



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y MAGNÉTICA  
DE AGREGADOS DE NÍQUEL Y ALUMINIO**

**TESIS**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA:**

**M. en C. OMAR LÓPEZ ESTRADA**

**TUTOR PRINCIPAL:**

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

**COMITÉ TUTOR:**

**DR. JUÁN RAUL ÁLVAREZ IDABOY  
FACULTAD DE QUÍMICA  
DRA. MARCELA REGINA BELTRÁN SÁNCHEZ  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**CIUDAD de MÉXICO**

**JUNIO 2016**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Emilio Orgaz Baqué le extiendo toda mi admiración y reconocimiento por su guía, charlas constructivas y motivaciones constantes para concluir esta tesis, así como por la inspiración que me otorgó al adentrarme en el estudio de las nanopartículas. Al Dr. Juan Raul Álvarez Idaboy por su apoyo constante durante mis estudios de doctorado. A la Dra. Marcela Beltrán Sánchez por sus observaciones y charlas gratificantes. A cada uno de los miembros del jurado por sus valiosas aportaciones y observaciones, así como el tiempo empleado en la discusión que ayudó para la versión final de la presente tesis. A mis seres queridos por su cariño y apoyo. A todos las personas que compartieron su tiempo en esta etapa de mi vida.

Al CONACyT por la beca otorgada para la realización de mis estudios de doctorado.

Esta tesis se realizó en el departamento de Física y Química Teórica, de la Facultad de Química de la UNAM.

Omar López Estrada  
Ciudad de México 2016

The principles of physics, as far as I can see,  
do not speak against the possibility of  
maneuvering things atom by atom.

Richard Feynman

Lo muy lejano sólo es muy lejano  
si no viajamos hasta allá.

Roberto López-León

---

## ÍNDICE GENERAL

---

<b>I. ANTECEDENTES</b>	<b>6</b>
1. INTRODUCCIÓN	7
1.1. Cúmulos de níquel	8
1.2. Cúmulos de aluminio	10
<b>II. MARCO TEÓRICO</b>	<b>12</b>
2. MÉTODOS DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA	13
2.1. Principio Variacional	13
2.2. Teoría del Campo Autoconsistente	14
2.3. Métodos de Correlación Electrónica	18
2.4. Teoría de Perturbaciones de muchos cuerpos	18
2.4.1. Teoría de Perturbación de Moller-Plesset	21
2.5. Métodos de Cúmulos Acoplados	23
2.6. Teoría del Funcional de la Densidad para los Átomos y Moléculas	26
2.7. Dinámica Molecular Born-Oppenheimer	29
3. METODOLOGÍA CÚMULOS DE NÍQUEL	31
4. METODOLOGÍA CÚMULOS DE ALUMINIO	33
<b>III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>35</b>
5. CÚMULOS DE NÍQUEL	36
5.1. Preliminar	36
5.2. Dímero	39
5.3. Trímero	41
5.4. Tetrámero	42
5.5. Pentámero	43
5.6. Ni <sub>6</sub>	46
5.7. Ni <sub>7</sub>	46
5.8. Ni <sub>8</sub>	49
5.9. Ni <sub>9</sub>	49
5.10. Ni <sub>10</sub>	50
5.11. Ni <sub>11</sub>	51
5.12. Ni <sub>12</sub>	51

5.13. Conclusiones	52
6. CÚMULOS DE ALUMINIO	56
6.1. Al <sub>2</sub>	56
6.2. Al <sub>3</sub>	61
6.3. Al <sub>4</sub>	65
6.4. Al <sub>6</sub>	66
6.5. Al <sub>8</sub>	73
6.6. Conclusiones	78
7. CONCLUSIONES GENERALES Y COMENTARIOS	79
IV. EPÍLOGO	81
8. EPÍLOGO	82
BIBLIOGRAFÍA	84

Parte I

**ANTECEDENTES**

---

## INTRODUCCIÓN

---

El desarrollo de la nanociencia y la nanotecnología ha ido en incremento durante las últimas dos décadas. Un ejemplo claro ha sido la atención que se le ha puesto al estudio de los cúmulos o agregados de unos pocos átomos debido a su importancia en la física, la química y la ciencia de los materiales, así como las posibles aplicaciones que pueden llegar a tener como bloques de construcción. La investigación de las estructuras electrónicas de cúmulos de metales de transición es un ejemplo de dicho incremento, principalmente a causa de su potencial tecnológico.

En lo que corresponde al presente estudio, se intenta llegar a conclusiones importantes acerca de los cúmulos de níquel y de aluminio. En particular debido al interés que existe en los cúmulos de aluminio ya anteriormente estudiados[1-4]. Estos cúmulos son un candidato interesante para servir como matrices que alojen a los cúmulos de níquel de un tamaño pequeño. Más aún, dos posibilidades son las esperadas: que se preserven los altos momentos magnéticos de los cúmulos de Ni o que se cancelen dichos momentos magnéticos.

Lo anteriormente mencionado nos da una importante razón para el cuidado especial que debe tener el estudio de las propiedades magnéticas, al poner la atención en particular a la polarización de espín, adaptándonos a las aproximaciones que nuestro estudio pueda llegar a tener, por ejemplo: dejar de lado la no colinealidad del espín para futuros estudios. De igual forma, los cálculos a temperatura cero no representan la totalidad de las observaciones experimentales. Así es como los promedios térmicos de las estructuras, que pertenecen a diferentes multiplicidades de espín, juegan un papel importante para conocer la participación de las distintas estructuras en un ensamble experimental de nano-partículas.

Finalmente surge el interés de conocer los posibles caminos que conecten diferentes estructuras estables, pertenecientes a distintos estados de espín. En algunos casos se pueden llegar a observar estructuras estables con diferencias de energía suficientemente cercanas, las cuales pueden permitir una competencia termodinámica aún a bajas temperaturas. Como parte crucial de la investigación, la naturaleza de los estados de transición que conectan distintas estructuras



estables son un punto fundamental para dar un panorama hacia futuras investigaciones.

En este trabajo se investigó la estructura electrónica y magnética de agregados de níquel hasta 12 átomos y de agregados de aluminio hasta 8 átomos. Las motivaciones principales han sido las controversias previamente reportadas descritas en las siguientes secciones, las cuales siempre dejan la puerta abierta a trabajo suplementario y a una necesidad de clasificación tanto de las propiedades estudiadas como de la fiabilidad de los métodos empleados.

### 1.1 CÚMULOS DE NÍQUEL

Las nano-partículas de níquel han sido previamente investigadas a causa de las cualidades específicas que presentan como catalizadores[5-7], además de sus propiedades magnéticas[8, 9]. No obstante los continuos esfuerzos por encontrar las características fundamentales, la determinación de las geometrías del estado fundamental de los cúmulos en general y en lo particular de níquel, es actualmente un problema difícil de resolver debido a la cantidad numerosa de isómeros que pueden existir sobre la *superficie de energía potencial* (PES).

Los agregados de níquel de tamaño pequeño ( $\text{Ni}_n, 2 \leq n \leq 12$ ), continúan siendo un tema de controversia[10-14]. Como se mencionó previamente respecto a la estructura correcta del estado base y en algunos casos a su magnetismo. Tales son los casos de los cúmulos de  $\text{Ni}_5$ , [10, 11, 15] y de  $\text{Ni}_7$ , [12, 13] por resaltar algunos ejemplos.

Es importante mencionar que para algunos cúmulos pequeños de Ni, la aparición de magnetismo no colineal se ha investigado[15]. En varios cúmulos de metales de transición de tamaño pequeño este fenómeno modifica ligeramente las energías de enlace y las geometrías. Sin embargo, el impacto sobre el magnetismo local y total es relevante en estructuras de baja simetría, en particular para metales de transición con bandas d incompletas[16-21] y en metales 4d, 5d, [15] y 4f, [22, 23]. La frustración de espín puede reducir el momento magnético global.

Investigaciones recientes con dinámica molecular Born-Oppenheimer en cúmulos pequeños de metales de transición han mostrado que estructuras pertenecientes a diferentes PES, caracterizadas por la multiplicidad de espín podrían compartir la misma ventana de energía. Esto significa que una estructura particular puede modificar su estado de espín, siempre que el mecanismo que conecte dos PES sea operativo[24]. En la síntesis en fase gaseosa, la nucleación ocurre rápidamente a temperatura finita, entonces un número considerable de estructuras posibles, distintas únicamente por diferencias en sus pequeñas energías de cohesión pueden coexistir

y eventualmente modificar sus propiedades magnéticas.

Volviendo al cúmulo de Ni<sub>5</sub> previamente mencionado, éste muestra dos posibles estructuras para el estado base. Un estado de espín quintuplete con una geometría (D<sub>3h</sub>) de bipirámide trigonal[25-32] y un estado de espín septuplete con una geometría (C<sub>4v</sub>) de pirámide cuadrada[11, 33-35]. El momento magnético promedio para la geometría C<sub>4v</sub> se ha reportado como 1.2  $\mu_B$ [11, 33-36], mientras que en la geometría D<sub>3h</sub> un momento magnético más bajo de 0.8  $\mu_B$ [25-31] se ha encontrado frecuentemente. Błonsky *et al.*[15] reportan, después de cálculos escalares relativistas, un estado de espín quintuplete en una simetría D<sub>3h</sub> y momentos magnéticos locales entre 0.71 $\mu_B$  y 0.8 $\mu_B$ . Es importante notar que Błonsky *et al.* toman en cuenta el acoplamiento espín-órbita y agregan  $\approx 0.09 \mu_B$  a cada momento magnético local. Aún con este incremento en el momento magnético, éste es insuficiente para alcanzar el valor predicho por Reuse *et al.*[37] en el cual se ha obtenido una bipirámide trigonal D<sub>3h</sub> con momento magnético total de 1.6  $\mu_B$  en un estado de espín nonete, más estable que la pirámide cuadrada por 1 eV. Por lo que se ha reportado podemos saber que Reuse *et al.*[37] han realizado los únicos cálculos de *teoría de funcionales de la densidad* (DFT) que han estimado un valor para el momento magnético, cercano al valor experimental de 1.8  $\mu_B$ [38]. Parks *et al.*[39] han propuesto la bipirámide trigonal o la pirámide cuadrada como las posibles estructuras para Ni<sub>5</sub> con base en la adsorción molecular de nitrógeno. Sin embargo, ellos no pueden asegurar cuál de éstas estructuras es la más favorable. Debido a las distintas estructuras y multiplicidades posibles, Khanna y Jena[10] han investigado a través de la espectroscopía de separación fotónica (photo detachment spectroscopy) la estructura del estado base. Ellos han reportado una pirámide cuadrada (C<sub>4v</sub>, con multiplicidad de espín M=7) como la geometría del estado base y una bipirámide trigonal distorciónada (M=5) casi degenerada únicamente por 0.02 eV encima del estado base.

Es aquí donde es necesario mencionar los posibles mecanismos que conecten dos PES pertenecientes a distintas multiplicidades de espín. En los procesos estandar de fotofísica, dos posibles mecanismos para transiciones no radiativas son comunmente considerados: *conversión interna* que involucra un mecanismo de acoplamiento vibracional y un cruzamiento inter-sistema (IC) que permite un cambio en la multiplicidad de espín a través de un mecanismo de acoplamiento de espín-órbita (SO). La probabilidad de una transición IC es proporcional a los elementos de matriz de SO que conectan las funciones de onda de n-electrones del estado inicial y el estado final que pertenecen cada una a distintas multiplicidades de espín. Este cálculo requiere una aproximación particular del hamiltoniano SO (relativista). Los elementos de matriz SO han sido previamente investigados y los códigos únicamente se encuentran disponibles para las transiciones singulete-triplete[40-43].

Por consiguiente las nano-partículas de níquel son un buen candidato para preservar los altos momentos magnéticos en cúmulos de tamaño pequeño. Lo que nos conduce a un gran panorama de trabajo donde el objetivo es hallar un sistema binario metálico que mantenga los momentos magnéticos altos. Los agregados de Ni-Al han sido previamente estudiados como potenciales sistemas que cumplan con las características mencionadas. Principalmente mediante métodos que utilizan algoritmos genéticos modelados por potenciales de varios cuerpos[44, 45] y más recientemente mediante el marco de trabajo DFT[45-47]. Todo el trabajo previamente realizado por los distintos grupos de investigación acerca de estos sistemas, nos dió una gran guía así como el impulso para desarrollar la investigación que corresponde al presente trabajo.

## 1.2 CÚMULOS DE ALUMINIO

Como ha sido mencionado, recientemente la física y la química de agregados de tamaño pequeño han sido sujeto de creciente interés, debido al comportamiento particular de las propiedades así como a sus aplicaciones potenciales en distintas áreas [48-51]. Los cúmulos de aluminio exhiben un comportamiento particularmente complejo, que ha sido sujeto de controversia durante las últimas dos décadas. En este sentido, existen muy pocos resultados experimentales centrados en las propiedades magnéticas de los cúmulos de Al. En 1986, Cox, Trevor, Whetten, Rohlfing and Kaldor publicaron resultados de experimentos de Stern-Gerlach (SG) en cúmulos pequeños de Al [52]. Es importante resaltar que es la única evidencia experimental de este tipo. Ellos concluye que los cúmulos con número de átomos pares  $Al_n$  exhiben probablemente un estado de espín triplete para  $n = 2, 6$  y  $8$ , mientras que ellos esperan un estado singulete para  $n = 10$ .

Los cúmulos con número de átomos impares son sistemas de capa abierta y por lo tanto se espera un momento magnético por lo menos en un estado de espín doblete. En ésta investigación, los autores advierten acerca de los cúmulos con  $n = 4$  y  $5$  números de átomos debido a que no obtienen una señal de SG significativa. Sin embargo, los factores de deflexión calculados apuntan a cúmulos magnéticos en ambos casos. Los autores consideran los efectos de competencia en los factores de deflexión que incluyen distintos aspectos experimentales como la resolución espacial del arreglo, un posible cambio de estado de espín en el imán y dos posibles procesos como la ionización disociativa y las contribuciones de estados excitados. Es de resaltar que los autores estiman cotas para la temperatura de los cúmulos que varían desde 25 hasta 150 K. Ellos valoran el papel de estos efectos en el factor de deflexión.

En la presente investigación, nosotros mantuvimos la posibilidad de la competencia entre distintas especies que tengan diferentes estados de espín en el haz de agregados atómicos. Las

evidencias experimentales existen solo para el dímero y el trímero de aluminio. Sin embargo para cúmulos de más átomos  $Al_n$  ( $n > 3$ ), muchas investigaciones teóricas de la estructura electrónica han sido reportadas, mostrando nuevamente ambigüedades con respecto al estado base.

Debido a que la existencia de factores de deflexión SG significativos, para los cúmulos con número de átomos pares  $Al_6$  y  $Al_8$  es aún inconsistente con los cálculos de estructura electrónica, tuvimos la motivación de investigar las propiedades de estos cúmulos por medio de los métodos habituales de la mecánica cuántica, incluyendo simulaciones de dinámica molecular. En los capítulos siguientes se describirán tanto el marco teórico como los detalles computacionales de nuestro estudio. Posteriormente se describirán y discutirán los resultados de la estructura electrónica de los cúmulos pequeños de níquel y aluminio.

Es de resaltar que este trabajo de investigación atiende dos sistemas con sus particularidades fisicoquímicas, descansando en la necesidad de una metodología refinada y correctamente validada. Esta necesidad no ha sido cubierta en el pasado y hasta donde nuestro conocimiento nos lo permite, no existe ningún trabajo que sistemáticamente abarque dicha exigencia.

Por otro lado, las hipótesis centrales para ambos sistemas son la coexistencia de estructuras magnéticas que pueden intercambiarse debido al entrecruzamiento de superficies de energía potencial mediante un mecanismo de acoplamiento de espín-órbita. Esta idea ha sido reivindicada a lo largo de éste trabajo.

Así en el capítulo 2 presentamos un resumen del marco teórico empleado, mientras que los detalles metodológicos específicos de cada sistema son comentados en los capítulos 3 y 4. En el capítulo 5 se presentan los resultados de los sistemas de níquel; en el capítulo 6 se presentan los resultados de los sistemas de aluminio y las conclusiones generales se presentan en el capítulo 7.

Parte II

MARCO TEÓRICO

---

## MÉTODOS DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

---

La ecuación de Schrödinger es una ecuación lineal diferencial parcial, que puede ser resuelta de manera exacta, únicamente en unos cuantos casos especiales, tales como los potenciales tipo átomos de hidrógeno o el potencial del oscilador armónico. Para problemas que involucren potenciales más generales o problemas de varios cuerpos, el tratamiento de la mecánica cuántica se vuelve complicado de resolver en comparación con su contraparte clásica. En este tipo de situaciones, los métodos variacionales se vuelven una de las más poderosas herramientas para encontrar eigen-valores aproximados de la energía  $E$  del sistema, asumo como las eigen-funciones  $\psi$ . Estas aproximaciones se hacen en términos de una teoría de funcionales de la densidad propuesta por Thomas, Fermi, Hohenberg y Kohn [53, 54].

### 2.1 PRINCIPIO VARIACIONAL

Estamos interesados en el problema de eigen-valores de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\mathbf{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (1)$$

donde  $\mathbf{H}$  es el operador de Hamilton,  $|\Psi\rangle$  es la función de onda, y  $E$  es la energía del sistema. Nuestro interés está en obtener soluciones aproximadas a las ecuaciones de eigen-valores debido a que estas no pueden ser resueltas exactamente.

Dado el operador  $\mathbf{H}$  existe un conjunto infinito de soluciones exactas a la ecuación de Schrödinger etiquetadas por el índice  $i$

$$\mathbf{H}|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle, \quad i = 0, 1, \dots \quad (2)$$

donde suponemos que nuestro conjunto de funciones es discreto y lo podemos ordenar de la siguiente manera

$$E_0 \leq E_1 \leq \dots \leq E_i \leq \dots$$

Debido a que el operador hamiltoniano es hermitiano, los eigen-valores  $E_i$  son reales y las correspondientes eigen-funciones son ortonormales,

$$\langle \Psi_\alpha | \Psi_\beta \rangle = \delta_{\alpha\beta}. \quad (3)$$

Una función de onda aproximada se puede expandir en las soluciones exactas debido a que forman un conjunto completo,

$$\Phi = \sum_{i=0}^{\infty} a_i \Psi_i, \quad (4)$$

entonces la energía de la función de onda aproximada es entonces calculada como,

$$W = \frac{\langle \Phi | \mathbf{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}. \quad (5)$$

Insertando la expansión (4) tenemos,

$$\begin{aligned} W &= \frac{\sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} a_i a_j \langle \Psi_i | \mathbf{H} | \Psi_j \rangle}{\sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} a_i a_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle} \\ &= \frac{\sum_{i=0}^{\infty} a_i^2 E_i}{\sum_{i=0}^{\infty} a_i^2}. \end{aligned} \quad (6)$$

El principio variacional establece que  $W \geq E_0$  o equivalentemente,  $W - E_0 \geq 0$ ,

$$W - E_0 = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} a_i^2 E_i}{\sum_{i=0}^{\infty} a_i^2} - E_0 = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} a_i^2 (E_i - E_0)}{\sum_{i=0}^{\infty} a_i^2} \geq 0, \quad (7)$$

debido a que  $a_i^2$  es siempre positivo o cero y  $E_i - E_0$  siempre es positivo o cero, esto completa la prueba.

## 2.2 TEORÍA DEL CAMPO AUTOCONSISTENTE

Dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer y centrandose en las propiedades independientes del tiempo, la estructura electrónica y la propiedades estructurales de un material dado (con  $N$  electrones) pueden en principio ser calculadas mediante la ecuación Schrödinger para los electrones

$$\mathbf{H}_e \Psi = E_e \Psi_e, \quad (8)$$

donde  $\Psi_e$  es la función de onda electrónica que depende de todos los grados de libertad, es decir las tres coordenadas de posición y una coordenada para el espín de cada uno de los electrones.

La energía total es entonces

$$E = E_e + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l=1}^M \frac{Z_k Z_l}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|}, \quad (9)$$

donde  $Z_k$  y  $\mathbf{R}_k$  es la carga y el vector de posición respectivamente del núcleo k-ésimo. Entonces el operador hamiltoniano (8) es

$$\mathbf{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (10)$$

que podemos reescribir como

$$\mathbf{H}_e = \sum_{i=1}^N \mathbf{h}_i(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \mathbf{g}_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j), \quad (11)$$

donde

$$\mathbf{h}_i(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_i|} \quad (12)$$

y

$$\mathbf{g}_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (13)$$

Para cualquiera de los sistemas más simples no es posible resolver éstas ecuaciones de manera exacta. Pero debido al principio variacional es posible obtener aproximaciones a la solución con mucha precisión cercana a la solución exacta. El principio variacional establece que

$$\frac{\langle \Phi | \mathbf{H}_e | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \geq E_e, \quad (14)$$

donde  $E_e$  es la energía del estado base. Entonces a trave las elección apropiada de las funciones de onda aproximadas  $\Phi$  se puede estimar con mucha precisión  $E_e$ . Una de las aplicaciones



más conocidas del principio variacional es que eligiendo la función de onda de N-electrones  $\Phi$  como un determinante de Slater que contiene N-funciones de electrones individuales,

$$\Phi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \dots & \phi_N(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \dots & \phi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(x_N) & \phi_2(x_N) & \dots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix}. \quad (15)$$

Aquí  $x_n$  es un vector que contiene a ambas coordenadas: de posición espacial y de espín del n-ésimo electrón. Por conveniencia en la notación en lo sucesivo indentificaremos cada uno de los vectores  $x_n$  por su subíndice  $n$ , de esta manera podemos reescribir la función de onda como un operador  $\mathbf{A}$  actuando sobre el producto de la diagonal ( $\Pi$ ) del determinante de Slater,

$$\begin{aligned} \Phi &= \mathbf{A}[\phi_1(1)\phi_2(2) \dots \phi_N(N)] = \mathbf{A}\Pi \\ \mathbf{A} &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p=0}^{N-1} (-1)^p \mathbf{P} = \frac{1}{\sqrt{N!}} [\mathbf{1} - \sum_{ij} \mathbf{P}_{ij} + \sum_{ijk} \mathbf{P}_{ijk} - \dots], \end{aligned} \quad (16)$$

donde  $\mathbf{1}$  es el operador identidad, mientras que  $\mathbf{P}_{ij}$  genera todas las permutaciones posibles de dos coordenadas de electrones,  $\mathbf{P}_{ijk}$  genera todas las permutaciones de tres coordenadas de electrones, etc. Es posible ver que el operador antisimétrico  $\mathbf{A}$  conmuta con  $\mathbf{H}$  y que actuando dos veces devuelve a si mismo multiplicado por la raíz cuadrada de  $N!$ , esto es

$$\begin{aligned} \mathbf{A}\mathbf{H} &= \mathbf{H}\mathbf{A} \\ \mathbf{A}\mathbf{A} &= \sqrt{N!}\mathbf{A}. \end{aligned} \quad (17)$$

La energía electrónica puede ser reescrita como

$$\begin{aligned} E_e &= \langle \Phi | \mathbf{H}_e | \Phi \rangle \\ &= \langle \mathbf{A}\Pi | \mathbf{H}_e | \mathbf{A}\Pi \rangle \\ &= \sqrt{N!} \langle \Pi | \mathbf{H}_e | \mathbf{A}\Pi \rangle \\ &= \sum_p (-1)^p \langle \Pi | \mathbf{H}_e | \mathbf{P}\Pi \rangle. \end{aligned} \quad (18)$$

Para el operador de un solo electrón, únicamente el operador de identidad puede dar una contribución distinta de cero. Para la coordenada 1 esto es,

$$\begin{aligned}
\langle \Pi | \mathbf{h}_1 | \Pi \rangle &= \langle \phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_N(N) | \mathbf{h}_1 | \phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_N(N) \rangle \\
&= \langle \phi_1(1) | \mathbf{h}_1 | \phi_1(1) \rangle \langle \phi_2(2) | \phi_2(2) \rangle \dots \langle \phi_N(N) | \phi_N(N) \rangle \\
&= \langle \phi_1(1) | \mathbf{h}_1 | \phi_1(1) \rangle = h_1,
\end{aligned} \tag{19}$$

debido a que todos los orbitales moleculares  $\phi_i$  están normalizados. Todos los elementos de matriz que involucren un operador de permutación son cero, por ejemplo,

$$\begin{aligned}
\langle \Pi | \mathbf{h}_1 | \mathbf{P}_{12} \Pi \rangle &= \langle \phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_N(N) | \mathbf{h}_1 | \phi_2(1) \phi_1(2) \dots \phi_N(N) \rangle \\
&= \langle \phi_1(1) | \mathbf{h}_1 | \phi_2(1) \rangle \langle \phi_2(2) | \phi_1(2) \rangle \dots \langle \phi_N(N) | \phi_N(N) \rangle.
\end{aligned} \tag{20}$$

Esto último es cero debido a que la integral sobre el electrón 2 es un traslape sobre dos orbitales moleculares distintos, que son ortogonales.

Para el operador de dos electrones, únicamente los operadores identidad y  $\mathbf{P}_{ij}$  pueden dar una contribución distinta de cero. Una permutación de tres electrones nos dará por lo menos una integral que se traslape entre dos orbitales moleculares distintos, la cual dará cero. El término que se obtiene debido al operador identidad es,

$$\begin{aligned}
\langle \Pi | \mathbf{g}_{12} | \Pi \rangle &= \langle \phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_N(N) | \mathbf{g}_{12} | \phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_N(N) \rangle \\
&= \langle \phi_1(1) \phi_2(2) | \mathbf{g}_{12} | \phi_1(1) \phi_2(2) \rangle \dots \langle \phi_N(N) | \phi_N(N) \rangle \\
&= \langle \phi_1(1) \phi_2(2) | \mathbf{g}_{12} | \phi_1(1) \phi_2(2) \rangle = J_{12},
\end{aligned} \tag{21}$$

que es llamada la integral de Coulomb. Representa la repulsión clásica entre dos distribuciones de carga. El término que resulta del operador  $\mathbf{P}_{ij}$  es,

$$\begin{aligned}
\langle \Pi | \mathbf{g}_{12} | \mathbf{P}_{12} \Pi \rangle &= \langle \phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_N(N) | \mathbf{g}_{12} | \phi_2(1) \phi_1(2) \dots \phi_N(N) \rangle \\
&= \langle \phi_1(1) \phi_2(2) | \mathbf{g}_{12} | \phi_2(1) \phi_1(2) \rangle \dots \langle \phi_N(N) | \phi_N(N) \rangle \\
&= \langle \phi_1(1) \phi_2(2) | \mathbf{g}_{12} | \phi_2(1) \phi_1(2) \rangle = K_{12},
\end{aligned} \tag{22}$$

que es llamada la integral de intercambio, la cual no tiene un análogo clásico. Notese que el orden de los orbitales moleculares en los elementos de matriz  $J$  y  $K$  es de acuerdo a los índices de los electrones. Entonces la energía electrónica puede ser escrita como

$$E_e = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N (J_{ij} - K_{ij}), \quad (23)$$

donde el signo negativo del término de intercambio proviene del factor  $(-1)^p$  del operador antisimétrico.

### 2.3 MÉTODOS DE CORRELACIÓN ELECTRÓNICA

El método de Hartree-Fock genera soluciones a la ecuación de Schrödinger donde la interacción real entre electrón-electrón es remplazada por una interacción promedio. Para una base lo suficientemente grande, la función de onda de HF es capaz de recuperar el  $\sim 99\%$  de la energía total, pero el restante  $1\%$  es a menudo muy importante para describir los fenómenos químicos. La diferencia en energía entre la HF y la energía más baja posible para un conjunto de base dado es llamada energía de *Correlación Electrónica* (EC). Físicamente esto corresponde al movimiento de los electrones que están siendo correlacionados, en promedio ellos están muy separados.

### 2.4 TEORÍA DE PERTURBACIONES DE MUCHOS CUERPOS

La idea en los métodos perturbativos es que el problema a atacar difiere ligeramente de un problema que ya se ha resuelto con anterioridad. La solución al problema dado debería de alguna manera estar cercana a la solución del sistema que ya se conoce. Matemáticamente esto se describe mediante definir un operador de Hamilton que consista de dos partes, una referencia ( $\mathbf{H}_0$ ) y una perturbación ( $\mathbf{H}'$ ). La premisa de los métodos perturbativos es que el operador  $\mathbf{H}'$  de alguna manera es pequeño comparado con  $\mathbf{H}_0$ .

