating, Chiral-Type Au_{55} Clusters by Direct Atomic Imaging. *Nano Lett.* **2012**, 12, 5510-5514.
- [20] Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864-B871.
- [21] Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133-A1138.
- [22] Pitzer, K. S. Relativistic Effects on Chemical Properties. *Acc. Chem Res.* **1979**, 12, 271-276.
- [23] Schwerdtfeger, P.; Dolg, M.; Schwarz, W. H. E.; Bowmaker, G. A.; Boyd, P. D. W. Relativistic effects in gold chemistry. I. Diatomic gold compounds. *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 1762-1774.
- [24] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865-3868.
- [25] Santizo, I. E.; Hidalgo, F.; Pérez, L. A.; Noguez, C.; Garzón, I. L. Intrinsic Chirality in Bare Gold Nanoclusters: The Au_{34}^- Case. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 17533-17539.
- [26] Jensen F. *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd ed.; Wiley: England, 2007.

- [27] Hidalgo, F.; Sánchez-Castillo, A; Garzón, I.L.; Noguez, C. First-principles calculations of circular dichroism of ligand-protected gold nanoparticles. *Eur. Phys. J. D*, **2009**, 52, 179-182.
- [28] López-Lozano, X.; Pérez, L. A.; Garzón, I. L. Enantiospecific Adsorption of Chiral Molecules on Chiral Gold Clusters. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97, 233401.
- [29] Greiner, W. *Relativistic quantum mechanics: wave equations*, 3rd ed.; Springer-Verlag: Germany, 2000.
- [30] Foldy, L. L.; Wouthuysen, S. A. On the Dirac Theory of Spin 1/2 Particles and Its Non-Relativistic Limit. *Phys. Rev.* **1950**, 78, 29-36.
- [31] van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, G. J. Relativistic regular twocomponent Hamiltonians. *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 4597-4610.
- [32] van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, G. J. Relativistic total energy using regular approximations. *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 9783-9792.
- [33] van Lenthe, E.; Snijders, G. J.; Baerends, E. J. The zeroorder regular approximation for relativistic effects: The effect of spin-orbit coupling in closed shell molecules. *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 6505-6516.
- [34] Fan, L.; Ziegler, T. Optimization of molecular structures by self-consistent and non-local density-functional theory. *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 7401-7408.
- [35] Soto, J. R.; Molina, B.; Castro, J. J. Nonadiabatic structure instability of planar hexagonal gold cluster cation Au₇ and its spectral signature. *RSC Adv.* **2014**, 4, 8157-8164.
- [36] Atkins, P.; de Paula, J. *Physical Chemistry*, 8th ed.; Oxford University Press: Oxford, U.K., 2006.
- [37] Wang, J.; Wang, G.; Zhao, J. Density functional study of Au_n (n=2-20) clusters: lowest-energy structures and electronic properties. *arXiv*, **2002**.
- [38] Saucedo, H. E.; Mongin, D.; Maioli, P.; Crut, A.; Pellarin, M.; Del Fatti, N.; Vallée, F.; Garzón, I. L. Vibrational Properties of Metal Nanoparticles: Atomistic Simulation and Comparison with Time-Resolved Investigation. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 25147-25156.
- [39] Saucedo, H. E.; Pelayo, J. J.; Salazar, F.; Pérez, L. A.; Garzón, I. L. Vibrational Spectrum, Caloric Curve, Low-Temperature Heat Capacity, and Debye Temperature of Sodium Clusters: The Na₁₃₉⁺ Case. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 11393-11398.
- [40] Shafai, G.; Alcántara Ortigoza, M.; Rahman, T. S. Vibrations of Au₁₃ and FeAu₁₂ Nanoparticles and the Limits of the Debye Temperature Concept. *J. Phys.: Condens. Matter* **2012**, 24, 104026.