



**UNIVERSIDAD DE SONORA**

**DIVISIÓN DE INGENIERÍA**

**DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN**

**EN POLÍMEROS Y MATERIALES**

*Estudios Quimicocuánticos de Nanopartículas  
Semiconductoras en Fase Gas.*

**TESIS**

Presentada como requisito parcial para obtener el grado de:

**DOCTOR EN CIENCIAS DE MATERIALES**

Por:

**JOSÉ OCTAVIO JUÁREZ SÁNCHEZ**

Hermosillo, Sonora, México

Noviembre de 2015

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess



## **APROBACIÓN DE TESIS**

Los miembros del jurado designado para revisar la tesis de doctorado de JOSE OCTAVIO JUÁREZ SÁNCHEZ han indicado que el trabajo cumple satisfactoriamente como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Ciencia de Materiales otorgado por la Universidad de Sonora.

---

Dr. Álvaro Posada Amarillas  
(Presidente)

---

Dra. Judith Celina Tánori Córdova  
(Secretaria)

---

Dr. Germán Campoy Güereña  
(Sinodal)

---

Dr. Jorge Alberto Gaspar Armenta  
(Sinodal)

---

Dr. Lauro Oliver Paz Borbón  
(Sinodal Externo)

---

Dr. Manuel Pérez Tello  
(Sinodal Suplente)

# Resumen

El objetivo de éste trabajo es determinar (mediante métodos de primeros principios) las estructuras semiconductoras (GAP entre 1.3 y 3.0 eV) de nanopartículas de  $(\text{CuS})_n$  (con  $n=2, 3, 4$  y  $5$ ) en sus configuraciones de menor energía (estado base). Para cada tamaño se probaron 2 multiplicidades, dos conjuntos de funciones base (SDD y LANL2DZ) y dos funcionales de intercambio y correlación (B3PW91 y PBE); esto conlleva a 32 experimentos computacionales diferentes. En cada experimento se generaron cerca de 500 estructuras iniciales aleatorias con el fin de optimizarlas estructuralmente; las geometrías que lograron ser optimizadas fueron organizadas de acuerdo a su energía total. Debido a la conocida subestimación de la brecha de energía que el método DFT proporciona, las estructuras con una brecha de energía HOMO-LUMO entre 1.3 y 3.0 eV podrán ser candidatas para un estudio posterior sobre fotocatalisis activa en la región visible mediante métodos teóricos más avanzados. Se observó que la energía total depende principalmente del conjunto de funciones base y que el GAP depende principalmente del funcional de intercambio y correlación. En este trabajo se presentan las estructuras obtenidas en el estado base, y el comportamiento de los experimentos computacionales se indica en el apéndice C, dando aquí los detalles específicos para cada caso.

# Agradecimientos

Agradezco profundamente a la Universidad de Sonora, a los trabajadores y profesores que la integran por brindarme la oportunidad de estudiar una carrera profesional y un posgrado; particularmente al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales por los cursos y atenciones que recibí tanto de los profesores como del personal administrativo.

A mi director de Tesis, Dr. Alvaro Posada Amarillas, le agradezco el tiempo y dedicación que puso en mí, a pesar de las adversidades con las que se inició éste proyecto.

Mis sinceros agradecimientos a mi Jurado de Tesis, por el tiempo invertido en revisar, corregir y mejorar éste trabajo.

Por último, agradezco a mi familia por su apoyo incondicional: pero sobretodo por toda la felicidad y alegría que me han regalado.