Asumamos que la ecuación de Schrödinger para el operador de Hamilton de referencia está resuelta,

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= \mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{H}', \\ \mathbf{H}_0 \Phi_i &= E_i \Phi_i, \quad i = 0, 1, 2, \dots, \infty. \end{aligned} \quad (24)$$

Las soluciones para el operador de Hamilton sin perturbación forman un conjunto completo que pueden ser elegidas como ortonormales, y  $\lambda$  es un parámetro que determina el tamaño de la perturbación. En lo que sigue solo consideraremos el caso en que la perturbación sea independiente del tiempo y la función de onda de referencia es no degenerada. Para mantener la notación sencilla, únicamente consideraremos el estado de energía más bajo. La ecuación de Schrödinger con perturbación es

$$\mathbf{H}\Phi = W\Phi, \quad (25)$$

para  $\lambda = 0$ , entonces  $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0$ ,  $\Phi = \Phi_0$  y  $W = E_0$ . Conforme la perturbación vaya incrementándose desde cero hasta un valor finito, las energía y función de onda nuevas deben cambiar continuamente y pueden ser escritas como una expansión en series de Taylor en potencias del parámetro de la perturbación  $\lambda$ .

$$\begin{aligned} W &= \lambda^0 W_0 + \lambda^1 W_1 + \lambda^2 W_2 + \lambda^3 W_3 + \dots \\ \Psi &= \lambda^0 \Psi_0 + \lambda^1 \Psi_1 + \lambda^2 \Psi_2 + \lambda^3 \Psi_3 + \dots \end{aligned} \quad (26)$$

Para  $\lambda = 0$  se puede ver que  $\Psi_0 = \Phi_0$  y que  $W_0 = E_0$ , los cuales son la función de onda y la energía sin perturbación. Entonces  $\Psi_1, \Psi_2 \dots$  y  $W_1, W_2 \dots$  son las correcciones a primer, segundo, etc. orden. El parámetro  $\lambda$  entonces será eventualmente igualado a 1 y el orden de energía n-ésimo o la función de onda se convertirán en una suma de todos los términos hasta el orden n. Será conveniente elegir a la función de onda sin perturbación tal que el traslape con ella sea 1. Entonces todos los términos son ortogonales a la función de onda de referencia.

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \Phi_0 \rangle &= 1 \\ \langle \Psi_0 + \lambda \Psi_1 + \lambda^2 \Psi_2 + \dots | \Phi_0 \rangle &= 1 \\ \langle \Psi_0 | \Phi_0 \rangle + \lambda \langle \Psi_1 | \Phi_0 \rangle + \lambda^2 \langle \Psi_2 | \Phi_0 \rangle + \dots &= 1 \\ \langle \Psi_{i \neq 0} | \Phi_0 \rangle &= 0. \end{aligned} \quad (27)$$

Con las expansiones (26) la ecuación de Schrödinger se escribe entonces

$$(\mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{H}')(\lambda^0 \Psi_0 + \lambda^1 \Psi_1 + \lambda^2 \Psi_2 + \dots) = \quad (28)$$

$$(\lambda^0 W_0 + \lambda^1 W_1 + \lambda^2 W_2 + \dots)(\lambda^0 \Psi_0 + \lambda^1 \Psi_1 + \lambda^2 \Psi_2 + \dots). \quad (29)$$

Debido a que esto es válido para cualquier valor de  $\lambda$ , podemos agrupar los términos con la misma potencia de  $\lambda$

$$\begin{aligned}
 \lambda^0 : \mathbf{H}_0 \Psi_0 &= W_0 \Psi_0 \\
 \lambda^1 : \mathbf{H}_0 \Psi_1 + \mathbf{H}' \Psi_0 &= W_0 \Psi_1 + W_1 \Psi_0 \\
 \lambda^2 : \mathbf{H}_0 \Psi_2 + \mathbf{H}' \Psi_1 &= W_0 \Psi_2 + W_1 \Psi_1 + W_2 \Psi_0 \\
 \lambda^n : \mathbf{H}_0 \Psi_n + \mathbf{H}' \Psi_{n-1} &= \sum_{i=0}^n W_i \Psi_{n-i}, \tag{30}
 \end{aligned}$$

las cuales son las ecuaciones de perturbación a cero, primer, segundo, n-ésimo orden. La ecuación de orden cero es justamente la ecuación de Schrödinger para el problema sin perturbación. Las ecuaciones de primer orden contienen dos incógnitas, la corrección de primer orden a la energía  $W_1$  y la corrección a primer orden de la función de onda  $\Psi_1$ . La corrección de n-ésimo orden de la energía puede ser calculada mediante multiplicar por la izquierda  $\Psi_0$  e integrar, además usando  $\langle \Phi_0 | \mathbf{H}_0 | \Psi_i \rangle = \langle \Psi_i | \mathbf{H}_0 | \Phi_0 \rangle$ .

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi_0 | \mathbf{H}_0 | \Psi_i \rangle + \langle \Phi_0 | \mathbf{H}' | \Psi_{n-1} \rangle &= \sum_{i=0}^{n-1} W_i \langle \Phi_0 | \Psi_{n-i} \rangle + W_n \langle \Phi_0 | \Psi_0 \rangle \\
 E_0 \langle \Phi_0 | \Psi_n \rangle + \langle \Phi_0 | \mathbf{H}' | \Psi_{n-1} \rangle &= W_n \langle \Phi_0 | \Psi_0 \rangle \\
 W_n &= \langle \Phi_0 | \mathbf{H}' | \Psi_{n-1} \rangle. \tag{31}
 \end{aligned}$$

De aquí es posible ver que la función de onda de (n-1)-ésimo orden es necesaria para calcular la energía de n-ésimo orden. Sin embargo es posible mostrar que conociendo la función de onda de n-ésimo orden se puede calcular la energía de  $2n + 1$  orden.

$$W_{2n+1} = \langle \Psi_n | \mathbf{H}' | \Psi_n \rangle - \sum_{k,l=1}^n W_{2n+1-k-1} \langle \Psi_k | \Psi_l \rangle. \tag{32}$$

La ecuación de corrección a primer orden es una ecuación con dos incógnitas. Debido a que las soluciones a la ecuación de Schrödinger sin perturbación genera un conjunto completo de funciones, la corrección a primer orden que se desconoce, puede ser expandida en estas funciones. Esto es conocido como la teore perturbación de *Raleygh-Schrödinger*, entonces  $\lambda^1$  en (26) es

$$\Psi_i = \sum_i c_i \Phi_i$$

$$(\mathbf{H}_0 - W_0) \left( \sum_i c_i \Phi_i \right) + (\mathbf{H}' - W_1) \Phi_0 = 0. \quad (33)$$

Multiplicando por la izquierda por  $\Phi_0$  e integrando

$$\sum_i c_i \langle \Phi_0 | \mathbf{H}_0 | \Phi_i \rangle - W_0 \sum_i c_i \langle \Phi_0 | \Phi_i \rangle + \langle \Phi_0 | \mathbf{H}' | \Phi_0 \rangle - W_1 \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = 0$$

$$\sum_i c_i E_i \langle \Phi_0 | \Phi_i \rangle - c_j E_j - c_j E_0 + \langle \Phi_j | \mathbf{H}' | \Phi_0 \rangle = 0$$

$$c_j = \frac{\langle \Phi_j | \mathbf{H}' | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_j}. \quad (34)$$

Los coeficientes de la expansión determinan la corrección a primer orden a la función de onda perturbada (33) y pueden ser calculados para la función de onda y energía conocidas.

Empezando de la segunda ecuación perturbación (27), formulas análogas pueden ser obtenidas para las correcciones de segundo orden. Para correcciones de órdenes superiores las ecuaciones se vuelven rápidamente muy complejas.

#### 2.4.1 Teoría de Perturbación de Moller-Plesset

Para que la teoría de perturbación pueda ser aplicada en el cálculo de la energía de correlación, el operador de Hamilton sin perturbación debe ser seleccionado. La elección más común es tomar éste como una suma de operadores de Fock, la cual nos lleva a la teoría de perturbaciones de Moller-Plesset (MP). La suma de los operadores de Fock cuenta en promedio dos veces la repulsión electrónica, y la perturbación se vuelve exactamente el operador  $\mathbf{V}_{ee}$  menos dos veces el operador  $\langle \mathbf{V}_{ee} \rangle$ . Esta elección no es realmente consistente con la suposición de que la perturbación debe de ser pequeña comparada a  $\mathbf{H}_0$ . Sin embargo si cumple con otros requisitos como que las soluciones a la ecuación de Schrödinger sin perturbación deben ser conocidas.

$$\begin{aligned}
\mathbf{H}_0 &= \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i = \sum_{i=1}^N \left( \mathbf{h}_i + \sum_{j=1}^N (\mathbf{J}_{ij} - \mathbf{K}_{ij}) \right) = \sum_{i=1}^N \mathbf{h}_i + 2\langle \mathbf{V}_{ee} \rangle \\
&= \sum_{i=1}^N \mathbf{h}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \mathbf{g}_{ij} \rangle.
\end{aligned} \tag{35}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{H}' &= \mathbf{H} - \mathbf{H}_0 = \mathbf{V}_{ee} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\mathbf{J}_{ij} - \mathbf{K}_{ij}) = \mathbf{V}_{ee} - 2\langle \mathbf{V}_{ee} \rangle \\
&= \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \mathbf{g}_{ij} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=i}^N \langle \mathbf{g}_{ij} \rangle.
\end{aligned}$$

La función de onda de orden cero es el determinante de HF y la energía de orden cero es justamente una suma de las energías de los orbitales moleculares. La corrección a primer orden es el promedio del operador de perturbación sobre la función de onda de orden cero.

$$W_1 = \langle \Phi_0 | \mathbf{H}' | \Phi_0 \rangle = \langle \mathbf{V}_{ee} \rangle - 2\langle \mathbf{V}_{ee} \rangle = -\langle \mathbf{V}_{ee} \rangle. \tag{36}$$

Esto nos lleva a una corrección por sobre contar la repulsión electrón-electrón a orden cero. Utilizando la notación  $E(\text{MP}n)$  para indicar la corrección a orden  $n$  y  $\text{MP}n$  para indicar la energía total hasta el orden  $n$ , tenemos

$$\begin{aligned}
\text{MP}0 &= E(\text{MP}0) = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \\
\text{MP}1 &= \text{MP}0 + E(\text{MP}1) = E(\text{HF}).
\end{aligned} \tag{37}$$

La correlación electrónica empieza entonces a orden 2 con esta elección de  $\mathbf{H}_0$ .

Al desarrollar la teoría de perturbación se supuso que las soluciones al problema sin perturbación forman un conjunto completo. Esto en general significa que debe existir un número de funciones infinitas el cuál es imposible en los cálculos actuales. Las soluciones de más baja energía son determinantes de Slater excitados. Cuando se emplea un conjunto finito de base únicamente es posible generar un número finito de determinantes excitados. Entonces la expansión de la función de onda de muchos electrones se trunca.

Ahora la expresión para la corrección de la energía a segundo orden involucra elementos de matriz del operador de perturbación entre la referencia de HF y todos los estados excitados posibles. Debido a que la perturbación es un operador de dos electrones, todos los elementos de

matriz que involucran excitaciones triples, cuádruples, etc. son cero. Cuando los orbitales canónicos de HF son empleados, los elementos de matriz con estados de excitaciones simples de igual manera son cero.

La corrección a segundo orden de la energía, que es la primer contribución a la energía de correlación, involucra únicamente una suma sobre determinantes con excitaciones dobles. Estos se pueden obtener al promover dos electrones de orbitales ocupados  $i$  y  $j$  a orbitales virtuales  $a$  and  $b$ . La suma debe ser restringida, de tal manera que cada estado excitado solo sea contado una vez,

$$W_2 = \sum_{i < j} \sum_{a < b}^{oc \ vir} \frac{\langle \Phi_0 | \mathbf{H}' | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \langle \Phi_{ij}^{ab} | \mathbf{H}' | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_{ij}^{ab}}. \quad (38)$$

Estos elementos de matriz entre el HF y un estado doble excitado estados por las integrales de dos electrones sobre los orbitales moleculares. La diferencia en la energía total entre dos determinantes de Slater se convierte en una diferencia en las energías moleculares, entonces la fórmula explícita para la corrección de Moller-Plesset a segundo orden es,

$$E(MP2) = \sum_{i < j} \sum_{a < b}^{oc \ vir} \frac{[\langle \phi_i \phi_j | \phi_a \phi_b \rangle - \phi_i \phi_j | \phi_b \phi_a \rangle]^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b}. \quad (39)$$

Una vez que las integrales de dos electrones sobre los orbitales moleculares están disponibles, la corrección a la energía a segundo orden puede ser calculada como una suma sobre dichas integrales.

La formula para la corrección a primer orden a la función de onda únicamente contiene contribuciones de determinantes doblemente excitados. Debido a que el conocimiento de la función de orden a primer orden permite el cálculo de la energía hasta tercer orden, es evidente que la energía a tercer orden también contiene contribuciones de determinantes doblemente excitados. Cualitativamente hablando, la contribución de MP2 describe la correlación entre cada par de electrones mientras que MP3 describe la interacción entre pares.

## 2.5 MÉTODOS DE CÚMULOS ACOPLADOS

La idea en los métodos de Cúmulos Acoplados (CC) es incluir todas las correcciones de un tipo dado a orden infinito. Las funciones de onda de cúmulos acoplados se escribe como,



$$\Psi_{cc} = e^{\mathbf{T}}\Phi_0$$

$$e^{\mathbf{T}} = \mathbf{1} + \mathbf{T} + \frac{1}{2}\mathbf{T}^2 + \frac{1}{6}\mathbf{T}^3 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!}\mathbf{T}^k \quad (40)$$

donde el operador del cúmulo  $\mathbf{T}$  está dado por

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_3 + \dots + \mathbf{T}_N. \quad (41)$$

El operador  $\mathbf{T}_i$  actuando en un función de onda de referencia de HF genera todos los  $i$ -ésimos determinantes de Slater excitados,

$$\mathbf{T}_1\Phi_0 = \sum_i^{oc} \sum_a^{vir} t_i^a \Phi_i^a$$

$$\mathbf{T}_2\Phi_0 = \sum_{i<j}^{oc} \sum_{a<b}^{vir} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}. \quad (42)$$

Se acostumbra emplear el término *amplitudes* para la expansión de los coeficientes  $t$ .

De las ecuaciones (40) y (41) el operador exponencial puede escribirse como,

$$e^{\mathbf{T}} = \mathbf{1} + \mathbf{T}_1 + \left( \mathbf{T}_2 + \frac{1}{2}\mathbf{T}_1^2 \right) + \left( \mathbf{T}_3 + \mathbf{T}_2\mathbf{T}_1 + \frac{1}{6}\mathbf{T}_1^3 \right)$$

$$+ \left( \mathbf{T}_4 + \mathbf{T}_3\mathbf{T}_1 + \frac{1}{2}\mathbf{T}_2^2 + \frac{1}{2}\mathbf{T}_2\mathbf{T}_1^2 + \frac{1}{24}\mathbf{T}_1^4 \right) + \dots \quad (43)$$

El primer término genera la referencia HF y el segundo todos los estados excitados simples. El primer paréntesis genera todas las excitaciones dobles, que pueden ser consideradas como conectadas ( $\mathbf{T}_2$ ) o desconectadas ( $\mathbf{T}_1^2$ ). El segundo paréntesis genera todas las excitaciones triples, etc. Físicamente un tipo de excitación conectada como  $\mathbf{T}_4$  corresponde a cuatro electrones interactuando simultáneamente, mientras que un término desconectado tal como  $\mathbf{T}_2^2$  corresponde a dos pares no-interactuantes de electrones interactuantes.

Con la función de onda de CC la ecuación de Schrödinger se vuelve,

$$\mathbf{H}e^{\mathbf{T}}\Phi_0 = Ee^{\mathbf{T}}\Phi_0. \quad (44)$$

Multiplicando por la izquierda por  $\Phi_0$  e integrando da,

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_0 | \mathbf{H} e^{\mathbf{T}} | \Phi_0 \rangle &= E_{cc} \langle \Phi_0 | e^{\mathbf{T}} \Phi_0 \rangle \\
\langle \Phi_0 | \mathbf{H} e^{\mathbf{T}} | \Phi_0 \rangle &= E_{cc} \langle \Phi_0 | (\mathbf{1} + \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \dots) \Phi_0 \rangle \\
E_{cc} &= \langle \Phi_0 | \mathbf{H} e^{\mathbf{T}} | \Phi_0 \rangle.
\end{aligned}$$

Expandiendo la exponencial (40) y utilizando el hecho de que el operador de Hamilton contiene únicamente operadores de uno y dos electrones, obtenemos,

$$\begin{aligned}
E_{cc} &= \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | (\mathbf{1} + \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \frac{1}{2} \mathbf{T}_1^2) \Phi_0 \rangle \\
&= \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \mathbf{T}_1 \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \mathbf{T}_2 \Phi_0 \rangle + \frac{1}{2} \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \mathbf{T}_1^2 \Phi_0 \rangle \\
&= E_0 + \sum_i^{oc} \sum_a^{vir} t_1^a \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \Phi_i^a \rangle + \sum_{i < j}^{oc} \sum_{a < b}^{vir} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a) \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle. \quad (45)
\end{aligned}$$

Cuando utilizamos los orbitales de HF para construir los determinantes de Slater, los primeros elementos de matriz son cero y los segundos elementos son solo integrales de electrones de dos electrones sobre los orbitales moleculares,

$$E_{cc} = E_0 + \sum_{i < j}^{oc} \sum_{a < b}^{vir} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a) (\langle \phi_i \phi_j | \phi_a \phi_b \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \phi_b \phi_a \rangle). \quad (46)$$

La correlación electrónica de los cúmulos acoplados está entonces determinada completamente por las amplitudes simples y dobles y las integrales de dos electrones sobre los orbitales moleculares.

La ecuación para las amplitudes se obtiene multiplicando la ecuación (44) por la izquierda por un determinante con excitaciones simples ( $\Phi_m^e$ ) e integrando,

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_m^e | \mathbf{H} e^{\mathbf{T}} | \Phi_0 \rangle &= E_{cc} \langle \Phi_m^e | e^{\mathbf{T}} \Phi_0 \rangle \\
\langle \Phi_m^e | \mathbf{H} | (\mathbf{1} + \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \frac{1}{2} \mathbf{T}_1^2 + \mathbf{T}_3 + \mathbf{T}_1 \mathbf{T}_2 + \frac{1}{6} \mathbf{T}_1^3) \Phi_0 \rangle &= E_{cc} \langle \Phi_m^e | \mathbf{T}_1 \Phi_0 \rangle \\
\langle \Phi_m^e | \mathbf{H} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_m^e | \mathbf{H} | \mathbf{T}_1 \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_m^e | \mathbf{H} | \mathbf{T}_2 \Phi_0 \rangle + \frac{1}{2} \langle \Phi_m^e | \mathbf{H} | \mathbf{T}_1^2 \Phi_0 \rangle \\
+ \langle \Phi_m^e | \mathbf{H} | \mathbf{T}_3 \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_m^e | \mathbf{H} | \mathbf{T}_1 \mathbf{T}_2 \Phi_0 \rangle + \frac{1}{6} \langle \Phi_m^e | \mathbf{H} | \mathbf{T}_1^3 \Phi_0 \rangle &= E_{cc} \langle \Phi_m^e | \mathbf{T}_1 \Phi_0 \rangle
\end{aligned}$$

Cuando se considera la ortogonalidad de los determinantes de Slater y la naturaleza del operador de Hamilton el primer término es cero y los demás forman un conjunto acoplado de amplitudes simples, dobles y triples.

## 2.6 TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD PARA LOS ÁTOMOS Y MOLÉCULAS

Las bases de la Teoría de los funcionales de la Densidad (DFT) es la demostración hecha por Hohenberg y Kohn, de que el estado base de la energía electrónica está determinado completamente por la densidad electrónica  $\rho$ . En otras palabras existe una correspondencia uno a uno entre la densidad electrónica de un sistema y su energía. El problema fundamental quizás sea que aunque se ha demostrado que cada densidad distinta lleva a un estado base de energía, el funcional que conecta a estas dos cantidades es aún desconocido.

Haciendo una comparación con los planteamientos de la función de onda, parece claro observar que el funcional de la energía puede ser dividido en tres partes, la energía cinética  $T[\rho]$ , la atracción entre el núcleo y los electrones  $E_{ne}[\rho]$  y la repulsión electrónica  $E_{ee}[\rho]$ ,

$$E_0[\rho] = T[\rho_0] + E_{ne}[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0], \quad (47)$$

donde la energía núcleo-electrón se puede escribir en función de la densidad electrónica como,

$$E_{ne} = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (48)$$

donde  $v(r) = -\sum_k \frac{Z_k}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_k|}$ , sustituyendo ésta expresión en (47) se obtiene,

$$E[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0]. \quad (49)$$

Otro teorema propuesto por Hohenberg y Kohn establece que la energía molecular puede ser conocida empleando el método variacional,

$$T[\rho] + E_{ee}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \geq E[\rho_0], \quad (50)$$

lo que puede permitir calcular la energía sin la necesidad de conocer la función de onda, sin embargo no es posible conocer  $E_0$  a partir de  $\rho_0$  sin conocer la forma explícita de  $E[\rho]$ . Para resolver ésta dificultad Kohn y Sham propusieron la manera de conocer la densidad  $\rho_0$  y a partir de ella  $E_0$ .

Kohn y Sham consideran un sistema de referencia ficticio  $S$ , denominado *sistema de electrones no interactuante de  $n$ -electrones*, los cuales se encuentran bajo la influencia del mismo potencial externo  $v_S(\mathbf{r}_i)$ , que es una cantidad elegida de manera que la densidad electrónica sea la misma que el sistema real,

$$\rho_s = \rho_0. \quad (51)$$

Para el sistema ficticio el operador de Hamilton se puede escribir,

$$\mathbf{H}_s = \sum_{i=1}^n \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_S(\mathbf{r}_i) \right] = \sum_{i=1}^n \mathbf{h}_i^{ks}, \quad (52)$$

donde  $\mathbf{h}_i^{ks}$  es el operador de Hamilton de Kohn-Sham para un electrón.

Podemos escribir la función de onda del sistema ficticio  $\Phi_{S,0}$  como un determinante de Slater de espín-orbitales de Kohn-Sham  $u_i^{ks}$ , donde la parte espacial  $\theta_i^{ks}(\mathbf{r}_i)$  de cada espín orbital es eigen-función de  $\mathbf{h}_i^{ks}$ . Entonces tenemos que  $\Phi_{S,0} = |u_1, u_2, \dots, u_n|$ , donde  $u_i = \theta_i^{ks}(\mathbf{r}_i)\sigma_i$ . Aquí  $\sigma_i$  es la función de espín ( $\alpha$  o  $\beta$ ). Entonces escribimos la ecuación de eigen-valores,

$$\mathbf{h}_i^{ks} \theta_i^{ks} = \epsilon_i^{ks} \theta_i^{ks}, \quad (53)$$

donde  $\epsilon_i^{ks}$  es la energía del orbital de Kohn-Sham.

La diferencia en la energía cinética con respecto al sistema real es entonces,

$$\Delta T[\rho] = T[\rho] - T_S[\rho], \quad (54)$$

la diferencia de la energía de la interacción electrónica es,

$$\Delta E_{ee}[\rho] = E_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_i)\rho(\mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \mathbf{d}\mathbf{r}_i \mathbf{d}\mathbf{r}_j \quad (55)$$

donde el segundo término del lado derecho de (55) es la expresión clásica para la energía potencial de repulsión electrostática entre los electrones, si se les considera sumergidos en una distribución de carga continua con densidad electrónica  $\rho$ . El factor de 1/2 se incluye para evitar contar dos veces la misma interacción.

Haciendo uso de las ecuaciones (54) y (55) en (49) podemos escribir,

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})\mathbf{d}\mathbf{r} + T_S[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_i)\rho(\mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \mathbf{d}\mathbf{r}_i \mathbf{d}\mathbf{r}_j + \Delta T[\rho] + \Delta E_{ee}[\rho]. \quad (56)$$

En esta ecuación los funcionales  $\Delta T$  y  $\Delta E_{ee}$  no se conocen. Es aquí donde estas cantidades se incluyen en un nuevo funcional llamado funcional de intercambio y correlación,

$$E_{XC}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta E_{ee}[\rho], \quad (57)$$

ésta energía de intercambio y correlación  $E_{XC}$  contiene la energía cinética, la energía de intercambio y la energía de correlación, por lo que escribimos el funcional como

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_S[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_i)\rho(\mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j + E_{XC}[\rho]. \quad (58)$$

Como es posible observar,  $E[\rho]$  depende de cuatro términos. Los primeros tres pueden ser evaluados de manera sencilla a partir de la densidad electrónica, no as ltimo término.

Para poder resolver completamente estas ecuaciones es necesario determinar la densidad electrónica del estado base. Es necesario recordar que anteriormente se definió la densidad electrónica del sistema ficticio como la densidad electrónica del sistema real  $\rho_S = \rho_0$ . La densidad electrónica para un sistema de  $n$  partículas que se expresa como un determinante de Slater de espín-orbitales es,

$$\rho = \rho_S = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{ks}|^2. \quad (59)$$

Veamos los términos de la ecuación (58), tenemos el primer término que se puede evaluar fácilmente si se conoce la densidad. El término  $T_S$  es la energía cinética del sistema de electrones no interactuantes, por lo que tenemos,

$$T_S[\rho] = -\frac{1}{2} \langle \Psi_S | \sum_i \nabla_i^2 | \Psi_S \rangle, \quad (60)$$

y tomando la parte espacial de los espín orbitales se obtiene,

$$T_S[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \theta_i^{ks} | \nabla_i^2 | \theta_i^{ks} \rangle, \quad (61)$$

entonces podemos reescribir la ecuación (58) como,

$$E_0 = -\sum_k Z_k \int \frac{\rho(\mathbf{r}_i)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} d\mathbf{r}_i - \frac{1}{2} \sum_i \langle \theta_i^{ks} | \nabla_i^2 | \theta_i^{ks} \rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_i)\rho(\mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j + E_{XC}[\rho]. \quad (62)$$

De esta manera es posible determinar  $E_0$  a partir de la densidad siempre que se puedan determinar los orbitales  $\theta_i^{ks}$  y se conozca  $E_{xc}$ .

Los orbitales de Kohn-Sham son los orbitales para el sistema de referencia ficticio, los cuales no tienen un significado físico, la utilidad de los orbitales es permitir que la densidad electrónica del estado base pueda ser calculada a partir de la ecuación (59).

Empleando el principio variacional se pueden variar los orbitales  $\theta_i^{ks}$  para determinar la densidad y satisfacer,

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 - v_S(\mathbf{r}_1) \right] \theta_i^{ks}(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i^{ks} \theta_i^{ks}(\mathbf{r}_1). \quad (63)$$

Éste operador de Kohn-Sham para un electrón es similar al de Fock del método de HF, con excepción de que el operador de intercambio es remplazado por el potencial  $V_{XC}$ ,

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_k \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} + V_{XC} \right] \theta_i^{ks}(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i^{ks} \theta_i^{ks}(\mathbf{r}_1). \quad (64)$$

El potencial de intercambio y correlación  $V_{XC}$  es la derivada del funcional de la energía de intercambio y correlación  $E_{XC}$ ,

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (65)$$

donde el problema a resolver es encontrar la forma de  $E_{XC}[\rho]$ .