# Dedicatoria

*Para Anabel*

*A la Memoria de Lidia Lara*

*A mis Segundos Padres: Marcela y Agustín*

*A la Memoria de María Lores y de Abel Sánchez*

*Con Todo mi Amor para mi Esposa e Hijos: Karen, Octavio y Leonardo*

# Contenido

Votos Aprobatorios .....	i
Resumen .....	ii
Agradecimientos .....	iii
Dedicatoria .....	iv
Índice de Tablas .....	vii
Índice de Figuras .....	viii
<b>Capítulo 1. Introducción .....</b>	<b>1</b>
1.1 Motivación .....	1
1.2 Objetivo .....	3
1.3 Introducción a la Química Computacional .....	4
1.4 Antecedentes .....	5
<b>Capítulo 2. Metodología .....</b>	<b>7</b>
2.1 Introducción .....	7
2.2 Optimización Estructural .....	7
2.3 El método de Hartree-Fock .....	10
2.4 El Método del Funcional de la Densidad .....	17
2.5 Bases y Potenciales Seleccionados .....	21
2.6 Metodología Experimental .....	23
<b>Capítulo 3. Resultados .....</b>	<b>27</b>
3.1 Introducción .....	27
3.2 Resumen de Resultados .....	27
3.3 Comparación Energética .....	32
3.4 Geometrías más Estables .....	37
3.5 Geometrías del Estado Base .....	41
3.6 Espectros de Vibración .....	44
3.7 Propiedades Electrónicas .....	50
3.8 Orbitales Moleculares .....	51



<b>Capítulo 4. Conclusiones .....</b>	<b>57</b>
4.1 Conclusiones .....	57
4.2 Perspectivas y Recomendaciones .....	58
<b>Apéndice A. Conjuntos de Funciones Base .....</b>	<b>60</b>
A.1 Introducción .....	60
A.2 El error de superposición .....	62
A.3 La Base LANL2DZ .....	63
A.4 La Base SDD .....	63
<b>Apéndice B. Funcional de Intercambio-Correlación .....</b>	<b>67</b>
B.1 Introducción .....	67
B.2 Funcional B3PW91 .....	68
B.3 Funcional PBE .....	68
<b>Apéndice C. Experimentos Computacionales .....</b>	<b>70</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>103</b>

# Índice de Tablas

2.1	Comparación entre las bases SDD y LANL2DZ .....	22
3.1	Listado de los 32 experimentos computacionales .....	29
3.2	Segunda comparación entre las bases SDD y LANL2DZ .....	31
3.3	Longitudes de enlace .....	41
3.4	Energía de enlace .....	43
3.5	Propiedades electrónicas en el estado base .....	46
A.1	LANL2DZ (Potencial Efectivo) para el Cu .....	64
A.2	LANL2DZ (Potencial Efectivo) para el S .....	64
A.3	LANL2DZ (Funciones Gaussianas) para el Cu .....	65
A.4	LANL2DZ (Funciones Gaussianas) para el S .....	65
A.5	SDD (Potencial Efectivo) para el Cu .....	65
A.6	SDD (Funciones Gaussianas) para el Cu .....	66
A.7	SDD (Funciones Gaussianas) para el S .....	66

# Índice de Figuras

1.1	Celda fotoelectroquímica .....	3
2.1	Superficie de energía potencial (PES) .....	8
2.2	Algoritmo de Berny .....	9
2.3	Algoritmo de Hartree-Fock .....	16
2.4	Algoritmo DFT .....	20
2.5	Metodología general .....	24
2.6	Entrada típica para Gaussian .....	25
3.1	Comparación energética para el $(\text{CuS})_2$ .....	33
3.2	Comparación energética para el $(\text{CuS})_3$ .....	34
3.3	Comparación energética para el $(\text{CuS})_4$ .....	35
3.4	Comparación energética para el $(\text{CuS})_5$ .....	36
3.5	Estructuras del estado base de $(\text{CuS})_2$ .....	37
3.6	Estructuras del estado base de $(\text{CuS})_3$ .....	38
3.7	Estructuras del estado base de $(\text{CuS})_4$ .....	39
3.8	Estructuras del estado base de $(\text{CuS})_5$ .....	40
3.9	Geometrías en el estado base .....	42
3.10	Energías de enlace .....	44
3.11	Espectros de vibración para el $(\text{CuS})_2$ en el estado base .....	46
3.12	Espectros de vibración para el $(\text{CuS})_3$ en el estado base .....	47
3.13	Espectros de vibración para el $(\text{CuS})_4$ en el estado base .....	48
3.14	Espectros de vibración para el $(\text{CuS})_5$ en el estado base .....	49
3.15	Orbitales Moleculares para el estado base de $(\text{CuS})_2$ .....	53
3.16	Orbitales Moleculares para el estado base de $(\text{CuS})_3$ .....	54
3.17	Orbitales Moleculares para el estado base de $(\text{CuS})_4$ .....	55
3.18	Orbitales Moleculares para el estado base de $(\text{CuS})_5$ .....	56