## 2.7 DINÁMICA MOLECULAR BORN-OPPENHEIMER

Un enfoque alternativo para incluir la estructura electrónica en las simulaciones de la dinámica molecular consiste en resolver de manera sencilla el problema de la estructura electrónica estática en cada paso de dinámica molecular dado el conjunto de posiciones nucleares fijas en un instante de tiempo. Entonces la parte del problema de la estructura electrónica se reduce a resolver un problema cuántico independiente del tiempo, esto es resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, al mismo tiempo que se propagan los núcleos mediante la dinámica molecular clásica. Así la dependencia del tiempo de la estructura electrónica es una consecuen-

cia del movimiento nuclear. El método de la Dinámica Molecular de Born-Oppenheimer está definido por,

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\nabla_I \min_{\Psi_0} \{ \langle \Psi_0 | \mathbf{H}_e | \Psi_0 \rangle \}, \quad (66)$$

$$E_0 \Psi_0 = \mathbf{H}_e \Psi_0, \quad (67)$$

para el estado electrónico base. Un aspecto a resaltar es que el mínimo de  $\langle \mathbf{H}_e \rangle$  tiene que ser encontrado en cada paso de la Dinámica Molecular de Born-Oppenheimer (66).

---

 METODOLOGÍA CÚMULOS DE NÍQUEL
 

---

Las estructuras del estado fundamental de los cúmulos de níquel fueron obtenidas para diferentes multiplicidades de espín mediante la búsqueda del mínimo en la superficie de energía potencial. El mínimo local se confirmó mediante el cálculo del hessiano además de realizar el análisis vibracional correspondiente. Las estructuras de inicio se obtuvieron mediante un algoritmo de muestreo aleatorio utilizando el modelo de potencial Gupta[55] parametrizado por Cleri y Rosato[56]. La estructura electrónica se calculó en el marco de trabajo de la teoría del funcional de la densidad (DFT) (Gaussian 09 [57]) utilizando los pseudopotenciales relativistas Stuttgart-Dresden[58] y dos funcionales semi-locales diferentes para el intercambio y correlación electrónica PW91[59], PBE[60] y un funcional meta-GGA M06L[61]. La estabilidad de la función de onda Kohn-Sham (KS) se probó para cada estructura convergida, siguiendo el procedimiento estándar de Bauernschmitt y Ahlrichs[62]. Si la función de onda presenta estabilidad, la descripción de un determinante de KS es suficiente para describir el estado fundamental de los cúmulos de níquel investigados.

Distintos descriptores energéticos sirvieron para el análisis de los resultados de acuerdo con las siguientes definiciones. La energía de enlace (BE) se define por

$$E_b = E(\text{Ni}) - E(\text{Ni}_n)/n, \quad (68)$$

donde  $E(\text{Ni})$  es la energía del estado fundamental de un átomo de níquel y  $E(\text{Ni}_n)$  es la energía del estado fundamental para el cúmulo  $\text{Ni}_n$ . La segunda diferencia de energía está definida por

$$\Delta^2 E(\text{Ni}_n) = E(\text{Ni}_{n-1}) + E(\text{Ni}_{n+1}) - 2E(\text{Ni}_n), \quad (69)$$

de acuerdo con esta definición, los cúmulos con  $\Delta^2 E(\text{Ni}_n) > 0$  son más estables que aquellos que tengan  $\Delta^2 E(\text{Ni}_n) < 0$ . La energía de fragmentación se define mediante:

$$E_{frag} = E(\text{Ni}_{n-1}) + E(\text{Ni}) - E(\text{Ni}_n). \quad (70)$$



Ambos descriptores energéticos  $\Delta^2 E(\text{Ni}_n)$  y  $E_{frag}$  fueron calculados y graficados como función del tamaño del cúmulo.

Como una limitación en este estudio, no se incluyó la posibilidad del magnetismo no colineal en la determinación de la estructura electrónica de los sistemas considerados. El momento magnético local por átomo dentro del cúmulo se estimó realizando el análisis de población de cargas para cada contribución de espín.

Dado que algunos de los cúmulos pueden presentar un estado base muy cercano en energía a otras multiplicidades de espín (M), se llevó a cabo un promedio térmico para calcular el momento magnético teniendo en cuenta una distribución de Maxwell-Boltzmann. El estado de transición que conecta estructuras cercanas en energía y que pertenezcan a dos multiplicidades de espín diferentes fue explorado. Dicho estado de transición (TS) que conecta dos estructuras se obtuvo utilizando el método STQN implementado por Peng *et al.* [63, 64].

---

## METODOLOGÍA CÚMULOS DE ALUMINIO

---

Las optimizaciones de las geometrías de los cúmulos de aluminio se llevaron a cabo sin restricciones en las simetrías por medio de la teoría del funcional de la densidad empleando distintos funcionales para el intercambio y la correlación electrónica. De igual manera una variedad de bases Gaussianas fueron probadas. En todos los cálculos de DFT, el estado base ha sido verificado mediante el cálculo de las frecuencias vibracionales de manera que se garantice la curvatura correcta en la superficie de energía potencial. Distintas multiplicidades fueron investigadas para cada uno de los cúmulos. Los cálculos DFT fueron llevados a cabo tal como están programados en el código de Gaussian 09 [57]. Los funcionales de DFT probados fueron: los GGA de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [60], Perdew y Wang (PW91) [59] y los meta-GGA de Tao, Perdew, Staroverov y Scuseria (TPSS) [65] y la revisión (revTPSS) [66]. Las bases empleadas fueron: la doble- $\zeta$  de Dunning, Hay y Schaefer (D95) [67], la doble- $\zeta$  de Godbout y Salahub (DGDZVP) [68], la triple- $\zeta$  de Sosa et al. (DGTZVP) [69, 70], la triple- $\zeta$  de Schaefer, Huber y Ahlrichs (TZVP) [71], la triple- $\zeta$  de Weigend y Ahlrichs (Def2TZVPP) [72, 73], las bases aumentadas de correlación consistente de Woon y Dunning (aug-cc-pVxZ, x=D,T,Q) [74] y el pseudo-potencial de Stuttgart-Dresden (SDecp) [75, 76].

Un segundo conjunto de cálculos computacionales fueron llevados a cabo en el marco de trabajo de la teoría de Hartree-Fock. La correlación electrónica fue introducida por medio de dos tipos de tratamientos post Hartree-Fock (postHF): la técnica perturbativa Moeller-Plesset a segundo (MP2) [77] y cuarto orden (MP4) [78], y el método de coupled cluster incluyendo excitaciones simples y dobles variacionales y de tercer orden perturbativas (CCSD(T)) [79].

Las bases Gaussianas empleadas fueron: la TZVP [71] y aug-cc-pVxZ (x=D,T,Q) [74]. Este tipo de cálculos altamente demandantes computacionalmente fueron llevados a cabo para  $Al_n$ , (n=2-4,6,8). Los 10 electrones del core de aluminio se trataron implícitamente durante los procedimientos postHF. Las optimizaciones de la geometría fueron realizadas para los cúmulos  $Al_2$  y  $Al_3$ . En un limitado número de casos, cálculos incluyendo a todos los electrones fueron llevados a cabo en el tratamiento postHF empleando conjuntos de bases doble y triple- $\zeta$ . En todos los

cálculos de coupled-cluster, la amplitud máxima en la expansión del cluster fue inspeccionada indicando sistemáticamente un carácter multireferencial despreciable, excepto para  $\text{Al}_8$  en el estado de espín triplete. En éste caso la amplitud máxima es todavía pequeña como para considerar que estos cálculos no sean confiables. Las abundancias de las estructuras con mínimos locales de energía han sido calculadas empleando la energía total a temperatura ambiente por medio de una distribución de Maxwell-Boltzmann. Un conjunto de simulaciones de dinámica molecular a temperatura finita *Born-Oppenheimer Molecular Dynamics* (BOMD) se llevaron a cabo para los cúmulos de  $\text{Al}_6$  y  $\text{Al}_8$ . Debido a la eficiencia computacional, se ha empleado la teoría DFT [80] tal como viene programada en el código deMon2k [81].

Los cálculos de BOMD han sido obtenidos en las bases doble y triple- $\zeta$  de Dunning junto con el funcional para intercambio y correlación meta-GGA TPSS. Un termostato de Nosé-Hoover thermostat [82, 83] con cuatro eslabones de la cadena y una frecuencia de acomplamiento cercana al valor teórico y experimental, la frecuencia vibracional del  $\text{Al}_2$  ( $200 \text{ cm}^{-1}$ ). Las simulaciones se llevaron a cabo durante 10 ps para distintas multiplicidades y temperaturas.

Parte III

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

## CÚMULOS DE NÍQUEL

---

En este capítulo se describen los resultados obtenidos en el estudio de la estructura electrónica de los cúmulos de níquel. Estos han sido el objeto de una comunicación científica publicada recientemente[84].

### 5.1 PRELIMINAR

Presentamos los resultados de los cálculos de la estructura electrónica en cúmulos pequeños de níquel ( $\text{Ni}_n$ ,  $2 \leq n \leq 12$ ). En la figura 5.1.1 se grafica la energía de enlace calculada, obtenida para los cúmulos de níquel. El uso de los funcionales GGA PBE y PW91 puros nos permite obtener resultados sistemáticos. Se ha reportado que el funcional meta-GGA M06L es útil y arroja buenos resultados para los cálculos con metales de transición (geometrías y propiedades en general)[85, 86]. Sin embargo, a pesar de los valores bajos de la BE encontrados con respecto a los resultados de los GGA puros, el estado base fue erróneamente obtenido (multiplicidades de espín erróneas) para algunos cúmulos (vease Fig. 5.1.2). Esta imprecisión para predecir el estado base correcto nos impulsa a descartar este funcional. En la Tabla 5.1.1 se resumen los descriptores energéticos para los tres funcionales empleados.

Estos resultados actúan como cotas para las energías de enlace. Debe ser notado que el dímero de níquel es el único cúmulo para el cual la BE es conocida ( $\approx 1.07$  eV/atom). La predicción obtenida con funcionales GGA sobreestima este dato, mientras que los cálculos con el meta-GGA lo subestiman. El funcional M06L sistemáticamente subestima la energía de cohesión en sistemas débilmente enlazados y se espera que esta tendencia continúe para sistemas más grandes[85, 87]. En las tablas 5.12.2 y 5.12.3 reportamos las frecuencias encontradas para el estado fundamental de cúmulos de Ni de tres o más átomos.

Tabla 5.1.1: Energía de enlace (eV/atom), multiplicidad del estado base (M), segunda diferencia en energía  $\Delta^2 E$  (eV) y energía de fragmentación  $E_{frag}$  (eV) para cúmulos de  $Ni_n$  en los tres niveles de teoría PW91/SD, PBE/SD y M06L/SD.

n	PW91/SD				PBE/SD				M06L/SD			
	$E_b$	M	$\Delta^2 E$	$E_{frag}$	$E_b$	M	$\Delta^2 E$	$E_{frag}$	$E_b$	M	$\Delta^2 E$	$E_{frag}$
2	1.240	3	0.234	2.481	1.242	3	0.239	2.483	0.799	3	-0.278	1.597
3	1.576	3	-0.679	2.247	1.576	3	-0.672	2.244	1.157	5	-1.008	1.875
4	1.914	5	-0.031	2.926	1.911	5	-0.212	2.916	1.589	5	-0.267	2.883
5	2.158	7	-0.656	2.957	2.154	7	-0.307	3.127	1.901	9	-0.649	3.150
6	2.371	9	0.610	3.613	2.368	9	0.422	3.435	2.217	9	0.908	3.798
7	2.461	9	-0.360	3.003	2.460	7	-0.355	3.012	2.313	9	-0.222	2.890
8	2.574	9	0.449	3.363	2.573	9	0.456	3.367	2.413	9	0.255	3.112
9	2.612	11	-0.262	2.914	2.611	11	-0.290	2.911	2.462	11		2.857
10	2.668	9	-0.161	3.176	2.670	9		3.201				
11	2.729	11	0.033	3.337								
12	2.777	11		3.304								

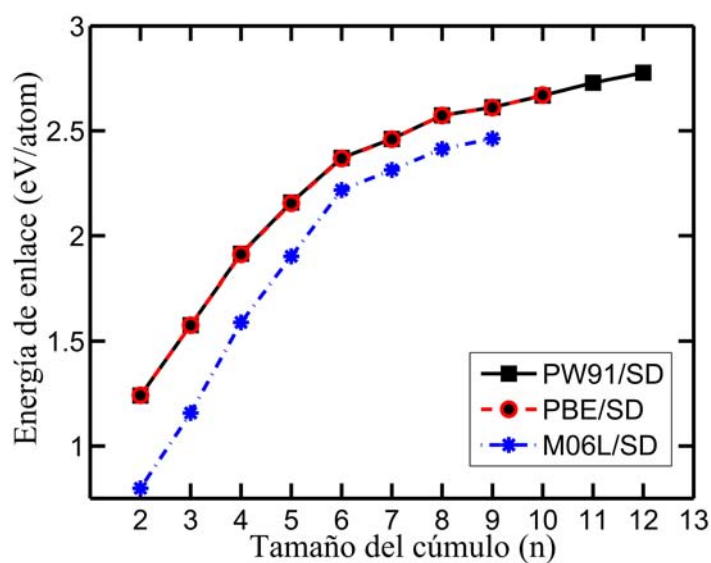


Figura 5.1.1: Energía de enlace para cúmulos de tamaño pequeño en el estado base.

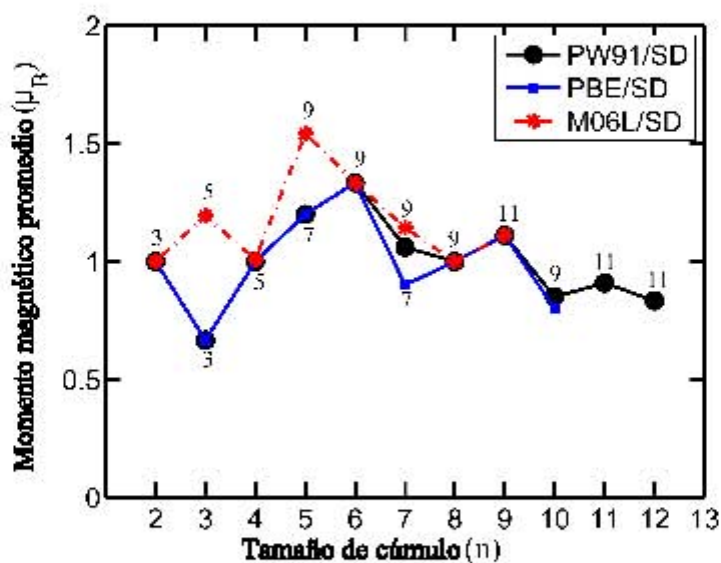


Figura 5.1.2: Momento magnético promedio ( $\mu_B$ ) en diferentes niveles de teoría. Las multiplicidades se indican para el estado base.

En la Fig. 5.1.3 se reporta el momento magnético promedio para el nivel de teoría PW91/SD y se compara con resultados experimentales previos y algunos cálculos teóricos. Los momentos magnéticos locales para algunos cúmulos de níquel interesantes en multiplicidades relevantes se esquematizan en la Fig. 5.5.2. En las tablas 5.3.1-5.12.1 se reportan las energías de enlace para cada estructura en las diferentes multiplicidades de espín investigadas haciendo uso de la energía electrónica total y la energía libre de Gibbs calculada en el nivel de teoría PW91/SD.

Las estructuras del estado base y las iso-superficies de las densidades de espín se muestran en la Fig. 5.2.1 para PW91/SD. Las estructuras reportadas en la Fig. 5.2.1 corresponden a la multiplicidad de espín que conduce a la energía electrónica más baja así como las energías libres de formación de Gibbs. En la Tabla 5.4.1 se resume la abundancia de los cúmulos obtenida, considerando una distribución de Maxwell-Boltzmann de nano-partículas a distintas temperaturas. Los cálculos complementarios fueron llevados a cabo al nivel de teoría PBE/SDD.

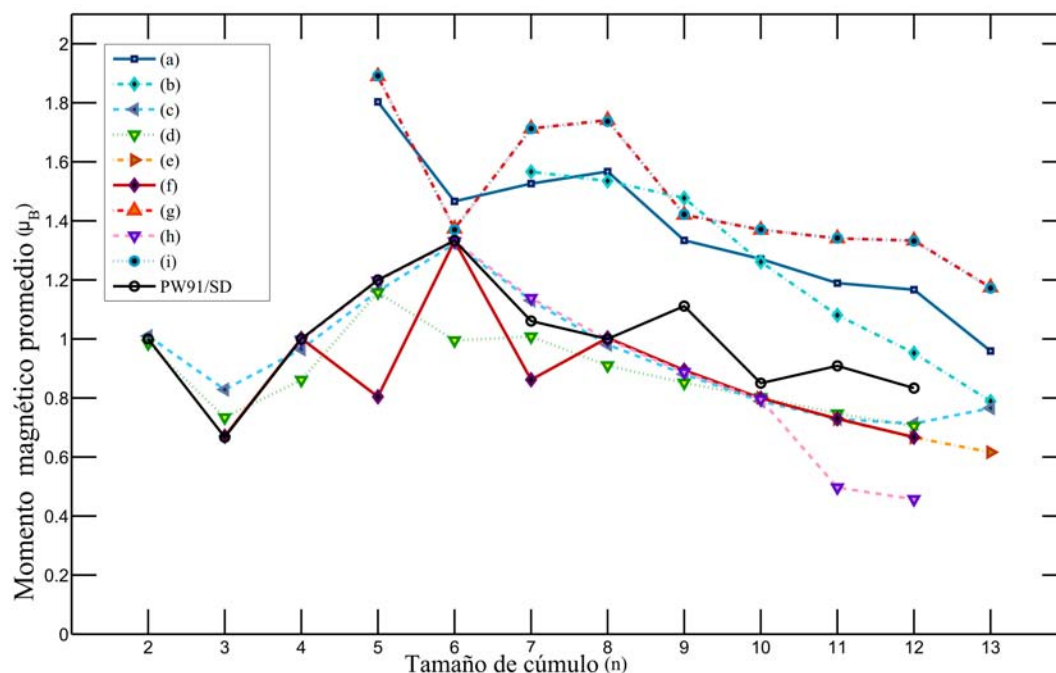


Figura 5.1.3: Momento magnético promedio por átomo para el estado base en el nivel de teoría PW91/SD, momento magnético por átomo para resultados experimentales: (a)[38], (b)[88], teóricos: (c)[11], (d)[34], (e)[89], (f)[31], (g)[36], (h)[35] and (i)[32].

## 5.2 DÍMERO

El dímero ha sido extensamente investigado. Experimentalmente, este cúmulo muestra al triplete como el estado base[90] con energía de enlace de 1.07 eV, distancia de enlace de 2.193 Å y una frecuencia normal de 355.45 cm<sup>-1</sup>. Muchos estudios de estructura electrónica se han llevado a cabo con este sistema.[11, 25-31, 33, 34, 37, 91-97]. Principalmente basado en DFT estos cálculos son consistentes con el estado triplete, sistemáticamente sobrestimando la energía de enlace. En el presente trabajo se obtiene consistentemente el estado base triplete con 1.241 eV para la energía de enlace y 2.11 Å para la distancia de enlace (BL).



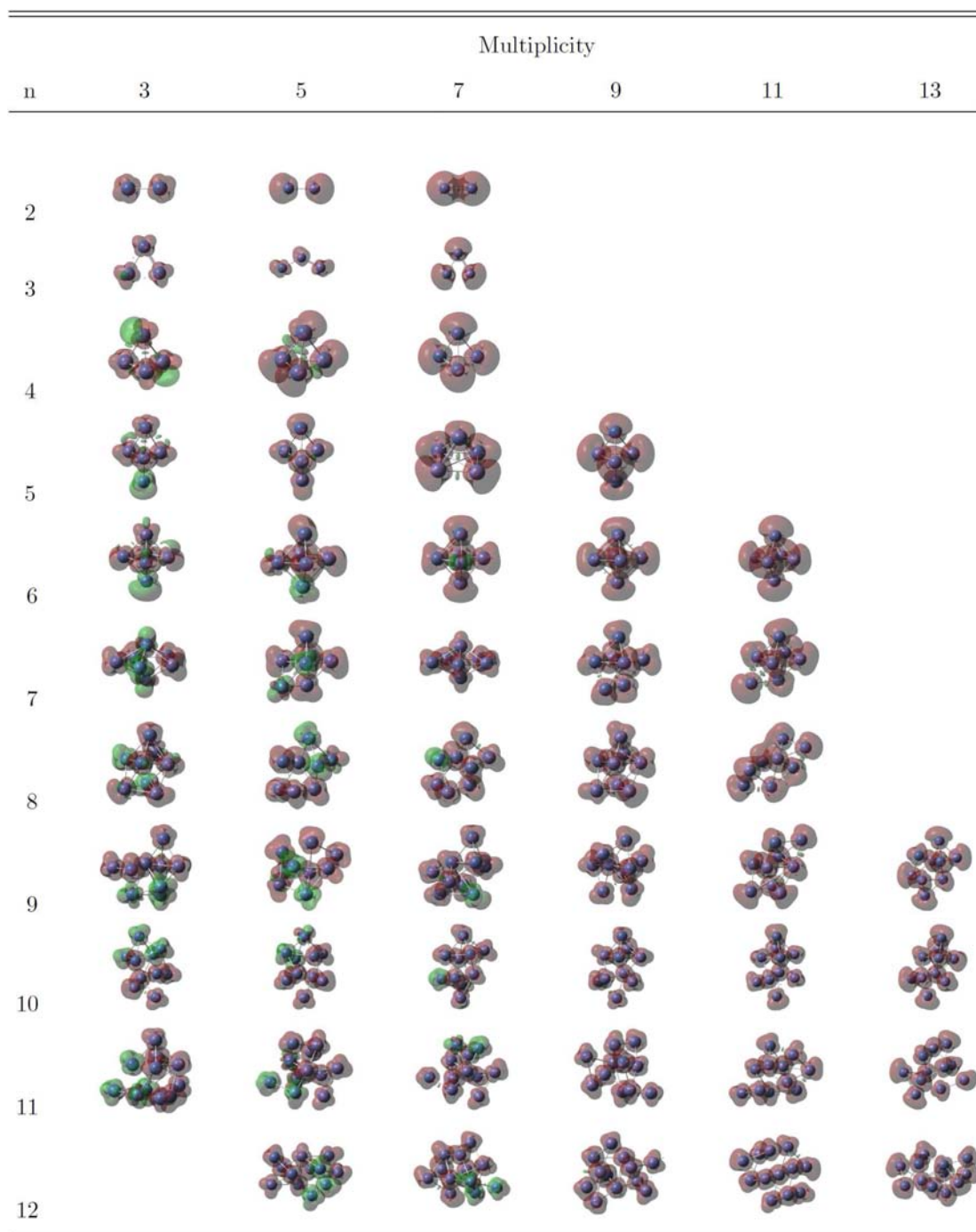


Figura 5.2.1: Iso-superficies de las densidades de espín para cúmulos de  $\text{Ni}_n$   $2 \leq n \leq 12$  en el nivel de teoría PW91/SD. Los colores muestran las polarizaciones de espín  $\alpha$  y  $\beta$  (rojo y verde respectivamente) en el eje preferencial  $z$ .

## 5.3 TRÍMERO

Aún permanece siendo sujeto de controversia si el cúmulo de Ni<sub>3</sub> tiene una alta simetría D<sub>3h</sub>[15, 31, 95] o la baja simetría C<sub>2v</sub>[11, 25-30, 37, 91, 93] como representación de la estructura del estado base. Ambas simetrías exhiben un estado triplete. La BE ha sido encontrada como 1.46 eV[93], 1.58 eV[27], 1.66 eV[28], 1.70 eV[26] que puede ser comparada con nuestro resultado de 1.58 eV (Tabla 5.3.1). Los momentos magnéticos locales se encuentran como 0.73, 0.73 y 0.54  $\mu_B$ . Estas diferencias son debido a la reducción de simetría, lo que está en buen acuerdo con reportes previos[27]. Un estado de espín más alto (M= 5) se encuentra únicamente 63 meV arriba del estado base. El análisis estadístico de la energía libre indica que por encima de la temperatura ambiente, una pequeña contribución aparece (0.02 % at 400K).

Tabla 5.3.1: Multiplicidades M, orden magnético OM (FI ferrimagnético, FM ferromagnético), distancia promedio a primeros vecinos  $\langle d \rangle$  (en Å), desviación estandar  $\sigma$  (en Å), energía de enlace BE (en eV/atom) y diferencias en energía con respecto al estado base  $\Delta BE$  (en eV/atom) para cúmulos de Ni<sub>n</sub> en el nivel PW91/SD. BE<sub>G</sub> y  $\Delta BE_G$  son las energías libres y las diferencias en energía libres (en eV/atom).

n	Structure	M	OM	$\langle d \rangle$	$\sigma$	BE	$\Delta BE$	BE <sub>G</sub>	$\Delta BE_G$
2	Dímero	3	FM	2.11		1.240	0.000	1.103	0.000
		5	FM	2.18		0.603	0.637	0.476	0.627
		7	FM	2.37		-0.898	2.138	-1.016	2.119
3	Triángulo	3	FM	2.24	$\theta = 58.51$	1.576	0.000	1.382	0.000
		5	FM	2.18	$\theta = 124.48$	1.513	0.063	1.334	0.048
		7	FM	2.36	$\theta = 60.0$	1.201	0.374	1.023	0.359
4	Tetraedro	3	FI	2.30	0.07	1.848	0.066	1.599	0.070
		5	FM	2.30	0.06	1.914	0.000	1.669	0.000
		7	FM	2.24	0.02	1.785	0.128	1.551	0.118
5a	Bipirámide trigonal	3	FI	2.34	0.06	2.096	0.062	1.817	0.064
		5	FM	2.32	0.04	2.122	0.036	1.843	0.038
		7	FM	2.33	0.05	2.109	0.049	1.831	0.050
		9	FM	2.34	0.07	2.070	0.088	1.790	0.091
5b	Pirámide cuadrada	3	FI	2.30	0.01	2.053	0.105	1.773	0.107
		5	FI	2.30	0.02	2.092	0.066	1.816	0.065
		7	FM	2.30	0.00	2.158	0.000	1.881	0.000
		9	FM	2.30	0.07	2.048	0.110	1.768	0.113
6	Octaedro	3	FI	2.34	0.04	2.261	0.110	1.954	0.117
		5	FI	2.33	0.07	2.283	0.087	1.981	0.090
		7	FI	2.32	0.03	2.293	0.078	1.987	0.084
		9	FM	2.35	0.05	2.371	0.000	2.071	0.000
		11	FM	2.36	0.03	2.051	0.320	1.761	0.311

## 5.4 TETRÁMERO

El estado base del cúmulo de Ni<sub>4</sub> se ha encontrado en la multiplicidad de espín quintuplete mostrando una geometría de tetrahedro ligeramente distorsionado (D<sub>2d</sub>)[15, 25-31, 33, 93, 95]. Sin embargo, Reuse *et al.* han predicho un estado septuplete en una geometría D<sub>2d</sub> y un isómero cuadrado plano con la misma BE. La BE para las estructuras del estado base va desde 1.91 hasta 5.43 eV, dependiendo de la investigación reportada. En este trabajo se reporta el estado quintuplete previamente encontrado (BE= 1.91 eV) y los momentos magnéticos locales entre 0.78  $\mu_b$  y 1.32  $\mu_b$ .