# Capítulo 1

## Introducción

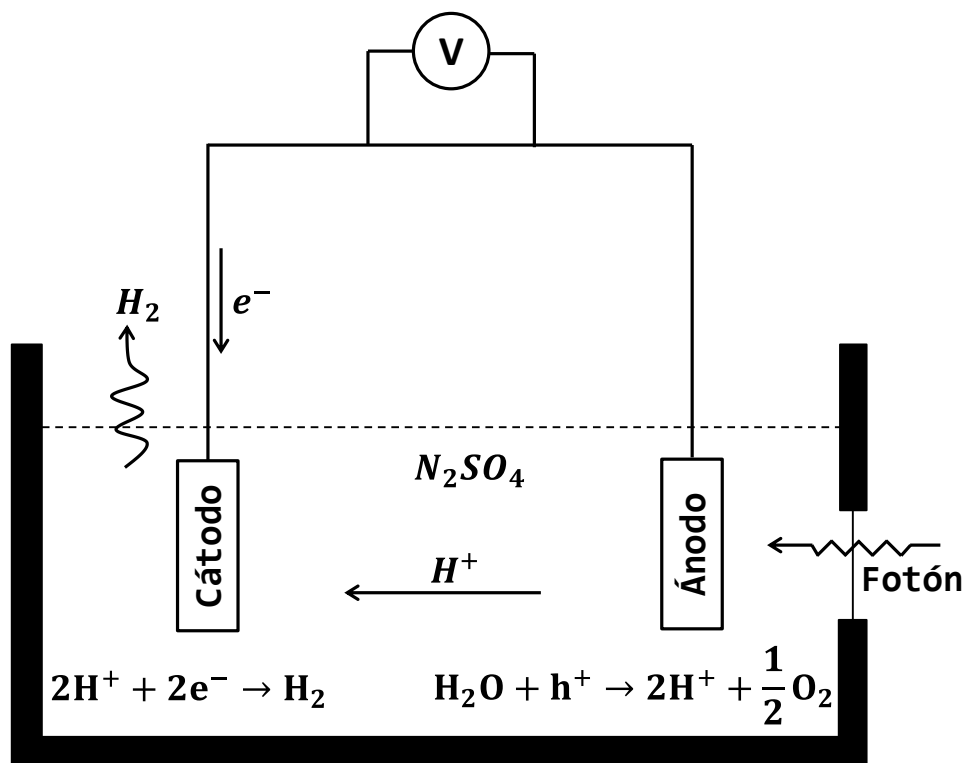
### 1.1 Motivación

En la actualidad la principal fuente de energía son los combustibles fósiles. Sin embargo, su disponibilidad disminuye drásticamente y sus efectos negativos sobre el medio ambiente son ampliamente conocidos. Por tal razón es necesario desarrollar fuentes alternas de energía que sean amigables con el ambiente. El sol es una fuente alterna de energía bien conocida pero poco aprovechada: la cantidad total de energía solar que incide sobre el planeta Tierra es de  $3 \times 10^{24}$  J (lo que equivale a  $10^4$  veces la demanda energética mundial en un año). Por lo tanto, utilizar el sol directa o indirectamente para generar energía útil es una alternativa atractiva debido a que es un recurso gratuito e inagotable en términos prácticos.

Los principales métodos para aprovechar la energía solar son tres: (a) las celdas solares, (b) los concentradores solares y (c) las celdas fotoelectroquímicas. Una celda solar es un dispositivo semiconductor que transforma directamente la energía solar a eléctrica. Un concentrador solar es un dispositivo mecánico que enfoca la radiación solar para calentar el fluido de trabajo de un motor Stirling. Una celda fotoelectroquímica (PEC, por sus siglas en inglés) es capaz de producir  $H_2$  a partir de la descomposición del agua por medio de una reacción electrolítica. La principal aplicación del  $H_2$ , desde el punto de vista energético, es como combustible

para reactores nucleares y motores de combustión interna [Crabtree 2011]. De las tres tecnologías anteriores, la celda fotoelectroquímica es la más reciente y ha recibido una considerable atención debido a la posibilidad de disociar  $\text{H}_2\text{O}$  a partir únicamente de la radiación solar [Fujishima 1972]. En la Figura 1.1 se muestra un esquema general de una celda fotoelectroquímica. Consiste en dos electrodos sumergidos en una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  conectados por un circuito externo. El ánodo está recubierto por un fotocatalizador y cuando éste es irradiado se generan pares de electrón-hueco. Los huecos migran a la interface ánodo-electrolito y los electrones se transfieren al cátodo a través del circuito. En el ánodo se oxida el  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{H}^+$  y  $\text{O}_2$ . En el cátodo se reducen los iones  $\text{H}^+$  en  $\text{H}_2$ .