Tabla 5.4.1: Composición del promedio térmico para cúmulos de Ni<sub>n</sub>. La abundancia para los cúmulos n(M)=2(3),3(3),4(5),6(9),8(9),9(11),11(11),12(11) donde n es el número de átomos de níquel y M la multiplicidad de las estructuras (T=0K) es 100 %. Estos resultados fueron obtenidos considerando una distribución de Maxwell-Boltzmann empleando las energías libres de Gibbs. Entre paréntesis se incluye la abundancia obtenida haciendo uso de la energía electrónica total. Los datos fueron obtenidos en el nivel de teoría PW91/SD.

n	Structure	M	400K	293.15K	135.5K
5	PC	3	0 (0)	0 (0)	0 (0)
		5	0.01 (0.01)	0 (0)	0 (0)
		7	99.52 (99.35)	99.94 (99.91)	100 (100)
	BPT	3	0.01 (0.01)	0 (0)	0 (0)
		5	0.39 (0.55)	0.05 (0.08)	0 (0)
		7	0.07 (0.08)	0.01 (0.01)	0 (0)
7	OC	5	0 (0)	0 (0)	0 (0)
		7	0 (0)	0 (0)	0 (0)
		9	58.61 (62.39)	63.31 (69.31)	77.63 (86.88)
	BPP	5	0 (0)	0 (0)	0 (0)
		7	38.45 (32.85)	35.62 (28.81)	22.36 (13.08)
		9	2.94 (4.76)	1.07 (2.06)	0.01 (0.04)
10		3	0.14 (0.54)	0 (0.10)	0 (0)
		5	0.05 (0.15)	0 (0.02)	0 (0)
		7	0.03 (0.05)	0 (0)	0 (0)
		9	57.22 (68.27)	59.95 (74.51)	70.56 (91.14)
		11	42.56 (30.99)	40.03 (25.37)	29.44 (8.86)

## 5.5 PENTÁMERO

Nuestros resultados para el cúmulo de Ni<sub>5</sub> muestran un estado base septuplete en una geometría de pirámide cuadrada ligeramente distorsionada (Fig. 5.2.1). Sin embargo, una estructura M= 5 en una geometría de bipirámide trigonal está más baja en BE por 36 meV. Ambas estructuras muestran un acoplamiento ferromagnético (Fig. 5.2.1). Como la estructura de la pirámide cuadrada puede ser fácilmente vista como una bipirámide trigonal distorsionada[10], y debido a las discrepancias previamente mencionadas, se investigaron los posibles estados de transición que conecten cada dos estructuras cercanas en energía libre de Gibbs.

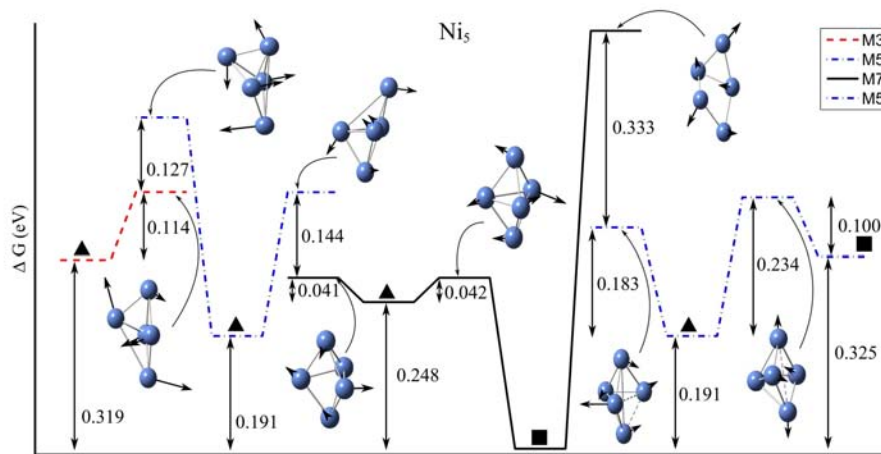


Figura 5.5.1: Perfiles de energía libres que conectan dos estructuras en el mínimo local de multiplicidad de espín distintas para cúmulos de níquel seleccionados. La geometría de pirámide cuadrada está representada por ■ y la bipirámide trigonal está representada por ▲.

Empezamos con el estado septuplete etiquetado con el símbolo ■ en la Figura 5.5.1. Los estados de transición posibles se esquematizan en ésta Figura y se describen de la manera siguiente. El TS que conecta las estructuras pirámide cuadrada en el septuplete (7■) y la bipirámide trigonal en el septuplete (7▲), que pertenecen a la misma PES es observado  $\approx 0.042$  eV por encima del mínimo local 7▲. Las distancias de enlace de la 7▲ entre los átomos de la cima y los átomos que forman el triángulo central son  $\approx 0.02$  Å más grandes que longitudes de enlace que forman el cuadrado en la estructura 7■. El TS muestra un acoplamiento ferromagnético sugiriendo que la transición de 7▲ a 7■ requiere únicamente la reducción de las longitudes de enlace. Los momentos magnéticos locales de la estructura 7▲, que son bajos en los átomos de la cima ( $1.19 \mu_B$ )

y altos en dos de los átomos en el triángulo ( $1.35 \mu_B$ ), se vuelven homogéneos en la estructura  $7\blacksquare$  ( $1.26 \mu_B$ ), solo considerando un átomo con un bajo momento magnético local ( $0.97 \mu_B$ , Fig 5.5.2). Como puede ser apreciado en el perfil de energía, la transición del estado base  $7\blacksquare$  al estado  $7\blacktriangle$  requiere una gran cantidad de energía ( $\approx 0.25$  eV) haciendo esto menos probable.

El TS sobre la misma PES  $M=5$ , entre la pirámide cuadrada quintuplete ( $5\blacksquare$ ) y la bipirámide trigonal quintuplete ( $5\blacktriangle$ ) está  $\approx 100$  meV sobre la  $5\blacksquare$  (Fig 5.5.1, lado derecho), ambas estructuras muestran acoplamiento ferromagnético (Fig. 5.2.1). Para la estructura  $5\blacksquare$ , la distorsión es más evidente, sin embargo las longitudes de enlace en el cuadrado son esencialmente iguales ( $2.29 \text{ \AA}$ ). La transición a la estructura  $5\blacktriangle$  (Fig. 5.5.1, lado izquierdo) incrementa las longitudes de enlace entre los átomos de la cima y los átomos en el triángulo central;  $2.33 \text{ \AA}$  y  $2.35 \text{ \AA}$  respecto a cada átomo de la cima. Esto indica que la ganancia en energía libre resulta en una estructura más abierta. Los momentos magnéticos locales en la  $5\blacksquare$  están más dispersos ( $0.47 \sim 1.1 \mu_B$ ) que aquellos en la  $5\blacktriangle$  ( $0.77 \sim 0.93 \mu_B$ , Fig. 5.5.2), como resultado de una estabilidad mayor los momentos magnéticos locales alcanzan homogeneidad. En el otro caso aunque la diferencia entre el mínimo local  $5\blacktriangle$  y  $5\blacksquare$  es  $\approx 0.134$  eV, para alcanzar el TS de  $5\blacktriangle$  requiere  $234$  meV haciendo esta transición improbable.

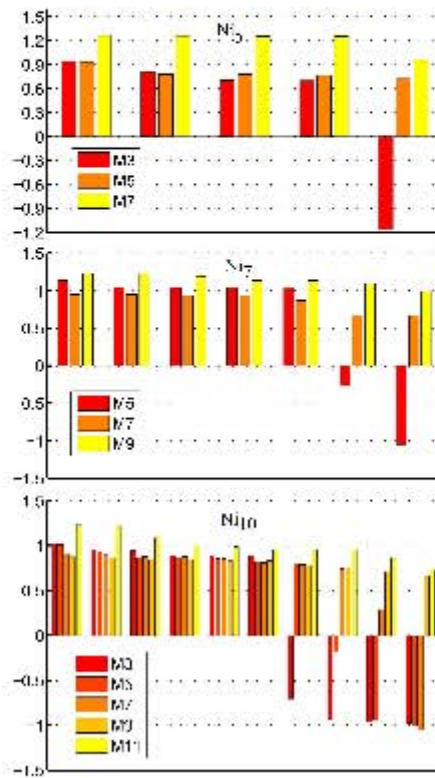


Figura 5.5.2: Momentos magnéticos locales para los mmos globales de cúmulos de níquel seleccionados ( $Ni_5$ ,  $Ni_7$  y  $Ni_{10}$ ).

Otra posible transición puede ser considerada entre la estructura bipirámide trigonal quintuplete ( $5\blacktriangle$ ) y la estructura  $7\blacksquare$ . El mínimo local  $5\blacktriangle$  parece sugerir que una transición a una multiplicidad más alta  $7\blacksquare$  puede ser hecha directamente a por el TS  $M=5$  a través del mecanismo de acoplamiento SO ( $\approx 0.183$  eV). La baja coordinación y el estrechamiento de las longitudes de enlace del  $5\blacktriangle$  al  $7\blacksquare$  resulta en un incremento de los momentos magnéticos locales (Fig. 5.5.2). El TS  $M=5$  muestra una acoplamiento ferromagnético. El TS  $M=7$  (Fig. 5.5.1) de la  $7\blacksquare$  a la  $5\blacktriangle$  es altamente improbable debido a la gran cantidad de energía libre requerida para alcanzarlo ( $\approx 0.707$  eV), a pesar de la pérdida de simetría y el incremento en las longitudes de enlace.

Por otra parte, basado en el mínimo local de la estructura  $5\blacktriangle$  se pueden encontrar dos estados de transición, además de los ya mencionados anteriormente. Uno se dirige hacia la estructura  $7\blacktriangle$  y otra para el triplete bipirámide trigonal ( $3\blacktriangle$ ). El TS  $M=5$  de  $5\blacktriangle$  hacia  $7\blacktriangle$ , que está  $\approx 0.242$  eV por encima de la energía libre, requiere una mayor diferencia en las distancias de enlace entre los átomos de la cima y el triángulo central ( $2.29 \sim 2.37$  Å). El TS  $M=7$  de la estructura  $7\blacktriangle$  a la estructura  $5\blacktriangle$  es energéticamente equivalente ( $\approx 41$  meV) a el TS  $7\blacktriangle$  hacia  $7\blacksquare$  permitiendo la posible transición al estado de espín más bajo a través del mecanismo SO. El caso del TS

$M = 5$  de la 5  $\blacktriangle$  a la estructura 3  $\blacktriangle$  requiere 0.369 eV. Además, una pérdida de homogeneidad de los momentos magnéticos locales indicando un acoplamiento ferrimagnético, observado en el TS. La transición de la estructura 3  $\blacktriangle$  requiere  $\approx 0.114$  eV para alcanzar el mínimo local 7  $\blacktriangle$  manteniendo la misma geometría pero con un reordenamiento de la densidad de espín del acoplamiento ferrimagnético al acoplamiento ferromagnético (Fig. 5.5.2).

## 5.6 Ni<sub>6</sub>

Ni<sub>6</sub> se encuentra cerca de la geometría octaédrica, consistentemente con cálculos teóricos anteriores[11, 15, 25, 27, 31, 32, 34, 35] y resultados experimentales[39]. En este trabajo se encontró  $M=9$  para el estado base en buen acuerdo con resultados previos[11, 15, 27]. También se encontró que cualquier otro isómero aparece más alto en energía ligeramente contribuyendo a la composición total en todas las temperaturas.

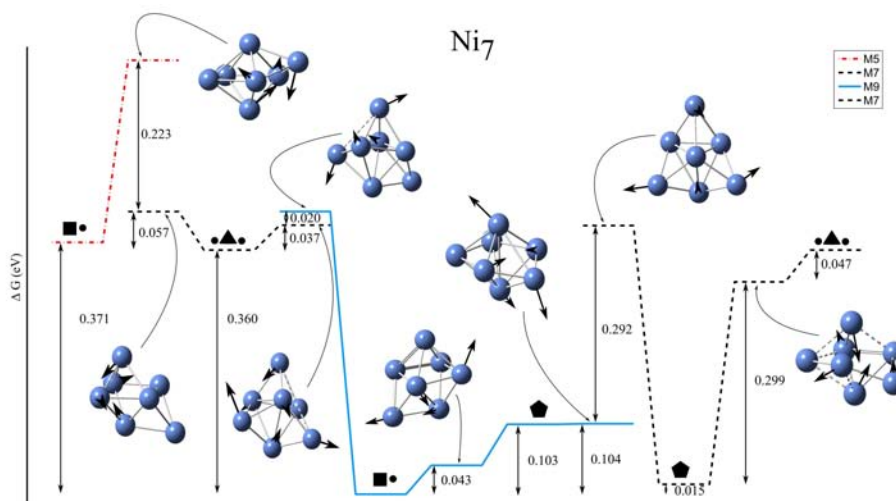


Figura 5.6.1: Perfiles de energía libres que conectan dos estructuras en el mínimo local de multiplicidad de espín distintas para cúmulos de níquel seleccionados.

## 5.7 Ni<sub>7</sub>

Para Ni<sub>7</sub>, una geometría octaédrica con un átomo en una de las caras en la multiplicidad  $M=9$  de estado de espín ha sido encontrada[12, 13, 25-27]. En este trabajo, el estado base para la

estructura de Ni<sub>7</sub> se encuentra en la geometría octaédrica con un átomo en una de las caras con multiplicidad M=9 (Fig. 5.2.1). Sin embargo una bipirámide pentagonal con multiplicidad M=7 se encuentra más baja en BE por 3 meV (Tablas 5.3.1-5.12.1) en buen acuerdo con resultados previos[12, 13]. En la tabla 5.4.1 las abundancias de los cúmulos de Ni<sub>7</sub> en diferentes temperaturas indican la posible competencia entre diferentes estructuras y multiplicidades.

Tabla 5.7.1: ( cont.) Multiplicidades M, orden magnético OM (FI ferrimagnético, FM ferromagnético), distancia promedio a primeros vecinos  $\langle d \rangle$  (en Å), desviación estandar  $\sigma$  (en Å), energía de enlace BE (en eV/atom) y diferencias en energía con respecto al estado base  $\Delta BE$  (en eV/atom) para cúmulos de Ni<sub>n</sub> en el nivel PW91/SD. BE<sub>G</sub> y  $\Delta BE_G$  son las energías libres y las diferencias en energía libres (en eV/atom).

n	Structure	M	OM	$\langle d \rangle$	$\sigma$	BE	$\Delta BE$	BE <sub>G</sub>	$\Delta BE_G$
7a	Octaedro con un átomo	3	FI	2.32	0.05	2.380	0.081	2.063	0.085
		5	FI	2.35	0.05	2.413	0.048	2.095	0.053
		7	FM	2.33	0.05	2.410	0.051	2.096	0.051
		9	FM	2.30	0.03	2.461	0.000	2.148	0.000
		11	FM	2.37	0.04	2.341	0.120	2.024	0.124
7b	Bipirámide pentagonal	3	FI	2.37	0.05	2.386	0.075	2.064	0.083
		5	FI	2.37	0.04	2.396	0.065	2.078	0.070
		7	FM	2.34	0.03	2.458	0.003	2.146	0.002
		9	FM	2.35	0.05	2.448	0.013	2.133	0.015
8	Octaedro con dos átomos	3	FI	2.35	0.04	2.505	0.068	2.173	0.071
		5	FI	2.34	0.05	2.518	0.056	2.187	0.057
		7	FI	2.35	0.05	2.539	0.035	2.206	0.037
		9	FM	2.34	0.04	2.574	0.000	2.244	0.000
		11	FM	2.36	0.04	2.464	0.110	2.136	0.108
9		3	FI	2.32	0.04	2.513	0.099	2.176	0.095
		5	FI	2.35	0.06	2.567	0.045	2.229	0.042
		7	FI	2.35	0.04	2.586	0.026	2.245	0.026
		9	FM	2.33	0.04	2.564	0.048	2.228	0.043
		11	FM	2.35	0.05	2.612	0.000	2.271	0.000
		13	FM	2.35	0.05	2.492	0.120	2.156	0.115
10	Antiprisma	3	FI	2.36	0.04	2.651	0.017	2.298	0.021
		5	FI	2.37	0.04	2.647	0.021	2.295	0.024
		7	FI	2.34	0.03	2.643	0.025	2.293	0.026
		9	FM	2.35	0.06	2.668	0.000	2.319	0.000
		11	FM	2.36	0.05	2.665	0.003	2.318	0.001
		13	FM	2.34	0.03	2.619	0.049	2.272	0.047

El TS que conecta la multiplicidad M=9 del octaedro con un átomo en una de las caras (9■●) y la multiplicidad M=9 de la estructura de la bipirámide pentagonal (9◇) cercana en energía libre (Fig 5.6.1) está  $\approx$  43 meV sobre el estado base 9■●. La estructura del TS está cercana



en geometría a la estructura 9■● que indica que la ganancia en energía de la estructura 9◇ a la estructura 9■● es debido al acortamiento de las longitudes de enlace entre los átomos en el octaedro y el reordenamiento de los momentos magnéticos locales de la 9◇ ( $1.05 \sim 1.30 \mu_B$ ) a la 9■● ( $1.00 \sim 1.22 \mu_B$ , Fig. 5.5.2) conservando el acoplamiento ferromagnético. Otra posible transición en la misma PES es de la estructura 9◇ a la estructura de la bipirámide pentagonal en el septuplete (7◇). Este TS parece ser equivalente al TS previamente mencionado debido a que está 1 meV sobre el mínimo local 9◇. El mecanismo de acoplamiento SO puede ser el responsable de alcanzar un estado de multiplicidad más baja preservando la geometría mediante únicamente incrementar las longitudes de enlace entre los átomos en el pentágono y disminuyendo las longitudes de enlace entre los átomos de la cima y los átomos en el pentágono para alcanzar ambos: longitudes de enlace homogéneas ( $2.34 \text{ \AA}$ , Tablas 5.3.1-5.12.1) y momentos magnéticos locales homogéneos ( $0.87 \sim 0.95 \mu_B$ , Fig. 5.5.2) dejando únicamente los átomos de las cimas con un momento magnético más bajo ( $0.67 \mu_B$ ). Por otra parte el TS de la estructura 9■● a la M=7 bipirámide trigonal con dos átomos en sus caras (7●▲●) es muy improbable debido a la gran cantidad de energía ( $\approx 417 \text{ meV}$ ).

El TS de la 7●▲● a la 7◇ (lado derecho Fig. 5.6.1) es posible en la misma PES ganando energía de la 7●▲● ( $\approx 47 \text{ meV}$ ) para alcanzar el TS formando una estructura central más abierta cercana a la geometría 7◇. Las longitudes de enlace promedio para ambas estructuras son casi las mismas (Tablas 5.3.1-5.12.1), pero los momentos magnéticos locales se reordenan de la 7●▲● ( $0.72 \sim 0.92 \mu_B$ ) a la 7◇ ( $0.87 \sim 0.95 \mu_B$ ) como fue previamente mencionado. Un acoplamiento FM se observa en ambas estructuras. En la misma PES el TS de la 7◇ hacia un estado de espín más alto (M=9) es altamente improbable debido a la energía libre requerida ( $\approx 396 \text{ meV}$ ) y el mecanismo SO.

Dos posibles TS son observados en la misma M=7 PES (lado izquierdo Fig. 5.6.1) empezando de la estructura 7●▲●. El primero es para alcanzar un estado de espín más alto (M=9) que está  $\approx 37 \text{ meV}$  sobre el mínimo local. La alta homogeneidad de los momentos magnéticos locales se observa en la 9◇ (Fig. 5.5.2) permitiendo la transición debido al mecanismo de acoplamiento SO para alcanzar el estado base. El segundo TS se observa para ir a la estructura M=5 octaedro con un átomo en una de las caras 5■● ( $\approx 57 \text{ meV}$ ). Este TS puede ser el menos probable debido a que requiere, a través del mecanismo SO, ir de un acoplamiento FM a un acoplamiento FI en la estructura y la elongación de las longitudes de enlace.

El último TS observado es de la estructura 5■● para alcanzar un estado de espín más alto (M=7). El TS está  $\approx 280 \text{ meV}$  sobre el mínimo local dejando a éste TS improbable.

El análisis de población de estos isómeros cercanos en BE arroja una contribución en 135.5 K. para la 9 $\blacksquare$  de 86.88 % y para la 7 $\diamond$  de 13.08 %, la contribución calculada utilizando la energía libre se observa similar (77.63 % y 22.36 % respectivamente). Para temperatura ambiente (293.15K) la 9 $\blacksquare$  contribución disminuye (69.31 % y 63.31 %, energía electrónica y energía libre respectivamente), se incrementa para la 7 $\diamond$  (28.81 % y 35.62 %, energía electrónica y energía libre respectivamente) y una nueva contribución aparece para la 9 $\diamond$  (2.06 % y 1.07 %, energía electrónica y energía libre respectivamente). Para una temperatura más alta (400K) la disminución en la contribución para la 9 $\blacksquare$  es más evidente (62.39 % y 58.61 %, energía electrónica y energía libre respectivamente), el incremento para la 7 $\diamond$  (32.85 % y 38.45 %, energía electrónica y energía libre respectivamente) y la contribución para la 9 $\diamond$  se vuelve más evidente (4.76 % and 2.94 %, energía electrónica y energía libre respectivamente).

## 5.8 Ni<sub>8</sub>

Para Ni<sub>8</sub>, diferentes geometrías cercanas relacionadas entre si han sido reportadas para el estado base. Un 4,4 prisma trigonal con un átomo en una cara[25], y un bidisfenoide D<sub>2d</sub>[11, 27], y una simetría T<sub>d</sub>[26]. Nuestros resultados son consistentes con una geometría bidisfenoide en un estado base M=9.

## 5.9 Ni<sub>9</sub>

Para Ni<sub>9</sub> Curotto *et al.*[25] sugieren como la estructura mínima a un anti-prisma trigonal gemelo como un fragmento de un cristal hcp. Futschek *et al.*[27] encuentran una estructura con un átomo en una de las caras C<sub>1h</sub> en el estado M=9 de espín. Un prisma triangular con tres átomos en las caras se ha reportado por Lu *et al.*[11] y Song [34] en el estado M=9 de espín. Sin embargo en este trabajo encontramos, un estado base bien definido en la multiplicidad M=11 con una geometría compartida entre un octaedro y una bpirámide trigonal.

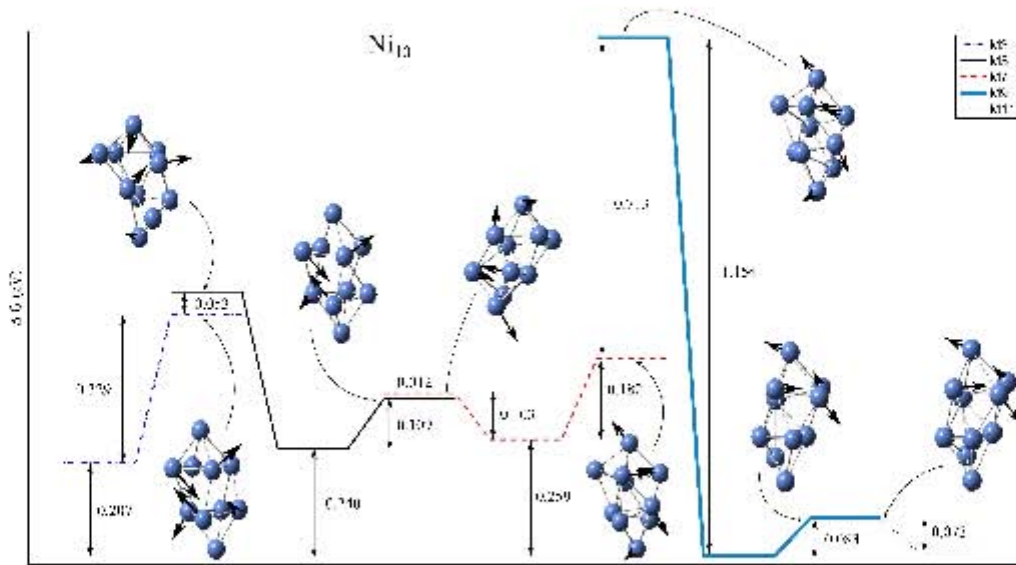


Figura 5.9.1: Perfiles de energía libres que conectan dos estructuras en el mínimo local de multiplicidad de espín distintas para cúmulos de níquel seleccionados.

### 5.10 Ni<sub>10</sub>

El cúmulo de Ni<sub>10</sub> muestra una competencia interesante entre varias estructuras cercanas en geometría con distintas multiplicidades de espín. El análisis de la abundancia para los cúmulos de Ni<sub>10</sub> (Tabla 5.4.1) indica una competencia entre las estructuras M=9 y M=11. Las contribuciones para los estados de espín más bajos (M= 3 ~ 7) no son estadísticamente significativas debido a que son menores a 0.5 %. El estado base se encuentra como un 4,4 antiprisma cuadrado con un átomo en una de las caras como los resultados previos[25, 27] (pirámide doble) en un estado de espín M=9. Una estructura (M= 11) está casi degenerada por BE= 3 meV debajo del estado base. El TS del perfil energético (Fig. 5.9.1) claramente indica que la estructura de pirámide doble (M=9) es la estructura más estable y la transición a una estructura de multiplicidad (M= 11) es posible debido a que las barreras de energía para alcanzar el TS en M= 9 o M= 11 es baja ( $\approx 83$  meV). Los momentos magnéticos locales en el estado base (M= 9) son más homogéneos ( $0.66 \sim 0.84 \mu_B$ ) que en la estructura M= 11 ( $0.73 \sim 1.24 \mu_B$ , Fig. 5.5.2) permitiendo a la estructura M=9 ser más favorable. Por otro lado, un campo extenso de estructuras aparece para multiplicidades bajas (M= 3 ~ 7). La barrera de energía que separa la estructura del estado base a la estructura M=7 es alta ( $\approx 1.154$  eV) haciendo que esta transformación sea muy improbable. Sin embargo, una estructura M=7 puede más fácilmente evolucionar al estado base, debido a que la barrera de energía está alrededor de 0.182 eV reor-

denando los momentos magnéticos locales de un acoplamiento FI a un acoplamiento FM casi manteniendo las BL.

Otro posible TS de la estructura M=7 es para alcanzar una estructura más baja en BE y estado de espín (4 meV, M=5 respectivamente), el TS está 103 meV sobre el mínimo local M=7 ésta transición requiere el mecanismo de acoplamiento de SO para disminuir el estado de espín, manteniendo el acoplamiento FI e incrementando las BL  $\approx 3 \text{ \AA}$ . Por otra parte el TS equivalente de M=5 hacia éste mínimo M=7 mencionado ( $\approx 109 \text{ meV}$ ) requiere el arreglo de los momentos magnéticos locales a un orden más homogéneo debido al mecanismo de acoplamiento SO. El otro posible TS en la M=5 PES es para alcanzar un estado de espín más bajo M=3 ( $\approx 349 \text{ meV}$ ) siendo este altamente improbable. Para el último TS del estado M=3 hacia un estado más alto M=5 necesita 329 meV para llegar a él.

### 5.11 Ni<sub>11</sub>

Ni<sub>11</sub> se ha reportado como un prisma trigonal distorsionado con un átomo en una de las caras[25, 27], una bipirámide pentagonal con cuatro átomos en las caras[34] y una estructura de tres capas con 3-5-3 como la apilación de los átomos[11]. Nuestros resultados muestran que el estado base tiene multiplicidad M=11 en una geometría bipirámide trigonal anti-gemela con tres átomos en las caras.

### 5.12 Ni<sub>12</sub>

Ni<sub>12</sub> se ha reportado como una estructura de anti-prisma cuadrado con un átomo en una de las caras[25] como el cúmulo de Ni<sub>10</sub>, un icosaedro incompleto[27] en un estado base M=9 y una estructura de tres capas con 3-6-3 como el apilamiento de los átomos[11]. Sin embargo, nosotros encontramos una geometría bien definida M=11 en un octaedro anti-gemelo con dos átomos en las caras para el estado base.

Tabla 5.12.1: (cont.) Multiplicidades  $M$ , orden magnético OM (FI ferrimagnético, FM ferromagnético), distancia promedio a primeros vecinos  $\langle d \rangle$  (en Å), desviación estandar  $\sigma$  (en Å), energía de enlace BE (en eV/atom) y diferencias en energía con respecto al estado base  $\Delta BE$  (en eV/atom) para cúmulos de  $Ni_n$  en el nivel PW91/SD.  $BE_G$  y  $\Delta BE_G$  son las energías libres y las diferencias en energía libres (en eV/atom).

n	Structure	M	OM	$\langle d \rangle$	$\sigma$	BE	$\Delta BE$	$BE_G$	$\Delta BE_G$
11		3	FI	2.34	0.05	2.689	0.040	2.330	0.043
		5	FI	2.33	0.04	2.684	0.045	2.328	0.045
		7	FI	2.35	0.06	2.695	0.033	2.338	0.034
		9	FM	2.35	0.05	2.715	0.014	2.359	0.014
		11	FM	2.36	0.04	2.729	0.000	2.372	0.000
		13	FM	2.35	0.04	2.691	0.038	2.339	0.033
12		5	FI	2.35	0.04	2.722	0.055	2.359	0.057
		7	FI	2.36	0.03	2.732	0.045	2.370	0.047
		9	FM	2.36	0.04	2.752	0.025	2.393	0.023
		11	FM	2.34	0.04	2.777	0.000	2.416	0.000
		13	FM	2.36	0.04	2.736	0.041	2.378	0.038

### 5.13 CONCLUSIONES

Sobre el estudio de los cúmulos de níquel se reportaron las propiedades estructurales, magnéticas y los estados de transición de diversas estructuras de  $Ni_n$  ( $2 \leq n \leq 12$ ) que son cercanas en energía una de otra. Los cúmulos de  $Ni_{3-8}$  muestran pequeñas distorsiones con respecto a altas geometrías simétricas. Sin embargo los cúmulos de  $Ni_{9-12}$  muestran estructuras que son difíciles de asignar a una forma de alta simetría. La segunda diferencia en energía mostró que los cúmulos  $Ni_2$ ,  $Ni_6$  y  $Ni_8$  son las estructuras más estables, en buen acuerdo con los reportes previos. Los momentos magnéticos calculados se encontraron cercanos a los estudios teóricos previos. El momento magnético promedio se encontró de igual forma en buen acuerdo con los resultados experimentales, mostrando diferencias que pueden ser atribuidas, tanto a la precisión de los cálculos computacionales como a la contribución del momento angular.