Una característica deseable en un fotocatalizador es que sea activo en la región visible del espectro electromagnético (el 55.4% de la radiación solar). Sin embargo, la mayoría de los materiales investigados, como el  $\text{TiO}_2$ , sólo son activos en el UV (6.8% de la radiación solar). Para que un fotocatalizador sea activo en el visible es necesario que su brecha energética (GAP, por sus siglas en inglés) sea de 1.3 a 3.0 eV. Por otro lado, se debe destacar la posibilidad (poco explorada) de usar nanopartículas semiconductoras como fotocatalizadores. Un material prometedor son las nanopartículas de  $\text{CuS}$ , ya que recientemente se ha reportado su síntesis [Castillón-Barraza 2011] y las mediciones muestran una brecha energética de 2.15 eV. En base a lo anterior, la principal motivación para estudiar teóricamente nanopartículas de  $\text{CuS}$  es su posible potencial para ser usadas como fotocatalizadores activos en la región visible.



**Figura 1.1: Celda fotoelectroquímica.**

Consiste en dos electrodos sumergidos en una solución de  $Na_2SO_4$  conectados por un circuito externo. El ánodo está recubierto por un fotocatalizador y cuando éste es irradiado se generan pares de electrón-hueco. Los huecos migran a la interface ánodo-electrolito y los electrones se transfieren al cátodo a través del circuito. En el ánodo se oxida el  $H_2O$  en  $H^+$  y  $O_2$  y en el cátodo se reducen los iones  $H^+$  en  $H_2$ .

## 1.2 Objetivo

El objetivo principal de esta tesis es determinar, mediante la teoría del funcional de la densidad, las estructuras semiconductoras del estado base que presenten una brecha energética entre 1.3 – 3.0 eV, del sistema  $(CuS)_n$ ; con  $n=2, 3, 4, 5$ . Asimismo, desarrollar una metodología computacional que nos permita mediante códigos específicos generar las estructuras iniciales que se necesitan para la realización de estudios masivos de nanopartículas que contengan cualquier número de átomos, y que puedan ser posteriormente analizados por esquemas teóricos avanzados de la química cuántica computacional.

## 1.3 Introducción a la Química Computacional

De forma general, la química computacional puede responder a tres tipos de preguntas básicas:

- ¿Cuál es la energía de una configuración atómica en particular?
- ¿Cuál es la geometría de mínima energía de un conjunto de átomos?
- ¿Cuáles son las frecuencias de vibración de un arreglo atómico?

El detalle de la respuesta dependerá del nivel de teoría empleado: (a) mecánica clásica o (b) mecánica cuántica. La primera solo calcula la interacción entre núcleos; su bajo costo computacional permite abordar sistemas relativamente grandes. Por el contrario, la mecánica cuántica proporciona una descripción detallada de la configuración electrónica; es preferible para sistemas pequeños debido a su alto costo computacional.

Los cálculos que emplean mecánica cuántica se conocen como métodos de estructura electrónica y se dividen en dos grupos: (a) semiempíricos y (b) de primeros principios o *ab initio*. Los métodos semiempíricos resuelven las ecuaciones cuánticas empleando parámetros experimentales que simplifican y economizan los cálculos. Los métodos de primeros principios solo utilizan los postulados de la mecánica cuántica; son más costosos pero sus resultados son más detallados.

En los primeros años de la química computacional el método *ab initio* más popular era el de Hartree-Fock (HF). Recientemente la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) ha surgido como una alternativa. La idea fundamental es que la energía de una molécula es una funcional de su densidad electrónica y por lo tanto es posible determinar la energía molecular si se conoce dicha densidad; el método DFT se describe en el capítulo 2.

Existen diversas implementaciones tanto comerciales como gratuitas de los métodos de la química computacional. En este trabajo empleamos Gaussian, el cual fue desarrollado inicialmente por Sir J. A. Pople en 1970. Se debe destacar que en 1998 Sir J. A. Pople y W. Khon fueron galardonados con el premio Nobel en

química; el primero por desarrollar los métodos de la química computacional y el segundo por la teoría del funcional de la densidad.