El análisis de la densidad de espín mostró que los cúmulos de  $Ni_n$  ( $4 \leq n$ ) muestran un acoplamiento ferrimagnético a bajos estados de espín alcanzando un acoplamiento ferromagnético para altos estados de espín. Los cúmulos de  $Ni_2$  y  $Ni_3$  son ferromagnéticos para todos los estados de espín.

El estado base de  $Ni_5$  muestra diferencias en la geometría con respecto a los mínimos locales vecinos. El análisis del promedio térmico muestra que los cúmulos de  $Ni_5$  están completamente dominados por la pirámide cuadrada en el estado de espín septeto. Esto se observa claramente

en los perfiles de la energía libre. La transición a distintas geometrías, tanto en la misma como a distinta superficie de energía potencial, es altamente improbable.

El cúmulo de  $Ni_7$  muestra diferencias en las estructuras de los mínimos locales que pertenecen a diferentes superficies de energía potencial. El estado base y los mínimos locales más cercanos muestran una competencia en los cálculos de los promedios térmicos. El cúmulo de  $Ni_7$  es mayormente dominado por la estructura octaédrica con un átomo en una de las caras, en el estado de espín nonete. A temperatura ambiente o mayor, una pequeña contribución aparece para la estructura de bipirámide pentagonal en el estado de espín nonete y la contribución para la bipirámide pentagonal en el estado de espín septeto se vuelve más significativa. Los perfiles de la energía libre mostraron que una transición entre las estructuras casi degeneradas en energía es improbable.

Para el cúmulo de  $Ni_{10}$  una competencia entre dos estructuras casi degeneradas, se observa en el cálculo de los promedios térmicos. Ambas estructuras muestran esencialmente la misma geometría y la contribución a la composición total está mayormente dominada por el estado nonete a bajas temperaturas. La estructura con estado de espín  $M=11$  se vuelve más evidente su participación conforme la temperatura aumenta, alcanzando casi la misma presencia a altas temperaturas para ambos estados de espín de las estructuras. Los perfiles de energía muestran que los estados de transición entre ambas estructuras no se puede distinguir desde cualesquiera de los dos mínimos locales, dejando que el mecanismo de acoplamiento de espín-órbita sea el responsable de alcanzar un estado de espín más alto o más bajo.

Tabla 5.12.2: Frecuencias  $\nu$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) para las estructuras de mínima energía de cúmulos de  $\text{Ni}_n$  ( $3 \leq n \leq 12$ ) en el nivel de teoría PW91/SD.

	$\nu$		
Ni <sub>3</sub>	211.42	217.71	328.61
Ni <sub>4</sub>	145.49	153.71	155.55
	192.76	286.34	338.73
Ni <sub>5</sub>	57.20	164.86	165.20
	173.76	195.07	238.83
	265.98	267.60	319.50
Ni <sub>6</sub>	93.83	98.13	102.81
	110.37	175.80	207.65
	216.67	218.61	236.58
	268.81	269.95	310.96
Ni <sub>7</sub>	51.18	60.48	75.37
	93.22	138.42	173.20
	197.73	205.51	215.99
	227.01	229.18	266.02
	270.44	281.57	301.30
Ni <sub>8</sub>	58.34	87.97	100.00
	122.25	126.68	143.91
	145.55	169.18	170.02
	183.13	211.85	220.90
	234.78	244.69	253.73
	277.57	292.11	293.06
Ni <sub>9</sub>	84.36	92.66	100.71
	103.32	104.82	106.04
	118.63	125.94	155.24
	178.04	197.91	205.66
	212.76	222.23	226.12
	244.62	257.81	265.60
	281.00	293.41	304.06

Tabla 5.12.3: (cont.) Frecuencias  $\nu$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) para las estructuras de mínima energía de cúmulos de  $\text{Ni}_n$  ( $3 \leq n \leq 12$ ) en el nivel de teoría PW91/SD.

	$\nu$		
Ni <sub>10</sub>	67.03	74.65	81.25
	87.62	113.12	124.16
	126.34	131.61	136.76
	148.24	158.33	173.80
	184.26	190.77	204.38
	212.95	217.17	228.40
	253.86	266.16	277.89
	289.87	297.45	337.98
Ni <sub>11</sub>	63.66	77.44	83.53
	85.58	98.30	109.79
	118.49	124.95	134.64
	143.63	150.55	156.55
	176.55	182.20	193.31
	206.72	211.57	226.39
	229.04	234.35	242.26
	254.16	259.04	269.53
	284.93	312.44	314.67
Ni <sub>12</sub>	42.04	70.95	76.66
	84.72	94.41	107.72
	116.19	117.91	123.63
	132.08	134.99	143.71
	152.34	155.10	164.89
	178.83	185.84	197.03
	207.46	208.19	218.78
	240.09	246.00	249.08
	260.97	271.18	279.80
	285.62	301.50	308.70



---

## CÚMULOS DE ALUMINIO

---

En éste capítulo se van a describir los resultados que se han obtenido en el estudio de la estructura electrónica de lo cúmulos de aluminio. Estos resultados han sido el objeto de una comunicación científica publicada recientemente[98].

### 6.1 AL<sub>2</sub>

Durante las últimas décadas los cúmulos de Al<sub>2</sub> han sido extensamente investigados, de ambas maneras tanto experimentalmente [99] como teóricamente [4, 46, 100-110]. La espectroscopía resonante de ionización de dos fotones reporta un estado fundamental  $^3\Pi_u$  [99]. Para éste estado la longitud de enlace (BL) es  $2.7011 \pm 0.0015 \text{ \AA}$ , la energía de disociación ( $D_e$ ) es  $1.34 \pm 0.06 \text{ eV}$  y la frecuencia vibracional es de  $285.8 \text{ cm}^{-1}$ . En el mismo trabajo un estado  $^3\Sigma_g^-$  también se reporta con BL de  $2.4665 \pm 0.0024 \text{ \AA}$  y una frecuencia de  $350.01 \text{ cm}^{-1}$ . También la *energía vertical de ionización* (VIE) se reporta experimentalmente [111] (Tabla 6.1.1).

Tabla 6.1.1: Energía vertical de ionización (eV) para el nivel TPSS/aug-cc-pVTZ y resultados experimentales disponibles (Expt)[111].

	TPSS	Expt
Al <sub>2</sub>	6.31	6.0 – 6.42
Al <sub>3</sub>	6.56	6.42 – 6.5
Al <sub>4</sub>	6.65	$\geq 6.5$
Al <sub>6</sub>	6.50	6.0 – 6.42
Al <sub>8</sub>	6.20	$\sim 6.42$

Nuestros resultados de la estructura electrónica de Al<sub>2</sub> indican que el estado fundamental es el  $^3\Pi_u$  cuando se usan las bases doble- $\zeta$  D95 y el pseudo-potencial SDecp en conjunto con los funcionales PBE, PW91, TPSS y revTPSS, en buen acuerdo con tratamientos de pseudo-potenciales previamente reportados [102, 103] (Tabla 6.1.2).

Tabla 6.1.2: Energía electrónica total de Al<sub>2</sub> (en a.u.) para los estados de espín  $^1\Sigma_g^-$  y  $^3\Sigma_g^-$ ,  $^3\Pi_u$  en diferentes niveles de teoría (De manera que se simplifiquen los valores numéricos se requiere sumar -484 a.u. a excepción de los cálculos SDecp donde se requiere sumar -3 a.u.).

	PBE			PW91		
	$^1\Sigma_g^-$	$^3\Sigma_g^-$	$^3\Pi_u$	$^1\Sigma_g^-$	$^3\Sigma_g^-$	$^3\Pi_u$
SDecp	-0.8976	-0.9352	-0.9375		-0.9404	-0.9429
D95	-0.4483	-0.4723	-0.4743	-0.6836	-0.7075	-0.7095
DGDZVP	-0.4140	-0.4400	-0.4391	-0.6505	-0.6763	-0.6756
DGTZVP	-0.4643	-0.4906	-0.4894	-0.7009	-0.7269	-0.7259
TZVP	-0.4829	-0.5090	-0.5080	-0.7175	-0.7433	-0.7425
Def2TZVPP	-0.4902	-0.5170	-0.5154	-0.7257	-0.7522	-0.7509
aug-cc-pVDZ	-0.4675	-0.5065	-0.5057	-0.7007	-0.7405	-0.7400
aug-cc-pVTZ	-0.4939	-0.5206	-0.5194	-0.7286	-0.7550	-0.7540
aug-cc-pVQZ	-0.4869	-0.5277	-0.5263	-0.7361	-0.7627	-0.7616
CBS	-0.4739	-0.5350	-0.5336	-0.7420	-0.7708	-0.7696
	TPSS			revTPSS		
	$^1\Sigma_g^-$	$^3\Sigma_g^-$	$^3\Pi_u$	$^1\Sigma_g^-$	$^3\Sigma_g^-$	$^3\Pi_u$
SDecp	-0.9238	-0.9371	-0.9423	-0.9188	-0.9315	-0.9373
D95	-0.7499	-0.7724	-0.7755	-0.5524	-0.5740	-0.5769
DGDZVP	-0.7088	-0.7343	-0.7341	-0.5147	-0.5329	-0.5325
DGTZVP	-0.7602	-0.7860	-0.7855	-0.5581	-0.5831	-0.5824
TZVP	-0.7175	-0.8105	-0.8104	-0.5868	-0.6115	-0.6112
Def2TZVPP	-0.7906	-0.8169	-0.8161	-0.5916	-0.6171	-0.6161
aug-cc-pVDZ	-0.7826	-0.8090	-0.8090	-0.5851	-0.6106	-0.6105
aug-cc-pVTZ	-0.7962	-0.8225	-0.8220	-0.5984	-0.6238	-0.6232
aug-cc-pVQZ	-0.8019	-0.8284	-0.8278	-0.6035	-0.6291	-0.6283
CBS	-0.8074	-0.8344	-0.8335	-0.6083	-0.6343	-0.6333

También se reporta consistentemente un estado excitado  $^3\Sigma_g^-$  mediante cálculos computacionales de DFT [4, 102-105] y CCSD(T) [100, 104, 107], de la misma manera cálculos de interacción de configuraciones con excitaciones simples y dobles (MRSDCI) han sido llevadas a cabo por Shinde y Shukla [110] obteniendo el estado excitado  $^3\Sigma_g^-$ . Nosotros encontramos para los cálculos computacionales de DFT haciendo uso de los conjuntos de bases doble- $\zeta$ : DGDZVP, triple- $\zeta$ : DGTZVP, TZVP, def2-TZVPP y aug-cc-pVxZ (x=D, T, Q), el estado  $^3\Sigma_g^-$  como el estado fundamental en buena consistencia con reportes previos [106, 108]. En particular para el nivel de teoría TPSS/aug-cc-pVDZ, ambos estados  $^3\Pi_u$  y  $^3\Sigma_g^-$  aparecen como degenerados.

Además de estos resultados, los métodos CCSD(T) y MP4 muestran un estado base  $^3\Pi_u$  para los conjuntos de bases TZVP and aug-cc-pVxZ (x=D, T, Q) (Tabla 6.1.3) en buen acuerdo con reportes previos [100, 104, 107, 109, 110].

Tabla 6.1.3: Energía total de Al<sub>2</sub> (en a.u.) para los estados de espín singlete  $^1\Sigma_g^-$  y triplete  $^3\Sigma_g^-$ ,  $^3\Pi_u$  obtenidos con los conjuntos de bases ( $x=D,T,Q$ ) y la extrapolación a conjunto de base completa (CBS) empleando los métodos perturbativos MP4 y CCSD(T) (De manera que se simplifiquen los valores numéricos se requiere sumar -483 a.u.) y diferencia en energía  $\Delta = ^3\Pi_u - ^3\Sigma_g^-$  (en eV/átomo).

		TZVP	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVQZ	CBS
MP4	$^1\Sigma_g^-$	-0.8555	-0.8729	-0.8973	-0.9033	-0.9077
	$^3\Sigma_g^-$	-0.8779	-0.8853	-0.9093	-0.9154	-0.9200
	$^3\Pi_u$	-0.8794	-0.8877	-0.9111	-0.9167	-0.9207
	$\Delta$	-0.020	-0.068	-0.048	-0.035	-0.020
CCSD(T)	$^1\Sigma_g^-$	-0.8603	-0.8782	-0.9025	-0.9086	-0.9132
	$^3\Sigma_g^-$	-0.8797	-0.8874	-0.9115	-0.9178	-0.9227
	$^3\Pi_u$	-0.8821	-0.8903	-0.9137	-0.9196	-0.9240
	$\Delta$	-0.032	-0.081	-0.061	-0.048	-0.037

Para los métodos altamente correlacionados CCSD(T) (MP4), la diferencia en energía entre el estado excitado  $^3\Sigma_g^-$  sobre el estado base  $^3\Pi_u$  disminuyó desde 81 meV (68 meV) empleando el conjunto de base aug-cc-pVDZ hasta 48 meV (35 meV) empleando el conjunto de base aug-cc-pVQZ. La extrapolación de base completa (CBS) reduce estas diferencias a 37 meV y 20 meV para las técnicas CCSD(T) y MP4 respectivamente. En contraste a los cálculos post-Hartree-Fock, donde una reducción en la brecha de energía es observada (aug-cc-pVDZ  $\rightarrow$  aug-cc-pVQZ  $\rightarrow$  CBS), los cálculos de DFT incrementan la diferencia de energía (dependiendo del nivel de teoría) entre 1 – 11 meV hasta 12 – 19 meV en la extrapolación CBS favoreciendo el estado  $^3\Sigma_g^-$  como el estado fundamental (Table 6.1.4).

Cuando se usan los conjuntos de bases triple- $\zeta$  y mayores en los cálculos de DFT, la longitud de enlace para el estado  $^3\Pi_u$  varía entre 2.74 – 2.77 Å (Table 6.1.5) en acuerdo con reportes previos [4, 102-105, 109]. En el caso del estado  $^3\Sigma_g^-$  la BL varía entre 2.48 – 2.51 Å también consistente con reportes previos [4, 102, 103, 105, 106, 108] dependiendo del funcional y del conjunto de base. La BL obtenida con el conjunto de base pequeño D95 o el pseudo-potencial SDecp fue sistemáticamente más larga, ambas en buen acuerdo con reportes previos empleando tratamientos similares [101, 102].

En cálculos computacionales previos de CCSD(T) para los estados  $^3\Pi_u$  y  $^3\Sigma_g^-$  las BL encontradas estuvieron dentro de 2.702 – 2.766 Å [100, 104, 107, 109] y 2.468 – 2.537 Å [100, 104, 107] respectivamente, dependiendo del conjunto de base empleado. Nuestros cálculos CCSD(T) y MP4 están en buen acuerdo con estos resultados. Particularmente, los cálculos realizados con la base aug-cc-pVQZ son directamente comparables con los experimentos de espectroscopía previamente mencionados [99]. Nosotros encontramos un estado fundamental  $^3\Pi_u$  con BL de 2.717 (CCSD(T)) y 2.714 (MP4) Å con frecuencias normales de 284.2 cm<sup>-1</sup> (CCSD(T)) y

Tabla 6.1.4: Diferencia en la energía total para Al<sub>2</sub> entre los estados electrónicos  ${}^3\Pi_u$  y el  ${}^3\Sigma_g^-$  ( ${}^3\Pi_u - {}^3\Sigma_g^-$  en eV/átomo) a diferentes niveles de teoría. Un valor positivo indica que el estado  ${}^3\Sigma_g^-$  es la estructura más estable (La extrapolación CBS se calcula para para el conjunto de base aug-cc-pVxZ (x=D,T,Q)).

	PBE	PW91	TPSS	revTPSS
SDecp	-0.031	-0.034	-0.071	-0.079
D95	-0.027	-0.027	-0.042	-0.039
DGDZVP	0.012	0.010	0.003	0.005
DGTZVP	0.016	0.014	0.007	0.010
TZVP	0.014	0.011	0.002	0.005
Def2TZVPP	0.022	0.018	0.011	0.014
aug-cc-pVDZ	0.011	0.007	0.000	0.001
aug-cc-pVTZ	0.016	0.014	0.007	0.008
aug-cc-pVQZ	0.019	0.015	0.008	0.011
CBS	0.019	0.016	0.012	0.014

286.6 cm<sup>-1</sup> (MP4) (Table 6.1.6) y  $D_e = 1.42$  eV (CCSD(T) y MP4). El estado  ${}^3\Sigma_g^-$  ha sido encontrado con una BL de 2.485 (2.473)Å y una frecuencia vibracional de 348.2 (361.6) cm<sup>-1</sup> en el nivel de teoría CCSD(T) (MP4). En la Fig. 6.1.1 comparamos el comportamiento de los cálculos DFT y CCSD(T) para el cúmulo de Al<sub>2</sub> empleando los conjuntos de bases TZVP y aug-cc-pVTZ, puede ser apreciado que el estado de espín  ${}^3\Pi_u$  está bien definido como el estado base para el método CCSD(T) mientras que para los cálculos DFT el estado base  ${}^3\Sigma_g^-$  aparece ligeramente por debajo del estado  ${}^3\Pi_u$ .

Tabla 6.1.5: La longitud de enlace Al<sub>2</sub> BL (en Å) y la frecuencia vibracional  $\nu$  (en cm<sup>-1</sup>) a diferentes niveles de teoría. (Los datos experimentales [99]:  ${}^3\Sigma_g^-$  d=2.4665 ± 0.0024 Å y  $\nu=350.01$  cm<sup>-1</sup>,  ${}^3\Pi_u$  d=2.7011 ± 0.0015 Å,  $\nu=285.8$  cm<sup>-1</sup>)

	PBE		PW91		TPSS		revTPSS		
	BL	$\nu$	BL	$\nu$	BL	$\nu$	BL	$\nu$	
${}^3\Sigma_g^-$	SDD	2.57	312.6	2.57	310.9	2.59	294.5	2.61	282.4
	D95	2.57	298.3	2.57	298.5	2.57	295.9	2.57	295.0
	DGDZVP	2.50	338.9	2.50	337.5	2.48	347.0	2.48	346.8
	DGTZVP	2.49	340.1	2.49	338.8	2.48	347.5	2.48	347.7
	TZVP	2.50	342.8	2.49	341.3	2.49	349.8	2.49	349.0
	Def2TZVPP	2.49	344.0	2.49	342.9	2.48	349.9	2.48	349.6
	AUG-cc-pVDZ	2.51	340.4	2.50	338.7	2.50	346.2	2.50	345.4
	AUG-cc-pVTZ	2.49	343.0	2.49	341.9	2.48	348.9	2.49	348.2
	AUG-cc-pVQZ	2.49	342.1	2.49	341.1	2.48	349.0	2.48	348.5
${}^3\Pi_u$	SDD	2.86	239.4	2.86	239.3	2.90	218.8	2.92	210.3
	D95	2.88	218.4	2.88	218.9	2.87	221.9	2.87	221.5
	DGDZVP	2.77	255.6	2.77	255.6	2.75	262.6	2.75	263.5
	DGTZVP	2.77	254.1	2.77	254.4	2.75	259.8	2.75	260.9
	TZVP	2.76	258.5	2.76	258.9	2.75	262.5	2.75	262.9
	Def2TZVPP	2.76	260.3	2.75	260.8	2.74	265.3	2.74	265.8
	AUG-cc-pVDZ	2.77	258.4	2.77	258.5	2.75	262.9	2.75	263.4
	AUG-cc-pVTZ	2.76	259.4	2.75	259.8	2.74	263.9	2.74	264.8
	AUG-cc-pVQZ	2.76	258.7	2.75	259.0	2.74	264.2	2.74	264.9

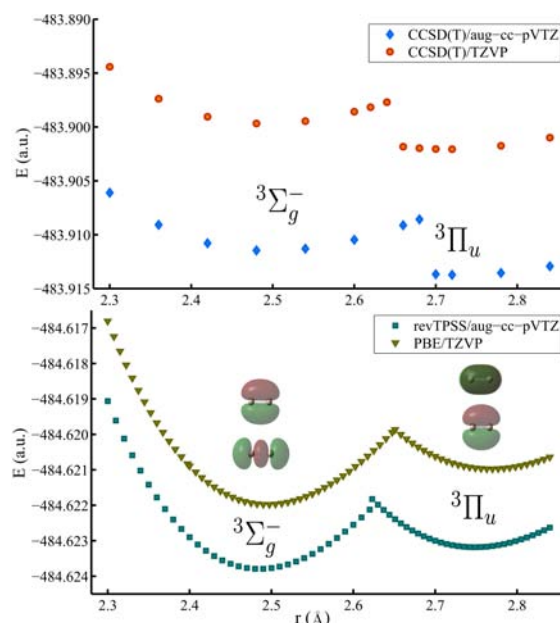


Figura 6.1.1: Exploración de la energía para el estado de espín triplete del cúmulo de Al<sub>2</sub> empleando la teoría de coupled-cluster (CCSD(T)) y el funcional meta-GGA revTPSS utilizando la base aumentada (aug-cc-pVTZ) y la base triple- $\zeta$ . Los estados base están etiquetados para el  ${}^3\Pi_u$  (TZVP base: 2.76 Å (PBE) y 2.714 Å (CCSD(T)), aug-cc-pVTZ base: 2.74 Å (revTPSS) y 2.728 Å (CCSD(T)).) y el  ${}^3\Sigma_g^-$  (TZVP base: 2.50 Å (PBE) y 2.493 Å (CCSD(T)), aug-cc-pVTZ base: 2.49 Å (revTPSS) y 2.497 Å (CCSD(T))). Por conveniencia un cambio de la escala de energía fue introducido. Entonces es necesario agregar 0.020(0.113) a.u. para el CCSD(T)/TZVP (PBE/TZVP).

Tabla 6.1.6: Longitud de enlace BL (en Å) de Al<sub>2</sub> y frecuencia vibracional  $\nu$  (en cm<sup>-1</sup>) en los niveles de teoría MP4 y CCSD(T) (Datos experimentales[99]:  ${}^3\Sigma_g^-$  d=2.4665 ± 0.0024 Å y  $\nu=350.01$  cm<sup>-1</sup>,  ${}^3\Pi_u$  d=2.7011 ± 0.0015 Å,  $\nu=285.8$  cm<sup>-1</sup>).

		MP4		CCSD(T)	
		BL	$\nu$	BL	$\nu$
${}^3\Sigma_g^-$	TZVP	2.487	355.0	2.493	348.6
	aug-cc-pVDZ	2.524	343.0	2.538	330.5
	aug-cc-pVTZ	2.485	357.3	2.497	345.1
	aug-cc-pVQZ	2.473	361.7	2.485	348.2
${}^3\Pi_u$	TZVP	2.711	292.8	2.714	289.8
	aug-cc-pVDZ	2.763	274.7	2.767	271.8
	aug-cc-pVTZ	2.725	284.4	2.728	282.1
	aug-cc-pVQZ	2.714	286.6	2.717	284.2

## 6.2 AL<sub>3</sub>

El cúmulo de Al<sub>3</sub> ha sido también extensamente estudiado, tanto experimentalmente [112-114] como teóricamente[46, 100, 103-105, 107-109, 115, 116]. Resonancia de electron-espín de alta resolución del cúmulo de Al<sub>3</sub> ha sido llevada a cabo y se ha obtenido el estado base  ${}^2A'_1$  en una geometría D<sub>3h</sub> [112]. Un estado base doblete  ${}^2A'_1$  en una simetría D<sub>3h</sub> ha sido consistentemente obtenido por cálculos DFT y CCSD(T) [46, 100, 103-105, 107-109, 115, 116]. En la presente tesis el cúmulo de Al<sub>3</sub> muestra un estado de espín doblete en una simetría D<sub>3h</sub> (Fig. 6.2.1, Table 6.2.1).

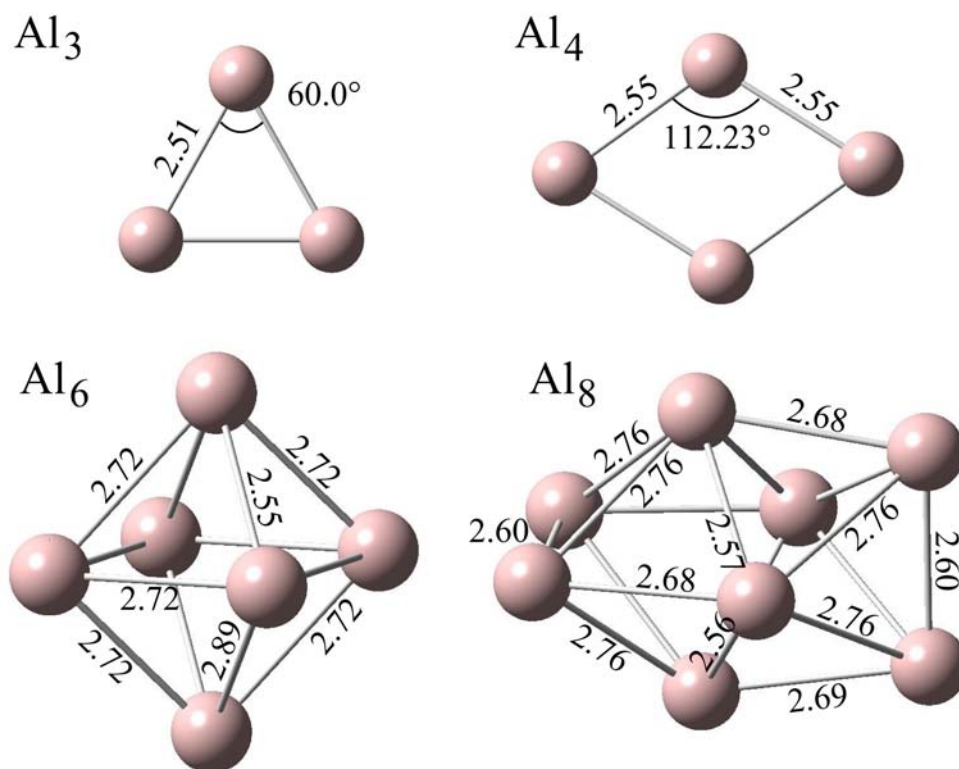


Figura 6.2.1: Distintas estructuras de aluminio para el estado de espín triplete excepto el cúmulo de Al<sub>3</sub> cluster (estado de espín doblete) en el nivel de teoría revTPSS/aug-cc-pVQZ. Las longitudes de enlace y en algunos casos el ángulo se indican (en Å y grados respectivamente).

Tabla 6.2.1: Energía electrónica total para Al<sub>3</sub> (en a.u.) para el estado de espín doblete  $^2A'_1$  en una simetría  $D_{3h}$  a diferentes niveles de teoría (De manera que se simplifiquen los valores numéricos es necesario sumar -726 a.u. excepto para los cálculos SDecp donde es necesario sumar -5 a.u.).

	PBE	PW91	TPSS	revTPSS
SDecp	-0.9520	-0.9597	-0.9495	-0.9403
D95	-0.7529	-1.1059	-1.2031	-0.9069
DGDZVP	-0.7177	-1.0721	-1.1606	-0.8604
DGTZVP	-0.7939	-1.1484	-1.2379	-0.9356
TZVP	-0.8225	-1.1741	-1.2755	-0.9787
Def2TZVPP	-0.8351	-1.1882	-1.2856	-0.9876
aug-cc-pVDZ	-0.8168	-1.1678	-1.2713	-0.9755
aug-cc-pVTZ	-0.8401	-1.1919	-1.2935	-0.9971
aug-cc-pVQZ	-0.8505	-1.2032	-1.3022	-1.0049
CBS	-0.8608	-1.2147	-1.3105	-1.0121

Sin embargo, en algunos casos la combinación de las bases doble- $\zeta$  o un pseudo-potencial con los funcionales meta-GGA apuntan a un estado de espín cuadruplete (Table 6.2.2).

Tabla 6.2.2: Diferencia en la energía electrónica total Al<sub>3</sub> entre los estados de espín doblete  $^2A'_1$  (D) y el cuadruplete  $^4A_2$  (Q)(D–Q in eV/atom) a diferentes niveles de teoría. Un valor negativo indica que el estado de espín doblete es la estructura más estable (La extrapolación CBS es calculada para los conjuntos de base aug-cc-pVxZ (x=D,T,Q)).

	PBE	PW91	TPSS	revTPSS
SDecp	-0.012	-0.011	0.021	0.028
D95	-0.001	-0.001	0.001	-0.008
DGDZVP	-0.066	-0.065	-0.065	-0.072
DGTZVP	-0.069	-0.069	-0.065	-0.073
TZVP	-0.073	-0.073	-0.070	-0.076
Def2TZVPP	-0.072	-0.072	-0.067	-0.073
aug-cc-pVDZ	-0.054	-0.054	-0.050	-0.057
aug-cc-pVTZ	-0.067	-0.067	-0.062	-0.067
aug-cc-pVQZ	-0.068	-0.069	-0.063	-0.069
CBS	-0.068	-0.069	-0.064	-0.070

El estado electrónico predicho para los métodos DFT es el  $^2A'_1$  en la simetría  $D_{3h}$ . En estos resultados el orden de los orbitales moleculares (MO) cambió respecto a las ocupaciones previamente reportadas ( $3p\pi(a''_2)^2 3p\sigma(a'_1)^1$  [114, 115]). Entonces nuestra *configuración electrónica de valencia* (VEC) calculada es  $3s(a'_1)^2 3s(e')^4 3p\sigma(a'_1)^1 3p\pi(a''_2)^2$ . Es importante resaltar que los últimos dos MO  $3p\pi$  ocupados no son degenerados, resultando en un HOMO  $3p\pi(a''_2)$ , que es mayor en energía respecto al MO  $3p\sigma(a'_1)$  sin importar que funcional o conjunto de bases fueron empleados.

La BL ha sido encontrada en un rango desde 2.509 a 2.544 Å (Table 6.2.3), consistente con previos tratamientos similares [103-105, 108, 109, 115]. Para el conjunto de bases doble- $\zeta$  D95 y el pseudopotencial SDecp la BL varió desde 2.607 Å hasta 2.638 Å, dependiendo del funcional empleado. Sistemáticamente el incremento en el tamaño de la base, decrece la BL, sin importar que funcional se emplee. Los valores experimentales de las frecuencias son para la extensión simétrica ( $a'_1$ )  $357 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  y para la flexión ( $e'$ )  $240 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  [114]. En este trabajo hemos obtenido consistentemente valores para las frecuencias similares no únicamente en los métodos DFT (Table 6.2.3), sino también en los métodos CCSD(T) (Tabla 6.2.4).

La VIE fue calculada para la geometría final en el estado base. Los valores resumidos en la Tabla 6.2.5 son comparables con los datos experimentales disponibles ( $6.46 \pm 0.04 \text{ eV}$ , Table 6.1.1[111]). Nuestros resultados sobreestiman sistemáticamente la VIE por  $\approx 0.04 - 0.09 \text{ eV}$ , dependiendo del funcional empleado. El estado electrónico alcanzado fue  $^3A''_2$  con una ocupación  $3p\pi(a''_2)^1 3p\sigma(a'_1)^1$ , indicando que es más fácil remover el electrón del MO neutro  $3p\pi$



Tabla 6.2.3: Longitud de enlace para  $Al_3$  (BL en Å), frecuencias ( $\nu$  en  $cm^{-1}$ ) y simetrías vibracionales para el estado de espín doblete en la simetría  $D_{3h}$  en diferentes funcionales y conjuntos de base (Frecuencias experimentales: stretching  $a'_1$   $357 \pm 10$   $cm^{-1}$ , bending  $e'$   $240 \pm 10$   $cm^{-1}$ , [114]).

	PBE			PW91		
	BL <sub>1,2,3</sub>	$\nu_1$ $e'$	$\nu_2$ $a'_1$	BL <sub>1,2,3</sub>	$\nu_1$ $e'$	$\nu_2$ $a'_1$
SDecp	2.6109	202.3425	322.1159	2.6112	201.8167	320.2566
D95	2.6117	196.7139	292.4224	2.6093	196.2349	292.6797
DGDZVP	2.5300	235.2321	359.8775	2.5295	234.2888	358.2569
DGTZVP	2.5242	237.3618	360.3572	2.5229	236.7903	359.2189
TZVP	2.5243	239.4787	363.4228	2.5230	238.7745	361.9902
Def2TZVPP	2.5195	242.1622	362.3698	2.5177	241.5804	361.2367
aug-cc-pVDZ	2.5436	234.1704	353.9313	2.5428	233.3984	352.2805
aug-cc-pVTZ	2.5248	240.8338	360.6088	2.5231	240.3785	359.5554
aug-cc-pVQZ	2.5200	241.0874	360.2354	2.5177	240.7388	359.3859
	TPSS			revTPSS		
	BL <sub>1,2,3</sub>	$\nu_1$ $e'$	$\nu_2$ $a'_1$	BL <sub>1,2,3</sub>	$\nu_1$ $e'$	$\nu_2$ $a'_1$
SDecp	2.6271	187.9201	309.2057	2.6376	183.2245	303.7382
D95	2.6096	190.9166	290.8647	2.6072	191.2918	292.3834
DGDZVP	2.5155	236.295	368.8238	2.5140	237.6421	369.8634
DGTZVP	2.5126	237.4138	367.7554	2.5112	238.1355	368.5182
TZVP	2.5157	238.6849	369.1275	2.5140	239.175	369.7850
Def2TZVPP	2.5110	242.2057	368.1033	2.5091	242.3719	368.8246
aug-cc-pVDZ	2.5354	232.9805	358.9799	2.5332	234.3683	360.5695
aug-cc-pVTZ	2.5174	240.5467	365.3656	2.5162	240.3634	365.5279
aug-cc-pVQZ	2.5107	241.9420	366.7693	2.5099	241.7301	366.8882

Tabla 6.2.4: Longitud de enlace para  $Al_3$  (BL en Å), frecuencias ( $\nu$  en  $cm^{-1}$ ) y simetrías vibracionales para el estado de espín doblete en la simetría  $D_{3h}$  al nivel de teoría CCSD(T) y MP4 y diferentes conjuntos de bases (Frecuencias experimentales: stretching  $a'_1$   $357 \pm 10$   $cm^{-1}$ , bending  $e'$   $240 \pm 10$   $cm^{-1}$ , [114]).

	CCSD(T)			MP4		
	BL <sub>1,2,3</sub>	$\nu_1$ $e'$	$\nu_2$ $a'_1$	BL <sub>1,2,3</sub>	$\nu_1$ $e'$	$\nu_2$ $a'_1$
TZVP	2.5396	240.2741	366.4829	2.6037	182.0016	335.6776
aug-cc-pVDZ	2.5165	257.4809	393.2657	2.6721	240.4952	326.8684
aug-cc-pVTZ	2.5493	232.1042	353.8035	2.6408	195.4111	313.5326
aug-cc-pVQZ	2.5315	238.0173	359.8348	2.6205	191.0311	303.2244

y consecuentemente el intercambio del orden en las energías de los orbitales para alcanzar la VEC  ${}^3A_2''$  en vez de remover el electrón  $3p\sigma$  del MO neutro y alcanzar la VEC  ${}^1A_1'$  tal como lo muestran los valores de la energía.

Tabla 6.2.5: Energía vertical de ionización de  $Al_3^+$  (en eV) desde el estado base neutro de espín doblete en la simetría  $D_{3h}$  a los estados  ${}^1A_2''$  y  ${}^3A_1'$ , a diferentes niveles de teoría. El valor experimental ha sido reportado como  $6.46 \pm 0.04$  eV [111].

	PBE		PW91		TPSS		revTPSS	
	${}^1A_1'$	${}^3A_2''$	${}^1A_1'$	${}^3A_2''$	${}^1A_1'$	${}^3A_2''$	${}^1A_1'$	${}^3A_2''$
SDecp	7.57	6.53	7.59	6.56	6.81	6.44	6.77	6.41
D95	6.89	6.65	6.91	6.68	6.91	6.71	6.92	6.75
DGDZVP	6.78	6.58	6.82	6.62	6.82	6.63	6.83	6.66
DGTZVP	6.78	6.58	6.82	6.62	6.81	6.63	6.83	6.66
TZVP	6.81	6.60	6.84	6.62	6.82	6.62	6.83	6.65
Def2TZVPP	6.77	6.55	6.81	6.58	6.79	6.57	6.80	6.60
aug-cc-pVDZ	6.78	6.52	6.81	6.55	6.79	6.54	6.80	6.57
aug-cc-pVTZ	6.77	6.54	6.81	6.57	6.78	6.56	6.79	6.58
aug-cc-pVQZ	6.76	6.54	6.80	6.57	6.79	6.57	6.80	6.59

### 6.3 AL<sub>4</sub>

El cúmulo de  $Al_4$  muestra una estructura romboédrica en un estado de espín triplete con simetría  $D_{2h}$  [105, 108, 110], en un estado  ${}^3B_{2g}$  [110], un estado  ${}^3B_{3g}$  [104] y un estado  ${}^1A_g$  como estado base [46, 103, 116]. La distorsión del plano ha sido obtenida con la teoría DFT empleando PBE0/aug-cc-pVTZ, M06-2X/aug-cc-pVTZ, CCSD(T)/aug-cc-pVQZ [109]. En este trabajo hemos obtenido una estructura plana romboide  $D_{2h}$  en un estado base  ${}^3B_{3g}$  (Fig. 6.2.1) en buen acuerdo con reportes previos [104, 105, 108]. El estado base  ${}^1A_g$  fue obtenido para los funcionales meta-GGA TPSS y revTPSS cuando los conjuntos de bases DGDZVP y DGTZVP son empleados y revTPSS/aug-cc-pVDZ en buen acuerdo con reportes previos [46, 103, 116] (Table 6.3.1, 6.3.2). La BL encontrada varió desde  $2.63 \text{ \AA}$  hasta  $2.73 \text{ \AA}$  para D95 y SDecp. Todos los demás cálculos mostraron una BL más corta que varió entre  $2.55 \text{ \AA}$  y  $2.58 \text{ \AA}$  dependiendo del nivel de teoría para el estado  ${}^3B_{3g}$  (Table 6.3.3).

Cuando se introduce la correlación electrónica a través de MP2, MP4 o CCSD(T), el estado base  ${}^3B_{3g}$  se obtiene consistentemente [104] (Table 6.3.4). Es importante resaltar que estos cálculos fueron hechos en un único punto de la energía comenzando de la estructura obtenida después de la optimización propuesta por Shinde y Shukla CCSD/6-311++g(2d,2p) [110]. En estos cálculos de gran escala MRSDCI los autores reportaron una estructura plana romboide  $D_{2h}$  en un estado base  ${}^3B_{2g}$  con BL de  $2.497 \text{ \AA}$  y un ángulo agudo de  $63.8^\circ$ . Desafortuna-

Tabla 6.3.1: Energía electrónica total Al<sub>4</sub> (en a.u.) para los estados de espín singulete (S) y triplete (T) a diferentes niveles de teoría (Para simplificar los valores numéricos es necesario sumar -968 a.u. excepto para los cálculos SDecp donde es necesario sumar -7 a.u.).

	PBE		PW91		TPSS		revTPSS	
	S	T	S	T	S	T	S	T
SDecp	-0.9644	-0.9742	-0.9747	-0.9848	-0.9582	-0.9700	-0.9450	-0.9565
D95	-1.0359	-1.0466	-1.5067	-1.5174	-1.6356	-1.6413	-1.2403	-1.2462
DGDZVP	-0.9827	-0.9909	-1.4551	-1.4633	-1.5728	-1.5597	-1.1726	-1.1594
DGTZVP	-1.0841	-1.0923	-1.5566	-1.5648	-1.6757	-1.6622	-1.2726	-1.2591
TZVP	-1.1220	-1.1303	-1.5907	-1.5990	-1.7253	-1.7335	-1.3298	-1.3379
Def2TZVPP	-1.1385	-1.1475	-1.6090	-1.6181	-1.7387	-1.7476	-1.3416	-1.3504
aug-cc-pVDZ	-1.1147	-1.1238	-1.5826	-1.5917	-1.7206	-1.7294	-1.3262	-1.3121
aug-cc-pVTZ	-1.1454	-1.1546	-1.6143	-1.6234	-1.7493	-1.7585	-1.3542	-1.3633
aug-cc-pVQZ	-1.1587	-1.1679	-1.6288	-1.6381	-1.7606	-1.7697	-1.3643	-1.3733
CBS	-1.1718	-1.1811	-1.6436	-1.6528	-1.7714	-1.7803	-1.3737	-1.3791

damente después de la optimización con la misma metodología y sin restricciones en simetría, encontramos que el estado  $^3B_{3g}$  (BL= 2.60 Å y ángulo agudo de 68.8°) fue el estado base 184 meV debajo de la estructura previamente reportada. La diferencia en energía entre los estados singulete y el triplete fue 74 (MP4/ TZVP), 44 (MP4/CBS), 51 (CCSD(T)/TZVP) y 26 meV/atom (CCSD(T)/CBS) favoreciendo en todos los casos el estado de espín triplete.

#### 6.4 AL<sub>6</sub>

El cúmulo de Al<sub>6</sub> ha sido reportado en una geometría de octaedro distorsionado ( $D_{3d}$  symmetry)[4, 107] mostrando un estado base singulete [105]. Este ha sido también reportado en un estado base  $^1A_{1g}$  [116], o en un estado de espín triplete[108]. Una BE de 2.133 eV/atom ha sido reportada ( $D_{3d}$ , estado singulete)[46].

Este cúmulo muestra un largo factor de deflexión en el experimento de Stern-Gerlach hecho por Cox et al. [52]. Para estos cúmulos de número par de electrones, se espera que la multiplicidad de espín sea por lo menos un estado triplete. Sin embargo los cálculos previos de la estructura electrónica aún no son claros para establecer el estado base. Para el cúmulo de Al<sub>6</sub>, hemos llevado a cabo un extenso número de cálculos DFT incluyendo siempre una optimización sin restricciones de geometría.

En las tablas 6.4.1, 6.4.2 resumimos la energía total y la diferencia en energía entre los estados singulete y triplete. Puede ser apreciado que el estado de espín triplete ( $D_{3d}$  simetría distorsionada, Fig. 6.2.1) se obtiene como el estado fundamental para los funcionales PBE, TPSS y revTPSS empleando los conjuntos de bases Def2TZVPP y aug-cc-pVxZ (x=T,Q) con una dife-

Tabla 6.3.2: Diferencia en la energía electrónica total para Al<sub>4</sub> entre los estados de espín singulete (S) y el triplete (T) (T – S en eV/átomo) a diferentes niveles de teoría. Un valor negativo indica que el estado de espín triplete es la estructura más estable.

	PBE	PW91	TPSS	revTPSS
SDecp	-0.067	-0.068	-0.080	-0.078
D95	-0.073	-0.073	-0.039	-0.040
DGDZVP	-0.056	-0.056	0.090	0.090
DGTZVP	-0.056	-0.055	0.092	0.092
TZVP	-0.057	-0.057	-0.056	-0.055
Def2TZVPP	-0.061	-0.061	-0.061	-0.060
aug-cc-pVDZ	-0.062	-0.062	-0.060	0.096
aug-cc-pVTZ	-0.063	-0.062	-0.062	-0.062
aug-cc-pVQZ	-0.063	-0.063	-0.062	-0.061
CBS	-0.063	-0.063	-0.061	-0.037

Tabla 6.3.3: BL de Al<sub>4</sub> BL y ángulo ( $\theta$ ) a diferentes niveles de teoría.

	PBE		PW91		TPSS		revTPSS	
	BL	$\theta$	BL	$\theta$	BL	$\theta$	BL	$\theta$
SDecp	2.723	81.093	2.724	81.499	2.723	78.864	2.728	78.318
D95	2.755	83.321	2.754	83.730	2.666	71.561	2.663	71.376
DGDZVP	2.572	68.227	2.572	68.419	2.6165	63.9555	2.6165	63.9555
DGTZVP	2.568	68.127	2.567	68.215	2.619	63.8675	2.619	63.8675
TZVP	2.567	67.898	2.566	68.140	2.559	67.606	2.556	67.531
Def2TZVPP	2.563	68.178	2.561	68.334	2.554	67.805	2.552	67.733
aug-cc-pVDZ	2.582	68.487	2.581	68.632	2.573	68.114	2.6504	64.4807
aug-cc-pVTZ	2.567	68.164	2.566	68.333	2.559	67.891	2.559	67.832
aug-cc-pVQZ	2.564	68.267	2.562	68.421	2.554	67.845	2.553	67.772

rencia de  $\approx 1 \sim 2$  meV/atom con respecto al estado singulete de espín. Para los conjuntos de bases doble- $\zeta$  D95 y el pseudopotencial SDecp un estado triple de espín base se obtiene ( $D_{3h}$  simetría distorsionada) excepto para el nivel de teoría revTPSS/D95 ( $C_s$  simetría). El estado de espín singulete aparece desde 8 hasta 15 meV/atom por encima del estado fundamental. En el caso de los conjuntos de bases DGxZVP (x=D,T), el TZVP y el aug-cc-pVDZ sin importar el funcional empleado un estado de espín singulete es obtenido (simetría distorsionada  $D_{3d}$ ) 1  $\sim$  9 meV debajo del estado de espín triplete. En todas las estructuras  $D_{3d}$  sin importar el estado de espín o el nivel de teoría la distancia promedio de primeros vecinos varía entre 2.72 Å y 2.80 Å con una dispersión de 0.10  $\sim$  0.20 Å (Table 6.4.3).

Es interesante notar que la espectroscopía de foto-emisión en cúmulos de Al [117] claramente indican que la hibridación sp se vuelve importante en los cúmulos de Al después de cinco átomos. Esto es evidente desde el punto de vista de las geometrías del estado base, que son planas

Tabla 6.3.4: Resultados de Al<sub>4</sub>. Energías totales (au) para los estados de espín singlete (S) y triplete (T) y diferencias de energía  $\Delta$  (eV/átomo) respecto a el estado singlete obtenido con diferentes conjuntos de bases y los valores de la extrapolación a base completa (CBS) empleando los métodos perturbativos MP2, MP4 y CCSD(T).

		TZVP	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVQZ	CBS
MP2	S	-967.8095	-967.8190	-967.8817	-967.9017	-967.9191
	T	-967.8227	-967.8315	-967.8922	-967.9110	-967.9271
	$\Delta$	-0.0903	-0.0847	-0.0713	-0.0634	-0.0544
MP4	S	-967.8596	-967.8715	-967.9340	-967.9502	-967.9626
	T	-967.8704	-967.8814	-967.9419	-967.9574	-967.9692
	$\Delta$	-0.0740	-0.0675	-0.0534	-0.0491	-0.0446
CCSD(T)	S	-967.8570	-967.8683	-967.9291	-967.9450	-967.9573
	T	-967.8645	-967.8705	-967.9348	-967.9501	-967.9611
	$\Delta$	-0.0508	-0.0146	-0.0387	-0.0349	-0.0258

Tabla 6.4.1: Energía electrónica total para Al<sub>6</sub> (en a.u.) para los estados de espín singlete (S) y triplete (T) a diferentes niveles de teoría (Para simplificar los valores numéricos es necesario sumar -1453 a.u. excepto para los cálculos SDecp donde es necesario sumar -12 a.u.).

	PBE		PW91		TPSS		revTPSS	
	S	T	S	T	S	T	S	T
SDecp	-0.0329	-0.0357	-0.0473	-0.0505	-0.0202	-0.0230	-0.0022	-0.0043
D95	-0.6457	-0.6481	-1.3507	-1.3535	-1.5437	-1.5456	-0.9550	-0.9544
DGDZVP	-0.5787	-0.5772	-1.2859	-1.2841	-1.4641	-1.4629	-0.8671	-0.8658
DGTZVP	-0.7310	-0.7296	-1.4384	-1.4366	-1.6186	-1.6176	-1.0173	-1.0160
TZVP	-0.7880	-0.7864	-1.4898	-1.4880	-1.6931	-1.6920	-1.1029	-1.1016
Def2TZVPP	-0.8170	-0.8172	-1.5213	-1.5211	-1.7174	-1.7179	-1.1248	-1.1250
aug-cc-pVDZ	-0.7794	-0.7788	-1.4796	-1.4786	-1.6885	-1.6882	-1.1000	-1.0994
aug-cc-pVTZ	-0.8267	-0.8269	-1.5285	-1.5283	-1.7328	-1.7333	-1.1433	-1.1435
aug-cc-pVQZ	-0.8463	-0.8465	-1.5500	-1.5499	-1.7491	-1.7496	-1.1578	-1.1580
CBS <sup>1</sup>	-0.8653	-0.8655	-1.5715	-1.5713	-1.7642	-1.7647	-1.1998	-1.2017

hasta cuatro átomos y se vuelven estructuras tridimensionales después de cinco átomos. Esto permite que múltiples estructuras que tengan geometrías cercanas en energía podrían competir a temperatura finita.

Estos resultados de DFT parecen ser convincentes a excepción de algunos casos. Debe notarse que la diferencia en las energías entre los estados singlete y triplete son pequeñas, variando desde 1 hasta 9 meV/atom. La extrapolación a conjunto de base completo para los conjuntos de bases aug-cc-pVxZ son sin embargo sensibles al funcional de la densidad empleado; por ejemplo, PBE apunta al estado de espín triplete mientras que PW91 apunta al estado de es-

Tabla 6.4.2: Diferencia en la energía electrónica total para Al<sub>6</sub> entre los estados de espín singulete (S) y el triplete (T) (S–T in eV/átomo) a diferentes niveles de teoría. Un valor positivo indica que el estado de espín triplete es la estructura más estable.

	PBE	PW91	TPSS	revTPSS
SDecp	0.012	0.015	0.013	0.010
D95	0.011	0.013	0.008	-0.003
DGDZVP	-0.007	-0.008	-0.005	-0.006
DGTZVP	-0.007	-0.008	-0.005	-0.006
TZVP	-0.007	-0.009	-0.005	-0.006
Def2TZVPP	0.001	-0.001	0.002	0.001
aug-cc-pVDZ	-0.003	-0.005	-0.001	-0.003
aug-cc-pVTZ	0.001	-0.001	0.002	0.001
aug-cc-pVQZ	0.001	-0.001	0.002	0.001

Tabla 6.4.3: Distancia promedio a primeros vecinos para Al<sub>6</sub>  $\langle d \rangle$  (en Å) y dispersión  $\sigma$  (en Å) a diferentes niveles de teoría.

	PBE		PW91		TPSS		revTPSS	
	$\langle d \rangle$	$\sigma$	$\langle d \rangle$	$\sigma$	$\langle d \rangle$	$\sigma$	$\langle d \rangle$	$\sigma$
SDecp	3.02	0.51	3.03	0.51	3.03	0.51	3.04	0.51
D95	3.06	0.51	3.06	0.51	3.06	0.51	3.10	0.57
DGDZVP	2.77	0.20	2.78	0.20	2.76	0.20	2.75	0.19
DGTZVP	2.77	0.20	2.77	0.20	2.76	0.20	2.76	0.20
TZVP	2.76	0.20	2.76	0.20	2.75	0.19	2.75	0.19
Def2TZVPP	2.73	0.10	2.76	0.20	2.72	0.10	2.72	0.10
aug-cc-pVDZ	2.79	0.20	2.80	0.21	2.78	0.20	2.78	0.20
aug-cc-pVTZ	2.74	0.10	2.77	0.20	2.76	0.20	2.73	0.10
aug-cc-pVQZ	2.73	0.10	2.77	0.20	2.75	0.19	2.72	0.10

pín singulete. El funcional de la densidad meta-GGA parece ser más consistente indicando sin ambigüedad un estado base triplete.

En este nivel de teoría los resultados son alentadores. Sin embargo si la correlación electrónica se introduce por medio de técnicas MP o CCSD(T) el panorama general cambia. En la tabla 6.4.4, se resumen los resultados de los cálculos de la estructura electrónica con los enfoques de MP2, MP4 y CCSD(T). A pesar de que estos cálculos han sido llevados a cabo dentro de la aproximación de core congelado, una técnica de correlación que incluye a todos los electrones llevada a cabo con los conjuntos de bases doble y triple- $\zeta$  no cambió las tendencias generales. La conclusión principal es que sin importar el tamaño del conjunto de bases, las técnicas MPn y CCSD(T) indican sin ambigüedad un estado base singulete para el cúmulo de Al<sub>6</sub>. Estos resultados se oponen a los resultados DFT donde algunos de estos cálculos están en buen acuerdo con los resultados postHF. Concluimos que estas coincidencias son fortuitas y no merecen una

discusión más a fondo. Más aún, los tratamientos postHF indican una diferencia de energía significativa entre el estado singulete y el triplete ( $15 \sim 30$  meV/atom), para ser comparada con las diferencias en el orden de magnitud más pequeñas basado en los métodos DFT ( $1 \sim 15$  meV/atom).

Tabla 6.4.4: Resultados de  $Al_6$ . Energías totales (au) para los estados de espín singulete (S) y triplete (T) y diferencias de energía  $\Delta$  (eV/átomo) respecto a el estado singulete obtenido con diferentes conjuntos de bases y los valores de la extrapolación a base completa (CBS) empleando los métodos perturbativos MP2, MP4 y CCSD(T).

		TZVP	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVQZ	CBS
MP2	S	-1451.8439	-1451.8572	-1451.9605	-1451.9928	-1452.0206
	T	-1451.8397	-1451.8505	-1451.9569	-1451.9885	-1452.0149
	$\Delta$	0.0192	0.0302	0.0162	0.0195	0.0258
MP4	S	-1451.9059	-1451.9220	-1452.0272	-1452.0550	-1452.0765
	T	-1451.9004	-1451.9174	-1452.0225	-1452.0500	-1452.0714
	$\Delta$	0.0252	0.0242	0.0217	0.0224	0.0233
CCSD(T)	S	-1451.8857	-1451.9005	-1452.0015	-1452.0282	-1452.0489
	T	-1451.8813	-1451.8972	-1451.9986	-1452.0252	-1452.0456
	$\Delta$	0.0198	0.0151	0.0131	0.0138	0.0150

Cabe recordar que un estado de espín singulete para el cúmulo de  $Al_6$  no puede explicar los factores de deflexión grandes estimados en los experimentos de SG [52]. En todos los cálculos de la estructura electrónica, los estados singulete y triplete difieren por una pequeña cantidad de energía abriendo la posibilidad de la coexistencia de ambos estados de espín a temperatura finita. Los cálculos directos de las abundancias por medio de una distribución de Maxwell-Boltzmann a 300 K apuntan a la estructura del estado triplete de espín desde  $12\% \sim 25\%$  para DGxZVP ( $x= D,T$ ) y TZVP hasta  $25\% \sim 46\%$  para el conjunto de bases aug-cc-pVxZ ( $x=D,T,Q$ ) empleado en los cálculos donde el estado de espín singulete es obtenido como el estado base. Nosotros hemos investigado esta posible coexistencia de los estados de espín por medio de simulaciones de BOMD a distintas temperaturas. Mostramos en las figuras 6.4.1 y 6.4 los cambios en la energía durante las simulaciones.

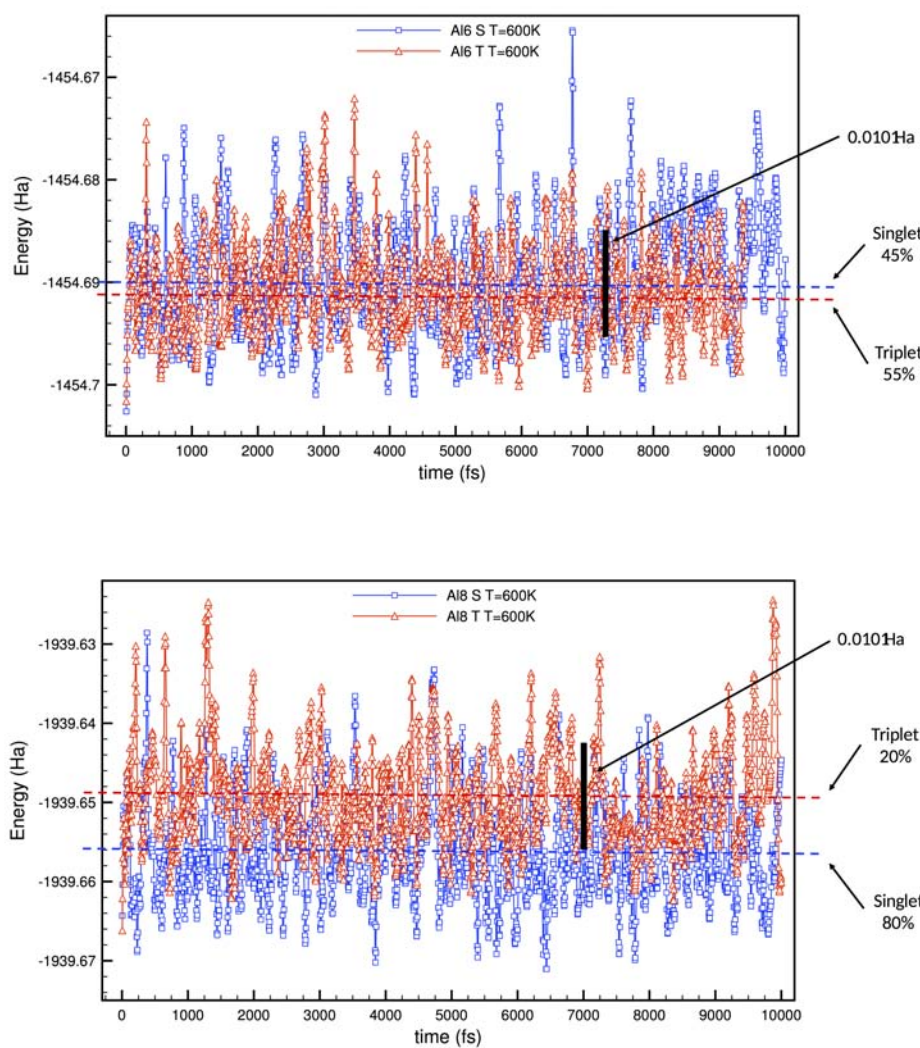


Figura 6.4.1: Trayectorias de Dinámica Molecular de Born-Oppenheimer calculadas para Al<sub>6</sub> y Al<sub>8</sub> al nivel de teoría TPSS/aug-cc-pVDZ a T=600 K.



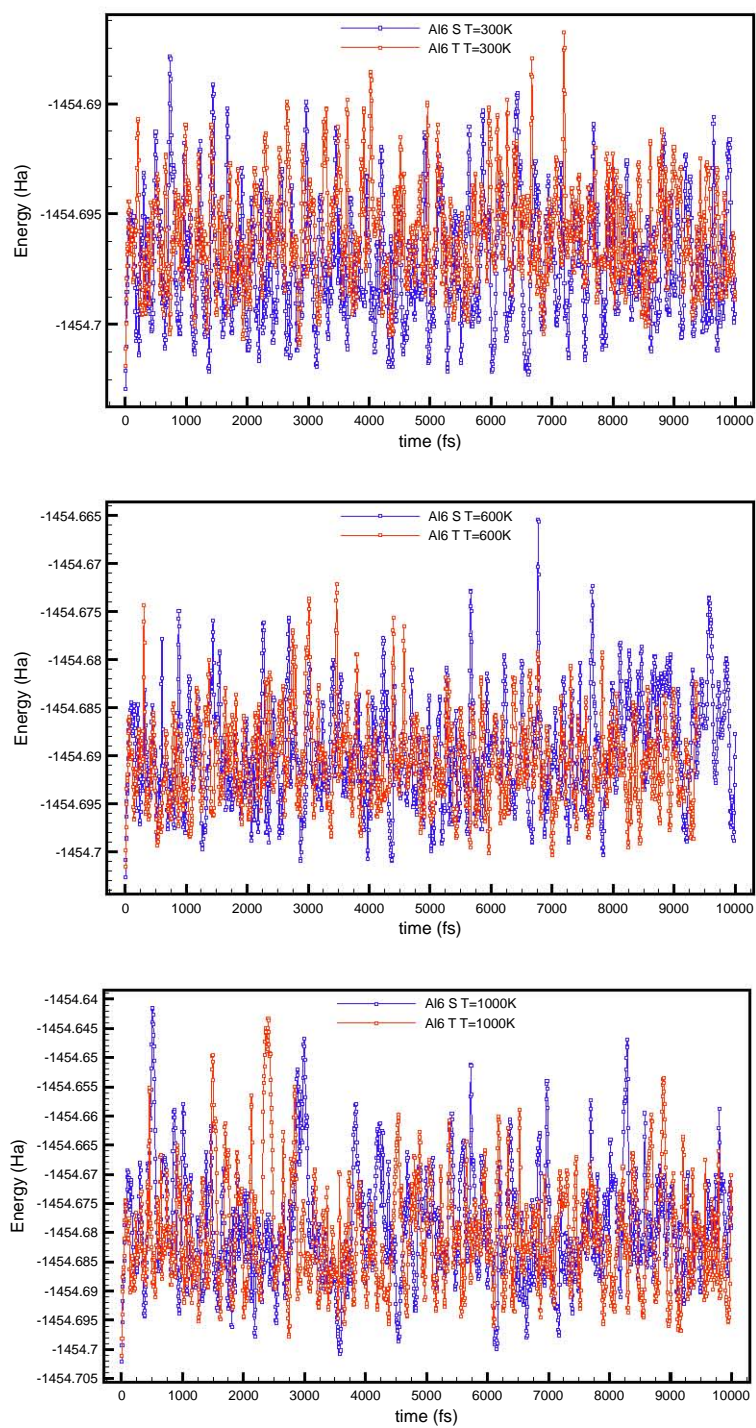


Figura 6.4.2: Trayectorias de Dinámica Molecular de Born-Oppenheimer para Al<sub>6</sub> calculadas al nivel de teoría TPSS/aug-cc-DVZP a T=300, 600 y 1000K.

Vale la pena mencionar que ambas simulaciones de los estados de espín comparten la misma ventana en energía. En la tabla 6.4.5 resumimos los resultados obtenidos para estos cálculos donde se presenta una mezcla de estructuras que varían desde 66 % de estado de espín singulete a 100K hasta 48 % a 1000 K. Ambos estados de espín difieren en su energía promedio alrededor de by 5 meV/atom consistentemente con los cálculos de estructura electrónica a 0 K, y muestran una dispersión en la energía que varía desde 10 meV/atom (300 K) hasta 40 meV/atom (1000 K). Nosotros esperamos que un ensamble de agregados de Al<sub>6</sub> consistirá principalmente de una mezcla de estructuras con estado de espín singulete y triplete evolucionando en la misma ventana de energía y abriendo la posibilidad de una transición entre sistemas a través de un mecanismo de acoplamiento de espín-órbita.

Tabla 6.4.5: Resultados de BOMD calculados para los estados de espín de Al<sub>6</sub> y Al<sub>8</sub> singulete (S) y triplete (T) al nivel de teoría TPSS/aug-cc-pVDZ. Energía promedio en el tiempo  $\langle E \rangle$  y desviación estandar de la energía  $\sigma$  (eV/átomo).

		300 K	600 K	1000 K
Al <sub>6</sub>	$\langle E \rangle_S - \langle E \rangle_T$	-0.006	0.005	0.005
	$\langle \text{Singlet abundance} \rangle$	66 %	45 %	48 %
	$\sigma$ (S)	0.012	0.024	0.042
	$\sigma$ (T)	0.010	0.020	0.041
Al <sub>8</sub>	$\langle E \rangle_S - \langle E \rangle_T$	-0.025	-0.024	-0.017
	$\langle \text{Singlet abundance} \rangle$	94 %	80 %	62 %
	$\sigma$ (S)	0.011	0.021	0.038
	$\sigma$ (T)	0.010	0.021	0.039

## 6.5 AL<sub>8</sub>

El cúmulo de Al<sub>8</sub> ha sido reportado en un estado de espín singulete en un octaedro distorsionado con dos átomos en las caras con una simetría C<sub>s</sub> [105] mostrando los átomos externos al octaedro en el mismo lado. Una variedad de la simetría C<sub>2h</sub> [4, 107], ha sido de igual forma reportada en un estado base <sup>1</sup>A<sub>g</sub> [116] mostrando los átomos externos al octaedro en lados opuestos. La simetría C<sub>2h</sub> se reporta en un estado singulete de espín con una BE de 2.3449 eV/atom [108]. Más aún, una estructura con simetría D<sub>2d</sub> ha sido encontrada en un estado de espín triplete teniendo una BE de 2.337 eV [46].

En el caso de Al<sub>8</sub>, éste cúmulo con número par de electrones muestra así mismo un factor de deflexión grande en los experimentos de SG [52]. Se espera que éste cúmulo muestre una multiplicidad al menos correspondiente con el estado de espín triplete. Una vez más los cálculos comutacionales reportados previamente de la estructura electrónica son ambiguos independientemente de la estructura del estado base o la multiplicidad. En el trabajo presente hemos llevado

a cabo cálculos computacionales basados en las metodologías DFT, MPn y CCSD(T) acerca de la estructura electrónica de éste cúmulo.

Tabla 6.5.1: Energía electrónica total para Al<sub>8</sub> (en a.u.) para los estados de espín singulete (S) y triplete (T) a diferentes niveles de teoría (Para simplificar los valores numéricos es necesario sumar -1938 a.u. excepto para los cálculos SDecp donde es necesario sumar -16 a.u.).

	PBE		PW91		TPSS		revTPSS	
	S	T	S	T	S	T	S	T
SDecp	-0.1138	-0.1030	-0.1330	-0.1216	-0.0950	-0.0860	-0.0717	-0.0631
D95	-0.2706	-0.2598	-1.2100	-1.1989	-1.4713	-1.4606	-0.6855	-0.6748
DGDZVP	-0.1754	-0.1658	-1.1177	-1.1071	-1.3502	-1.3535	-0.5558	-0.5595
DGTZVP	-0.3789	-0.3695	-1.3216	-1.3134	-1.5565	-1.5601	-0.7562	-0.7601
TZVP	-0.4462	-0.4453	-1.3903	-1.3796	-1.6547	-1.6585	-0.8695	-0.8734
Def2TZVPP	-0.4911	-0.4842	-1.4297	-1.4212	-1.6861	-1.6904	-0.8976	-0.9021
aug-cc-pVDZ	-0.4398	-0.4299	-1.3730	-1.3621	-1.6556	-1.6481	-0.8637	-0.8651
aug-cc-pVTZ	-0.5043	-0.4972	-1.4396	-1.4302	-1.7063	-1.7098	-0.9217	-0.9253
aug-cc-pVQZ	-0.5298	-0.5219	-1.4678	-1.4588	-1.7279	-1.7320	-0.9410	-0.9452
CBS <sup>2</sup>	-0.5543	-0.5448	-1.4957	-1.4868	-1.7491	-1.7525	-0.9581	-0.9628

Tabla 6.5.2: Diferencia en la energía electrónica total para Al<sub>8</sub> entre los estados de espín singulete (S) y el triplete (T) (S – T in eV/átomo) a diferentes niveles de teoría. Un valor positivo indica que el estado de espín triplete es la estructura más estable.

	PBE	PW91	TPSS	revTPSS
SDecp	-0.037	-0.039	-0.031	-0.029
D95	-0.037	-0.038	-0.036	-0.037
DGDZVP	-0.033	-0.036	0.011	0.013
DGTZVP	-0.032	-0.028	0.012	0.013
TZVP	-0.003	-0.036	0.013	0.013
Def2TZVPP	-0.024	-0.029	0.015	0.015
aug-cc-pVDZ	-0.034	-0.037	-0.026	0.005
aug-cc-pVTZ	-0.024	-0.032	0.012	0.012
aug-cc-pVQZ	-0.027	-0.031	0.014	0.014

En las Tablas 6.5.1, 6.5.2 resumimos nuestros resultados para los cálculos DFT. Las conclusiones principales son que el estado base corresponde a una multiplicidad de singulete para ambos, pequeños conjuntos de bases (SDecp, D95) y funcionales GGA (PBE, PW91). Sin embargo, cuando calculamos la estructura electrónica con los funcionales meta-GGA y conjuntos de bases grandes (DGDZVP, DGTZVP, TZVP, Def2TZVPP, aug-cc-pVxZ, x=D,T,Q), aparece un estado de espín triplete, sólo TPSS/aug-cc-pvDZ ha sido una excepción. Los cálculos DFT apuntan a conclusiones distintas fuertemente dependientes del conjunto de bases y los funciona-

les de intercambio y correlación empleados. El análisis estructural indica que el estado de espín singlete tuvo la distancia más grande de primeros vecinos ( $2.69 \sim 3.01 \text{ \AA}$ ) comparada con el estado de espín triplete ( $2.68 \sim 2.81 \text{ \AA}$ ) (Table 6.5.3, Fig. 6.2.1).

Tabla 6.5.3: Distancia promedio a primeros vecinos de  $Al_8$   $\langle d \rangle$  (en  $\text{\AA}$ ) y dispersión  $\sigma$  (in  $\text{\AA}$ ) en diferentes niveles de teoría.

	PBE		PW91		TPSS		revTPSS	
	$\langle d \rangle$	$\sigma$	$\langle d \rangle$	$\sigma$	$\langle d \rangle$	$\sigma$	$\langle d \rangle$	$\sigma$
SDecp	3.00	0.49	3.01	0.48	3.01	0.49	3.01	0.50
D95	2.92	0.35	2.92	0.35	2.84	0.25	2.91	0.35
DGDZVP	2.90	0.55	2.90	0.55	2.69	0.09	2.69	0.09
DGTZVP	2.90	0.55	2.90	0.55	2.69	0.09	2.69	0.09
TZVP	2.78	0.25	2.89	0.54	2.69	0.08	2.68	0.08
Def2TZVPP	2.69	0.16	2.89	0.54	2.81	0.39	2.68	0.08
aug-cc-pVDZ	2.92	0.55	2.92	0.55	2.90	0.55	2.71	0.09
aug-cc-pVTZ	2.90	0.55	2.90	0.55	2.69	0.08	2.69	0.08
aug-cc-pVQZ	2.89	0.54	2.89	0.54	2.69	0.08	2.68	0.08

El octaedro distorsionado con dos átomos en las caras en el estado de espín singlete se obtuvo en todos los casos mostrando los átomos externos al octaedro en los lados opuestos en buen acuerdo con los reportes previos [116] a excepción de PBE/TZVP (los átomos externos en el mismo lado) en buen acuerdo con reportes previos [105]. Para los estados de espín triplete, los átomos externos en el octaedro con los átomos en las caras fueron observados en el mismo lado (Fig. 6.2.1) en buen acuerdo con reportes previos [46].

Tabla 6.5.4: Resultados de  $Al_8$ . Energías totales (au) para los estados de espín singlete (S) y triplete (T) y diferencias de energía  $\Delta$  (eV/átomo) respecto a el estado singlete obtenido con diferentes conjuntos de bases y los valores de la extrapolación a base completa (CBS) empleando los métodos perturbativos MP2, MP4 y CCSD(T).

		TZVP	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVQZ	CBS
MP2	S	-1935.8734	-1935.8891	-1936.0314	-1936.0757	-1936.1139
	T	-1935.8308	-1935.8430	-1935.9854	-1936.0297	-1936.0678
	$\Delta$	0.1446	0.1565	0.1564	0.1565	0.1566
MP4	S	-1935.9656	-1935.9846	-1936.1327	-1936.1717	-1936.2019
	T	-1935.9150	-1935.9301	-1936.0801	-1936.1199	-1936.1508
	$\Delta$	0.1723	0.1855	0.1789	0.0361	0.1736
CCSD(T)	S	-1935.9062	-1935.9226	-1936.0625	-1936.0994	-1936.1281
	T	-1935.8957	-1935.8357	-1936.0519	-1936.0902	-1936.1097
	$\Delta$	0.0357	0.2954	0.0361	0.0312	0.0625

Cuando se introduce la correlación electrónica por medio de las técnicas postHF, el panorama cambia. En la tabla 6.5.4 resumimos nuestros resultados para  $Al_8$  llevados a cabo dentro de la

aproximación de núcleo congelado. Nuevamente las técnicas con todos los electrones llevadas a cabo para los conjuntos de bases doble y triple $\zeta$  no cambiaron las conclusiones generales. Una vez más estos cálculos apuntan sin ambigüedad a un estado base de espín singulete donde las diferencias de energía respecto al triplete ( $< 15$  meV/at) son mayores que en el caso de  $Al_6$ . Las simulaciones de BOMD para las estructuras del singulete y el triplete muestran el comportamiento general visto en  $Al_6$  (ver Fig. 6.4.1, 6.5 y Tabla 6.4.5)

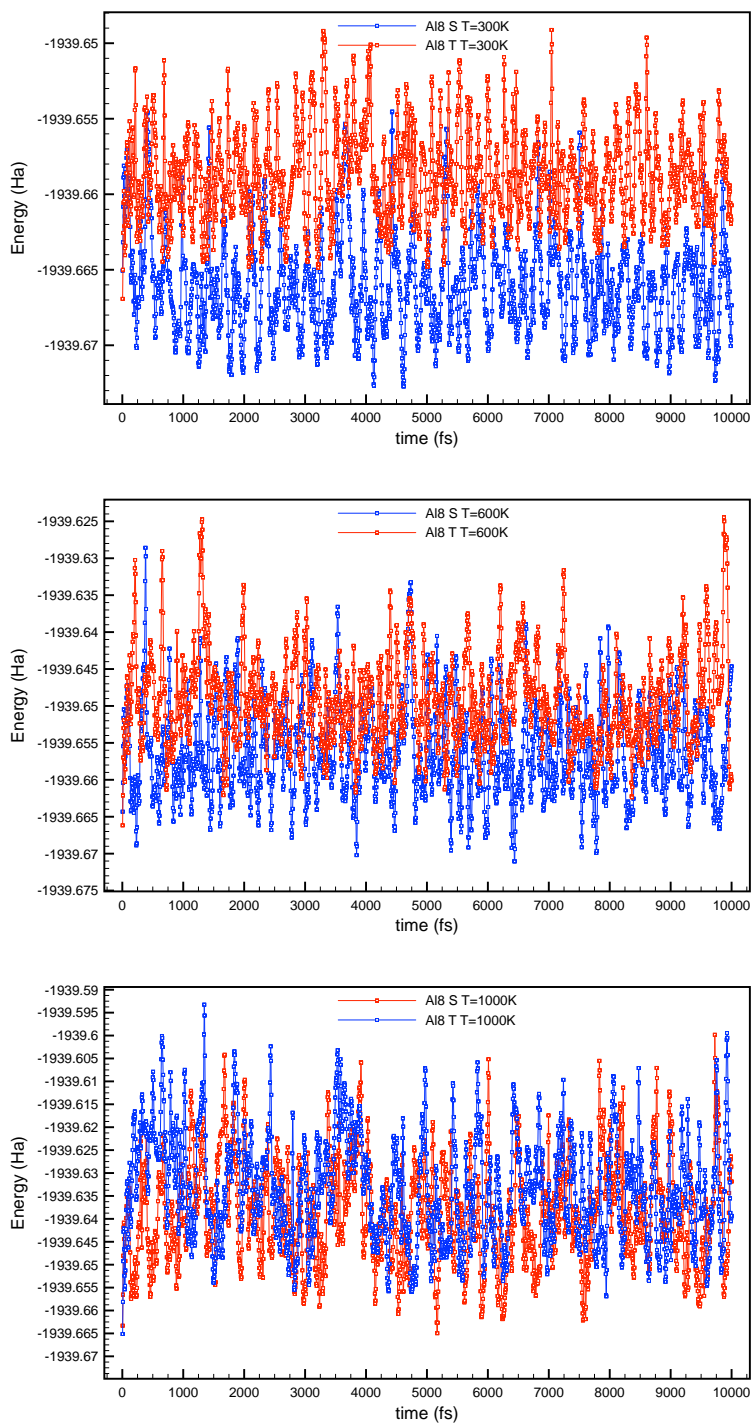


Figura 6.5.1: Trayectorias de Dinámica Molecular de Born-Oppenheimer para Al<sub>8</sub> calculadas al nivel de teoría TPSS/aug-cc-DVZP a T=300, 600 y 1000K.

La abundancia del estado de espín singulete varía desde 94 % a 100 K hasta 62 % a 1000 K mostrando una diferencia en energía promedio consistente con los cálculos a  $T = 0$  K. La misma ventana de energía es compartida por ambas estructuras apuntando a las mismas conjeturas descritas para  $Al_6$ .

## 6.6 CONCLUSIONES

En conclusión, se determinó la estructura electrónica de los cúmulos  $Al_n$  ( $n = 2 - 4, 6, 8$ ) mediante DFT cálculos, métodos post Hartree-Fock (CCSD(T) and MP4) y complementarios Born-Oppenheimer Molecular Dynamics cálculos. El estado electrónico fundamental para  $Al_2$  se ha investigado en el marco DFT mostrando tendencias poco claras. El estado  ${}^3\Pi_u$  aparece como el estado fundamental para el conjunto base pequeña D95 y cálculos SDecp mientras que el estado  ${}^3\Sigma_g^-$  se encontró para los conjuntos de bases de mayor tamaño, independientemente del funcional de la densidad empleado.

Los tratamientos Post-HF muestran claramente el estado fundamental  ${}^3\Pi_u$  independientemente del conjunto de bases empleados. Para el cúmulo  $Al_3$  el estado  ${}^2A'_1$  se obtiene claramente en todos los cálculos exceptuando los resultados MP4, mientras que para el cúmulo  $Al_4$  el estado  ${}^3B_{3g}$  se obtiene como el estado fundamental a excepción de unos pocos cálculos DFT.

Nuestros resultados mediante el uso de la DFT para el estado fundamental del cúmulo de  $Al_6$  parecen extremadamente sensibles a los funcionales o las bases empleadas. Sin embargo los cálculos post-HF apuntan claramente al estado fundamental de espín singulete. Los cálculos DFT de  $Al_8$  son sensibles a los funcionales de la densidad GGA indiquen inequívocamente el estado singulete como el estado fundamental, mientras que los funcionales de la densidad meta-GGA son sensibles al conjunto base empleado. Los tratamientos post-HF indican un estado fundamental de espín singulete casi degenerado con el estado de espín triplete. Un pequeño carácter multi-referencial aparece para el estado de espín triplete.

Las simulaciones BOMD realizadas a diferentes temperaturas indican una competencia de espín para distintas temperaturas. Los resultados de  $Al_6$  permiten un 44 % del estado de espín triplete a temperatura ambiente aumentando para mayores temperaturas. Para los resultados de  $Al_8$  aparece el estado de espín singulete como el estado de espín dominante a temperatura ambiente pero cambiando rápidamente la tendencia a medida que aumenta la temperatura hasta alcanzar un 44 % de estado de espín triplete a 1000 K. Los promedios térmicos de distintas multiplicidades explican los datos disponibles de deflexión de Stern-Gerlach.

---

## CONCLUSIONES GENERALES Y COMENTARIOS

---

En el presente trabajo se investigaron las propiedades electrónicas y magnéticas de los cúmulos pequeños de níquel y aluminio haciendo uso de métodos post-HF, DFT y BOMD. Dicho estudio permite tener un panorama tanto de las propiedades físicas reportadas, como de las dificultades metodológicas que aún existen en la fisicoquímica computacional.

La metodología poco refinada que se emplea en el estudio de los cúmulos de níquel, encuentra su justificación en el vacío de datos experimentales que existe en la literatura acerca de sus propiedades electrónicas y magnéticas. Los montajes experimentales de Stern-Gerlach son costosos, complicados y altamente sensibles a cualquier perturbación que pueda presentarse. Es así como una descripción cualitativa es aceptable, de manera que permita estudiar sistemas de tamaños grandes sin preocuparse del todo por los detalles finos del sistema.

El caso de los cúmulos de aluminio es ligeramente distinto. Los datos experimentales, tanto de la estructura electrónica como de sus propiedades magnéticas, son mayores y de una precisión considerable. Esto permite elegir una metodología por lo general más sofisticada. La descripción tan detallada de estos sistemas nos permitió explicar lo que aparentaba ser una inconsistencia o error experimental, para convertirse en una tendencia actual acerca del cuidado que se debe tener al elegir el uso de la DFT para describir los sistemas metálicos.

Como resultado se puede afirmar que las aproximaciones empleadas para estudiar los cúmulos de níquel son lo suficientemente confiables para continuar explorando sistemas de tamaños grandes en futuros trabajos, de esta manera la exploración de sistemas con mayor número de electrones se vuelve posible sin sacrificar completamente el detalle de la estructura electrónica.

En contraste las metodologías más confiables para el estudio del aluminio (MP4 y CCSD(T)), se vuelven cada vez más costosas computacionalmente conforme el tamaño del sistema va en aumento. Por lo tanto es necesario restringir estas metodologías al estudio de sistemas con ta-



manos pequeños.

Por último es de resaltar que para ambos sistemas, sin importar la metodología empleada, se ha verificado la posible coexistencia de estructuras, tanto de geometrías cercanas una de la otra pero distintas propiedades magnéticas, como de propiedades magnéticas idénticas y estructuras geométricas distintas. Esto tiene su contraparte experimental, que puede entenderse como que los momentos magnéticos medidos corresponden a distintas estructuras, que se forman en el arreglo experimental con momentos magnéticos totales bien definidos. La medición correspondería al promedio térmico que se presenta debido a ésta coexistencia. Por lo tanto la pregunta acerca del entrecruzamiento entre las distintas PES y el paso de una a otra se puede entender como un acoplamiento de espín-órbita parece ser cierta, dejando como trabajo suplementario el cálculo de la probabilidad para que ocurra dicha transición.

Parte IV

EPÍLOGO

---

## EPÍLOGO

---

El problema de la mecánica cuántica para sistemas de más de dos partículas, salvo casos particulares, sigue siendo una dificultad por resolver para la física. Una metodología refinada que describa las propiedades físicas con una precisión comparable con los arreglos experimentales, continúa siendo el objetivo principal para muchos grupos teóricos.

A pesar de ello, se han logrado éxitos a partir de la publicación del artículo *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects* por parte de Kohn y Sham en 1965. El desarrollo de la teoría de los funcionales de la densidad surgió como una alternativa a los métodos que contemplan la función de onda para estudiar los sistemas cuánticos.

En este trabajo tanto la teoría de los funcionales de la densidad como los métodos post-HF se emplearon para estudiar dos sistemas metálicos. El autor, consciente del desasosiego por no haber definido una metodología específica, que permita futuras predicciones con la precisión deseada para ambos sistemas estudiados, sabe de la necesidad de hacer un balance acerca de las bondades y desventajas de cada método.

Comenzando con la teoría de los funcionales de la densidad, se ha tenido el beneficio de describir un sistema que presenta propiedades magnéticas como lo es el níquel, con una calidad razonable en los resultados, sabiendo que se sigue estando dentro de una aproximación que obliga a sacrificar cierta precisión con respecto al valor experimental. Esto no debe llevar el ánimo a decaer, puesto que la metodología empleada para el níquel permite explorar sistemas con un número mayor de átomos que los estudiados en el presente trabajo. En contraste a ello los sistemas de aluminio sorpresivamente no arrojan una tendencia específica que permita explorar sistemas de muchos átomos. La precisión requerida para la descripción de las propiedades físicas de los sistemas de aluminio resulta ser demandante, puesto que la incertidumbre en los resultados experimentales va disminuyendo cada vez más hasta el orden de magnitud de unos cuantos meV.

Es aquí donde las metodologías más refinadas como son los métodos post-HF cobran un papel importante. Estos métodos están en directa correspondencia con el alto grado de precisión que exige el experimento. Desafortunadamente la principal desventaja del uso de estos métodos resulta en el alto costo computacional que implican, aún empleando computadoras con capacidades extraordinarias de procesamiento. Como desenlace se tiene que limitar el uso de los métodos post-HF a sistemas de unos cuantos átomos.

Por otra parte las simulaciones cuánticas de dinámica molecular BOMD, son una herramienta que no ha sido suficientemente explotada. Esta técnica puede ser una alternativa para una primera exploración de la superficie de energía potencial, además de proveer un entendimiento de distintas propiedades físicas a temperatura finita, que no pueden ser inspeccionadas con los métodos a temperatura cero.

Como colofón, la teoría de los funcionales de la densidad seguirá siendo una herramienta explotada por los distintos grupos de investigación, apuntando que la elección del nivel de teoría para la descripción del sistema a estudiar, debe ser suficientemente meticulosa. La necesidad del desarrollo de nuevos métodos, que aporten precisiones numéricas comparables con los experimentos sin el alto costo de tiempo computacional, continuará siendo un tema principal de investigación en los años futuros.

---

## BIBLIOGRAFÍA

---

- <sup>1</sup>L. Cândido, J. N. T. Rabelo, J. L. F. Da Silva y G.-Q. Hai, “Quantum Monte Carlo study of small aluminum clusters  $Al_n$  ( $n=213$ )”, *Physical Review B* **85**, 245404 (2012).
- <sup>2</sup>F.-C. Chuang, C. Wang y K. Ho, “Structure of neutral aluminum clusters  $Al_n$  ( $2 \leq n \leq 23$ ): Genetic algorithm tight-binding calculations”, *Physical Review B* **73**, 125431 (2006).
- <sup>3</sup>X. Shao, X. Wu y W. Cai, “Growth pattern of truncated octahedra in  $Al_n$  ( $n \leq 310$ ) clusters.”, *The Journal of Physical Chemistry A* **114**, 29-36 (2010).
- <sup>4</sup>S. Paranthaman, K. Hong, J. Kim, D. E. Kim y T. K. Kim, “Density Functional Theory Assessment of Molecular Structures and Energies of Neutral and Anionic  $Al_n$  ( $n=2-10$ ) Clusters”, *The Journal of Physical Chemistry A* **117**, 9293-9303 (2013).
- <sup>5</sup>F. Alonso, P. Riente y M. Yus, “Nickel nanoparticles in hydrogen transfer reactions”, *Accounts of chemical research* **44**, 379-391 (2011).
- <sup>6</sup>O. Metin, V. Mazumder, S. Ozkar y S. Sun, “Monodisperse nickel nanoparticles and their catalysis in hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane”, *Journal of the American Chemical Society* **132**, 1468-1469 (2010).
- <sup>7</sup>A. W. Pelzer, J. Jellinek y K. A. Jackson, “ $H_2$  reactions on palladium clusters”, *The Journal of Physical Chemistry A* **117**, 10407-10415 (2013).
- <sup>8</sup>X. He, W. Zhong, C.-T. Au e Y. Du, “Size dependence of the magnetic properties of ni nanoparticles prepared by thermal decomposition method”, *Nanoscale research letters* **8**, 446 (2013).
- <sup>9</sup>A.-H. Lu, E. e. Salabas y F. Schüth, “Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application”, *Angewandte Chemie International Edition* **46**, 1222-1244 (2007).
- <sup>10</sup>S. N. Khanna y P. Jena, “Magnetic moment and photo-detachment spectroscopy of  $Ni_5$  clusters”, *Chemical Physics Letters* **336**, 467-472 (2001).
- <sup>11</sup>Q. L. Lu, Q. Q. Luo, L. L. Chen y J. G. Wan, “Structural and magnetic properties of  $Ni_n$  ( $n = 2-17$ ) clusters”, *The European Physical Journal D* **61**, 389-396 (2011).
- <sup>12</sup>N. Desmarais, C. Jamorski, F. A. Reuse y S. N. Khanna, “Atomic arrangements in  $Ni_7$  and  $Ni_8$  clusters”, *Chemical Physics Letters* **294**, 480-486 (1998).
- <sup>13</sup>S. K. Nayak, B. Reddy, B. K. Rao, S. Khanna y P. Jena, “Structure and properties of  $Ni_7$  cluster isomers”, *Chemical Physics Letters* **253**, 390-396 (1996).

- <sup>14</sup>S. N. Khanna, M. Beltran y P. Jena, “Relationship between photoelectron spectroscopy and the magnetic moment of  $Ni_7$  clusters”, *Physical Review B* **64**, 235419 (2001).
- <sup>15</sup>P. Blonski y J. Hafner, “Magneto-structural properties and magnetic anisotropy of small transition-metal clusters: a first-principles study.”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **23**, 136001 (2011).
- <sup>16</sup>T. Oda, A. Pasquarello y R. Car, “Fully unconstrained approach to noncollinear magnetism: application to small fe clusters”, *Physical review letters* **80**, 3622 (1998).
- <sup>17</sup>N. Fujima y T. Oda, “Structure and non-collinear magnetism of iron linear chains”, *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics* **24**, 89-92 (2003).
- <sup>18</sup>P. Ruiz-Díaz, J. Dorantes-Davila y G. Pastor, “Onset of non-collinear magnetism in small fe clusters”, *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics* **52**, 175-178 (2009).
- <sup>19</sup>C. Köhler, T. Frauenheim, B. Hourahine, G. Seifert y M. Sternberg, “Treatment of collinear and noncollinear electron spin within an approximate density functional based method”, *The Journal of Physical Chemistry A* **111**, 5622-5629 (2007).
- <sup>20</sup>G. Scalmani y M. J. Frisch, “A new approach to noncollinear spin density functional theory beyond the local density approximation”, *Journal of Chemical Theory and Computation* **8**, 2193-2196 (2012).
- <sup>21</sup>C. Kohl y G. F. Bertsch, “Noncollinear magnetic ordering in small chromium clusters”, *Physical Review B* **60**, 4205 (1999).
- <sup>22</sup>D. Gatteschi, “Lanthanides in the frame of molecular magnetism”, en *Epj web of conferences*, vol. 75 (EDP Sciences, 2014), pág. 05004.
- <sup>23</sup>G. Yao, S. Huang, M. T. Berry, P. S. May y D. S. Kilin, “Non-collinear spin dft for lanthanide ions in doped hexagonal nayf<sub>4</sub>”, *Molecular Physics* **112**, 546-556 (2014).
- <sup>24</sup>A. M. Köster, P. Calaminici, E. Orgaz, D. R. Roy, J. U. Reveles y S. N. Khanna, “On the ground state of pd13”, *Journal of the American Chemical Society* **133**, 12192-12196 (2011).
- <sup>25</sup>E. Curotto, A. Matro, D. L. Freeman y J. D. Doll, “A semi-empirical potential for simulations of transition metal clusters: Minima and isomers of  $Ni_n$  ( $n = 2-17$ ) and their hydrides”, *The Journal of Chemical Physics* **108**, 729-742 (1998).
- <sup>26</sup>M. C. Michelini, R. Pis Diez y A. H. Juber, “Density Functional Study of Small  $Ni_n$  Clusters, with  $n = 2 - 6, 8$ , using the Generalized Gradient Approximation”, *International Journal of Quantum Chemistry* **85**, 22-33 (2001).
- <sup>27</sup>T. Futschek, J. Hafner y M. Marsman, “Stable structural and magnetic isomers of small transition-metal clusters from the ni group: an ab initio density-functional study”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **18**, 9703 (2006).

- <sup>28</sup>G. López Arvizu y P. Calaminici, “Assessment of density functional theory optimized basis sets for gradient corrected functionals to transition metal systems: the case of small  $Ni_n$  ( $n \leq 5$ ) clusters”, *The Journal of Chemical Physics* **126**, 194102 (2007).
- <sup>29</sup>S. Goel y A. E. Masunov, “Density functional theory study of small nickel clusters.”, *Journal of Molecular Modeling* **18**, 783-790 (2012).
- <sup>30</sup>M. Castro, C. Jamorski y D. R. Salahub, “Structure , bonding , and magnetism of small  $Fe_n$ ,  $Co_n$ , and  $Ni_n$  clusters,  $n \leq 5$ ”, *Chemical Physics Letters* **271**, 133-142 (1997).
- <sup>31</sup>B. Reddy, S. Nayak, S. Khanna, B. Rao y P. Jena, “Physics of Nickel Clusters. 2. Electronic Structure and Magnetic Properties”, *Journal of Physical Chemistry A* **102**, 1748-1759 (1998).
- <sup>32</sup>S. Bouarab, A. Vega, M. J. López, M. P. Iñiguez y J. A. Alonso, “Geometrical effects on the magnetism of small Ni clusters”, *Physical Review B* **55**, 13279-13282 (1997).
- <sup>33</sup>P. Mlynarski y D. R. Salahub, “Local and nonlocal density functional study of  $Ni_4$  and  $Ni_5$  clusters. Models for the chemisorption of hydrogen on (111) and (100) nickel surfaces”, *The Journal of Chemical Physics* **95**, 6050 (1991).
- <sup>34</sup>W. Song, W.-C. Lu, C. Wang y K. Ho, “Magnetic and electronic properties of the nickel clusters  $Ni_n$  ( $n \leq 30$ )”, *Computational and Theoretical Chemistry* **978**, 41-46 (2011).
- <sup>35</sup>J. Guevara, F. Parisi, A. M. Llois y M. Weissmann, “Electronic properties of transition-metal clusters: Consideration of the spillover in a bulk parametrization”, *Physical Review B* **55**, 13283-13287 (1997).
- <sup>36</sup>F. Aguilera-Granja, S. Bouarab, M. J. López, A. Vega, J. Montejano-Carrizales, M. P. Iñiguez y J. Alonso, “Magnetic moments of Ni clusters”, *Physical Review B* **57**, 469-475 (1998).
- <sup>37</sup>F. Reuse y S. Khana, “Geometry, electronic structure, and magnetism of small  $Ni_n$  ( $n = 2 - 6, 8, 13$ ) clusters”, *Chemical Physics Letters* **234**, 77-81 (1995).
- <sup>38</sup>S. Apsel, J. Emmert, J. Deng y L. Bloomfield, “Surface-enhanced magnetism in nickel clusters.”, *Physical Review Letters* **76**, 1441-1444 (1996).
- <sup>39</sup>E. K. Parks, L. Zhu, J. Ho y S. J. Riley, “The structure of small nickel clusters. I.  $Ni_3 - Ni_{15}$ ”, *The Journal of Chemical Physics* **100**, 7206-7222 (1994).
- <sup>40</sup>S. Koseki, M. W. Schmidt y M. S. Gordon, “Mcsf / 6-31 g (d, p) calculations of one-electron spin-orbit coupling constants in diatomic molecules”, *The Journal of physical chemistry* **96**, 10768-10772 (1992).
- <sup>41</sup>S. Koseki, M. S. Gordon, M. W. Schmidt y N. Matsunaga, “Main group effective nuclear charges for spin-orbit calculations”, *The Journal of Physical Chemistry* **99**, 12764-12772 (1995).

- <sup>42</sup>N. Matsunaga y S. Koseki, "Modeling of spin-forbidden reactions", *Reviews in Computational Chemistry* **20**, 101 (2004).
- <sup>43</sup>S. Chiodo y N. Russo, "Determination of spin-orbit coupling contributions in the framework of density functional theory", *Journal of computational chemistry* **29**, 912-920 (2008).
- <sup>44</sup>M. Bailey, N. Wilson, C. Roberts y R. Johnston, "Structures, stabilities and ordering in Ni-Al nanoalloy clusters", *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular and Optical Physics* **25**, 41-55 (2003).
- <sup>45</sup>D. Palagin y J. P. K. Doye, "Ni-based nanoalloys: towards thermally stable highly magnetic materials.", *The Journal of chemical physics* **141**, 214302 (2014).
- <sup>46</sup>M. Wang, X. Huang, Z. Du e Y. Li, "Structural, Electronic, and Magnetic Properties of a Series of Aluminum Clusters Doped with Various Transition Metals", *Chem. Phys Lett.* **480**, 258-264 (2009).
- <sup>47</sup>M. D. Deshpande, R. Pandey, M. a. Blanco y A. Khalkar, "Magnetic properties of Ni<sub>13-n</sub>Al<sub>n</sub> clusters with n = 013", *Journal of Nanoparticle Research* **12**, 1129-1136 (2009).
- <sup>48</sup>N. A. Frey, S. Peng, K. Cheng y S. Sun, "Magnetic nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage", *Chem. Soc. Rev.* **38**, 2532-2542 (2009).
- <sup>49</sup>E. Panizon, D. Bochicchio, G. Rossi y R. Ferrando, "Tuning the structure of nanoparticles by small concentrations of impurities", *Chem. Mat.* **26**, 3354-3356 (2014).
- <sup>50</sup>A. López-Ortega, M. Estrader, G. Salazar-Alvarez, A. G. Roca y J. Nogués, "Applications of exchange coupled bi-magnetic hard/soft and soft/hard magnetic core/shell nanoparticles", *Phys. Rep.* **553**, 1-32 (2015).
- <sup>51</sup>S. P. Gubin, Y. A. Koksharov, G. Khomutov y G. Y. Yurkov, "Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties", *Russian Chemical Reviews* **74**, 489 (2005).
- <sup>52</sup>D. M. Cox, D. J. Trevor, R. L. Whetten, E. A. Rohlfing y A. Kaldor, "Aluminum clusters: Magnetic properties", *The Journal of Chemical Physics* **84**, 4651 (1986).
- <sup>53</sup>F. Jensen, *Introduction to computational chemistry* (John Wiley y Sons, 1999).
- <sup>54</sup>A. Szabo y N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry, introduction to advanced electronic structure theory* (Dover Publications, 1996).
- <sup>55</sup>R. P. Gupta, "Lattice relaxation at a metal surface", *Physical Review B* **23**, 6265 (1981).
- <sup>56</sup>F. Cleri y V. Rosato, "Tight-binding potentials for transition metals and alloys", *Physical Review B* **48**, 22 (1993).



- <sup>57</sup>M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski y D. J. Fox, *Gaussian 09 Revision D.01*, Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- <sup>58</sup>A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll y H. Preuß, “Ab initio energy-adjusted pseudopotentials for elements of groups 13–17”, *Molecular physics* **80**, 1431-1441 (1993).
- <sup>59</sup>J. Perdew, “Electronic structure of solids 91, edited by ziesche, p. and eschrig, h.(berlin: akademie-verlag) p. 11; perdew, jp and wang, y., 1992”, *Phys. Rev. B* **45**, 244 (1991).
- <sup>60</sup>J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple”, *Physical review letters* **77**, 3865 (1996).
- <sup>61</sup>Y. Zhao y D. G. Truhlar, “The m06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four m06-class functionals and 12 other functionals”, *Theoretical Chemistry Accounts* **120**, 215-241 (2008).
- <sup>62</sup>R. Bauernschmitt y R. Ahlrichs, “Stability analysis for solutions of the closed shell kohn-sham equation”, *The Journal of Chemical Physics* **104**, 9047-9052 (1996).
- <sup>63</sup>C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel y M. J. Frisch, “Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states”, *Journal of Computational Chemistry* **17**, 49-56 (1996).
- <sup>64</sup>C. Peng y H. Bernhard Schlegel, “Combining synchronous transit and quasi-newton methods to find transition states”, *Israel Journal of Chemistry* **33**, 449-454 (1993).
- <sup>65</sup>J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov y G. E. Scuseria, “Climbing the density functional ladder: nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids”, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146401 (2003).
- <sup>66</sup>J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, L. A. Constantin y J. Sun, “Workhorse semilocal density functional for condensed matter physics and quantum chemistry”, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 026403 (2009).

- <sup>67</sup>T. H. Dunning, P. J. Hay y H. Schaefer, "Methods of electronic structure theory", en *Mod. theo. chem.* Vol. 3 (Plenum Press New York, 1977), pág. 1.
- <sup>68</sup>N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm y E. Wimmer, "Optimization of gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. part i. boron through neon, optimization technique and validation", *Canadian J. Chem.* **70**, 560-571 (1992).
- <sup>69</sup>C. Sosa, J. Andzelm, B. C. Elkin, E. Wimmer, K. D. Dobbs y D. A. Dixon, "A local density functional study of the structure and vibrational frequencies of molecular transition-metal compounds", *J. Phys. Chem.* **96**, 6630-6636 (1992).
- <sup>70</sup>C. Sosa y C. Lee, "Density functional description of transition structures using nonlocal corrections. silylene insertion reactions into the hydrogen molecule", *J. Chem. Phys.* **98**, 8004-8011 (1993).
- <sup>71</sup>A. Schaefer, C. Huber y R. Ahlrichs, "Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets of Triple Zeta Valence Quality for Atoms Li to Kr", *J. Chem. Phys.* **100**, 5829-5835 (1994).
- <sup>72</sup>F. Weigend y R. Ahlrichs, "Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for h to rn: design and assessment of accuracy", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297-3305 (2005).
- <sup>73</sup>F. Weigend, "Accurate coulomb-fitting basis sets for h to rn", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 1057-1065 (2006).
- <sup>74</sup>D. E. Woon y T. H. Dunning Jr, "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. iii. the atoms aluminum through argon", *J. Chem. Phys.* **98**, 1358-1371 (1993).
- <sup>75</sup>P. Fuentealba, H. Stoll, L. Von Szentpaly, P. Schwerdtfeger y H. Preuss, "On the reliability of semi-empirical pseudopotentials: simulation of hartree-fock and dirac-fock results", *J. Physics B: Atomic and Molecular Physics* **16**, L323 (1983).
- <sup>76</sup>W. Kuchle, M. Dolg, H. Stoll y H. Preuss, *Pseudopotentials of the stuttgart/dresden group, 1998 (revision: aug 11, 1998)*.
- <sup>77</sup>C. Møller y M. S. Plesset, "Note on an approximation treatment for many-electron systems", *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- <sup>78</sup>R. Krishnan y J. A. Pople, "Approximate fourth-order perturbation theory of the electron correlation energy", *Int. J. Quantum Chem.* **14**, 91-100 (1978).
- <sup>79</sup>Pople, J, Head-Gordon, M and Raghavachari, K, "Quadratic Configuration Interaction. A General Technique for Determining Electron Correlation Energies", *J. Chem. Phys.* **87**, 5968-5975 (1987).
- <sup>80</sup>B. Dunlap, J. Connolly y J. Sabin, "On first-row diatomic molecules and local density models", *J. Chem. Phys.* **71**, 4993-4999 (1979).

- <sup>81</sup>G. Geudtner, P. Calaminici, J. Carmona-Espindola, J. M. del Campo, V. D. Dominguez-Soria, R. F. Moreno, G. U. Gamboa, A. Goursot, A. M. Köster, J. U. Reveles, T. Mineva, J. M. Vásquez-Pérez, A. Vela, B. Zúñiga-Gutierrez y D. R. Salahub, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2**, 548-555 (2012).
- <sup>82</sup>S. Nosé, “A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods”, *J. Chem. Phys.* **81**, 511-519 (1984).
- <sup>83</sup>W. G. Hoover, “Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions”, *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1985).
- <sup>84</sup>O. López-Estrada y E. Orgaz, “Transition states, electronic structure, and magnetic properties of small-sized nickel clusters”, *Phys. Rev. B* **91**, 075428 (2015).
- <sup>85</sup>N. Marom, A. Tkatchenko, M. Rossi, V. V. Gobre, O. Hod, M. Scheffler y L. Kronik, “Dispersion interactions with density-functional theory: benchmarking semiempirical and interatomic pairwise corrected density functionals”, *Journal of Chemical Theory and Computation* **7**, 3944-3951 (2011).
- <sup>86</sup>Y. Minenkov, Å. Singstad, G. Occhipinti y V. R. Jensen, “The accuracy of dft-optimized geometries of functional transition metal compounds: a validation study of catalysts for olefin metathesis and other reactions in the homogeneous phase”, *Dalton Transactions* **41**, 5526-5541 (2012).
- <sup>87</sup>T. Bu čko, S. Lebègue, J. Hafner y J. G. Ángyán, “Tkatchenko-scheffler van der waals correction method with and without self-consistent screening applied to solids”, *Phys. Rev. B* **87**, 064110 (2013).
- <sup>88</sup>M. B. Knickelbein, “Nickel clusters: The influence of adsorbates on magnetic moments”, *The Journal of Chemical Physics* **116**, 9703-9711 (2002).
- <sup>89</sup>Y. Yao, X. Gu, M. Ji, X. Gong y D.-s. Wang, “Structures and magnetic moments of  $Ni_n$  ( $n = 10 - 60$ ) clusters”, *Physics Letters A* **360**, 629-631 (2007).
- <sup>90</sup>J. C. Pinegar, J. D. Langenberg, C. A. Arrington, E. M. Spain y M. D. Morse, “ $Ni_2$  revisited: reassignment of the ground electronic state”, *The Journal of Chemical Physics* **102**, 666 (1995).
- <sup>91</sup>M. Tomonari, H. Tatewaki y T. Nakamura, “The electronic structure of small nickel clusters”, *The Journal of Chemical Physics* **85**, 2875 (1986).
- <sup>92</sup>N. N. Lathiotakis, A. N. Andriotis, M. Menon y J. Connolly, “Tight binding molecular dynamics study of Ni clusters”, *The Journal of Chemical Physics* **104**, 992 (1996).
- <sup>93</sup>B. Chen, A. W. C. Jr y S. N. Khanna, “Structure, reactivity, and magnetism: adsorption of  $NH_3$  around  $Ni_n$ ”, *Chemical Physics Letters* **304**, 423-428 (1999).

- <sup>94</sup>M. Calleja, C. Rey, M. M. G. Alemany, L. J. Gallego, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, E. Artacho y J. M. Soler, “Self-consistent density-functional calculations of the geometries, electronic structures, and magnetic moments of Ni-Al clusters”, *Physical Review B* **60**, 2020-2024 (1999).
- <sup>95</sup>B. Chen, A. Castleman Jr., C. Ashman y S. N. Khanna, “ $NH_3$  adsorption around  $Ni_n$  ( $n \leq 4$ ) clusters”, *International Journal of Mass Spectrometry* **220**, 171-182 (2002).
- <sup>96</sup>V. G. Grigoryan y M. Springborg, “Structural and energetic properties of nickel clusters:  $2 \leq N \leq 150$ ”, *Physical Review B* **70**, 205415 (2004).
- <sup>97</sup>I. Onal, A. Sayar, A. Uzun y S. Ozkar, “A Density Functional Study of  $Ni_2$  and  $Ni_3$  Nano-clusters”, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* **6**, 867-872 (2009).
- <sup>98</sup>O. López-Estrada y E. Orgaz, “Theoretical Study of the Spin Competition in Small-Sized Al Clusters”, *J. Phys. Chem. A* **119**, 11941-11948 (2015).
- <sup>99</sup>Z. Fu, G. W. Lemire, G. a. Bishea y M. D. Morse, “Spectroscopy and electronic structure of jet-cooled  $Al_2$ ”, *The Journal of Chemical Physics* **93**, 8420 (1990).
- <sup>100</sup>K. K. Baeck y R. J. Bartlett, “Ab initio study for the low-lying electronic states of  $Al_3$  and  $Al_3^-$ : The photoelectron spectroscopy of  $Al_3^-$ ”, *The Journal of Chemical Physics* **109**, 1334 (1998).
- <sup>101</sup>B. K. Rao y P. Jena, “Evolution of the electronic structure and properties of neutral and charged aluminum clusters: A comprehensive analysis”, *The Journal of Chemical Physics* **111**, 1890 (1999).
- <sup>102</sup>A. Martinez, A. Vela, D. R. Salahub, P. Calaminici y N. Russo, “Aluminum clusters. A comparison between all electron and model core potential calculations”, *The Journal of Chemical Physics* **101**, 10677 (1994).
- <sup>103</sup>P. Calaminici, N. Russo y M. Toscano, “Gaussian density-functional study for small neutral  $Al_n$ , positive  $Al_n^+$  and negative  $Al_n^-$  aluminium clusters ( $n = 2-5$ )”, *Zeit. Phys. D* **33**, 281-288 (1995).
- <sup>104</sup>C.-g. Zhan, F. Zheng y D. a. Dixon, “Electron Affinities of  $Al_n$  Clusters and Multiple-Fold Aromaticity of the Square  $Al_4^{2-}$  Structure”, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 14795-14803 (2002).
- <sup>105</sup>J. Sun, W. C. Lu, H. Wang, Z.-S. Li y S. Chia-chung, “Theoretical Study of  $Al_n$  and  $Al_nO$  ( $n = 2 - 10$ ) Clusters”, *Journal of Physical Chemistry A* **110**, 2729-2738 (2006).
- <sup>106</sup>N. Drebov y R. Ahlrichs, “Structures of  $Al(n)$ , its anions and cations up to  $n = 34$ : a theoretical investigation.”, *The Journal of chemical physics* **132**, 164703 (2010).
- <sup>107</sup>N. Drebov y R. Ahlrichs, “Small clusters of aluminum and tin: Highly correlated calculations and validation of density functional procedures.”, *The Journal of chemical physics* **134**, 124308 (2011).

- <sup>108</sup>T. V. B. Phung, T. Hashimoto, K. Nishikawa y H. Nagao, “Ab-Initio Studies of Magnetic Properties of Small-Sized and Cuboctahedral Aluminum Nanoclusters”, *International Journal of Quantum Chemistry* **109**, 3457-3465 (2009).
- <sup>109</sup>V. O. Kiohara, E. F. Carvalho, C. W. Paschoal, F. B. Machado y O. Roberto-Neto, “DFT and CCSD(T) electronic properties and structures of aluminum clusters:  $Al_n^x$  ( $n=19$ ,  $x=0, 1$ )”, *Chemical Physics Letters* **568-569**, 42-48 (2013).
- <sup>110</sup>R. Shinde y A. Shukla, “Large-scale first principles configuration interaction calculations of optical absorption in aluminum clusters”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 20714-20723 (2014).
- <sup>111</sup>D. M. Cox, D. J. Trevor, R. L. Whetten y A. Kaldor, “Aluminum Clusters: Ionization Thresholds and Reactivity toward Deuterium, Water, Oxygen, Methanol, Methane, and Carbon Monoxide”, *The Journal of Physical Chemistry* **92**, 421-429 (1988).
- <sup>112</sup>Y. M. Hamrick, R. J. Van Zee y W. Weltner Jr., “Electron-Spin Resonance and Ground States of the Boron and Aluminum Trimers”, *J. Chem. Phys.* **96**, 1767 (1992).
- <sup>113</sup>S. Li, R. Van Zee y W. Weltner Jr., “Infrared Observations of the  $B_3$  and  $A_3$  Molecules in Inert-Gas Matrices at 4 K”, *Chem. Phys Lett.* **262**, 298-302 (1996).
- <sup>114</sup>P. W. Villalta y D. G. Leopold, “A study of the ground and excited states of  $al_3$  and  $al_3^-$ . i. 488 nm anion photoelectron spectrum.”, *J. Chem. Phys.* **130**, 024303 (2009).
- <sup>115</sup>S. R. Miller, N. E. Schultz, D. G. Truhlar y D. G. Leopold, “A Study of the Ground and Excited States of  $Al_3$  and  $Al_3^-$ . II. Computational Analysis of the 488 nm Anion Photoelectron Spectrum and a Reconsideration of the  $Al_3$  Bond Dissociation Energy.”, *J. Chem. Phys.* **130**, 024304 (2009).
- <sup>116</sup>M. Alipour y A. Mohajeri, “Computational Insight into the Static and Dynamic Polarizabilities of Aluminum Nanoclusters”, *The Journal of Physical Chemistry A* **114**, 12709-12715 (2010).
- <sup>117</sup>X. Li, H. Wu, X.-B. Wang y L.-S. Wang, “S-p hybridization and electron shell structures in aluminum clusters: a photoelectron spectroscopy study”, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1909 (1998).