## 1.4 Antecedentes

### Fotocatalizadores activos en la región UV

El primer fotocatalizador empleado para obtener  $H_2$  fue el  $TiO_2$  [Fujishima 1972]; este material ha sido objeto de numerosos estudios y su principal inconveniente es que solo es activo en UV. La mayoría de los fotocatalizadores reportados para disociar  $H_2O$  son titanatos y, en menor medida, óxidos. Una alternativa son los tantalatos alcalinos y de tierras alcalinas [Kudo 2003] como el  $NiO/NaTaO_3$ .

Estudios posteriores [Chen 2010] presentan una lista exhaustiva de más de 150 fotocatalizadores activos en UV; clasificados en 4 grupos:

- Óxidos metálicos  $d^0$  ( $Ti^{4+}$ ,  $Sr^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$ ,  $W^{6+}$  y  $Mo^{6+}$ )
- Óxidos metálicos  $d^{10}$  ( $In^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$  y  $Sb^{5+}$ )
- Óxidos metálicos  $f^0$  ( $Ce^{4+}$ )
- Un pequeño grupo de fotocatalizadores no óxidos.

En lo que respecta a la disociación de  $H_2O$  en UV, se concluye que los mejores fotocatalizadores son aquellos basados en  $Pt/CdS$ .

### Fotocatalizadores activos en la región visible

En la actualidad no se han desarrollado fotocatalizadores eficientes para disociar  $H_2O$  bajo luz visible, entre los pocos se encuentran el  $InTaO_4$  [Zou 2001]. Una estrategia para mejorar la producción de  $H_2$  es utilizar reactivos de sacrificio. Bajo esta idea, el  $Pt/CdS$  también resulta ser la mejor opción para la obtención de  $H_2$  bajo luz visible. Pero aún con el empleo de agentes de sacrificio la producción de  $H_2$  es muy pobre. Otra opción es el  $Pt/AgInZn_7S_9$  [Kudo 2007].



## **Nanopartículas semiconductoras como fotocatalizadores**

Como ya se apuntó anteriormente, una alternativa poco explorada es el uso de nanopartículas semiconductoras como fotocatalizadores. A éstas también se les conoce como puntos cuánticos (QDs, por sus siglas en inglés). Un ejemplo prometedor son las nanopartículas de CuS, éstas han sido reportadas por dos estudios independientes [Raevskaya 2003 y Castellón-Barraza 2011]. En ambos se destaca que la fase dominante es estequiométrica  $(\text{CuS})_n$  (lo que en bulto se conoce como covelita) y un tamaño máximo de partícula de 10 nm. Las mediciones del GAP se encuentra entre 1.3 y 3.0 eV; sin embargo, hasta el momento, no se han estudiado como fotocatalizadores activos en el visible.

Un estudio más reciente [Kundu 2014] muestra la posible actividad fotocatalítica de nanopartículas de CuS con diferentes morfologías, en donde se midió el GAP en un rango de 1.88 a 2.16 eV. Por otro lado, resultados experimentales preliminares realizados en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Sonora, han mostrado el comportamiento fotocatalítico de nanopartículas de CuS en la degradación de tintes (Patente en trámite).

## **Estudios computacionales**

El estudio de la fotocatalisis también se ha abordado mediante química computacional [Christensen 2008], en los que destaca el uso de la teoría del funcional de la densidad [Norskov 2009]. Por ejemplo, se han estudiado clústers de  $(\text{TiO}_2)_n$  con  $n=16, 28, 38, 46, 60$  y  $68$  mediante DFT para analizar su geometría y propiedades electrónicas [Lundqvist 2006]. Estudios similares se han realizado para  $(\text{CdSe})_n$  con  $n=9, 12, 16, 18, 21, 24, 28, 32$  y  $36$  mediante DFT encontrando estructuras relativamente estables [Nguyen 2010]. Sin embargo, ninguno de los estudios teóricos mencionados explora la posibilidad de que los materiales sean utilizados en la disociación del  $\text{H}_2\text{O}$ .

# Capítulo 2

## Metodología

### 2.1 Introducción

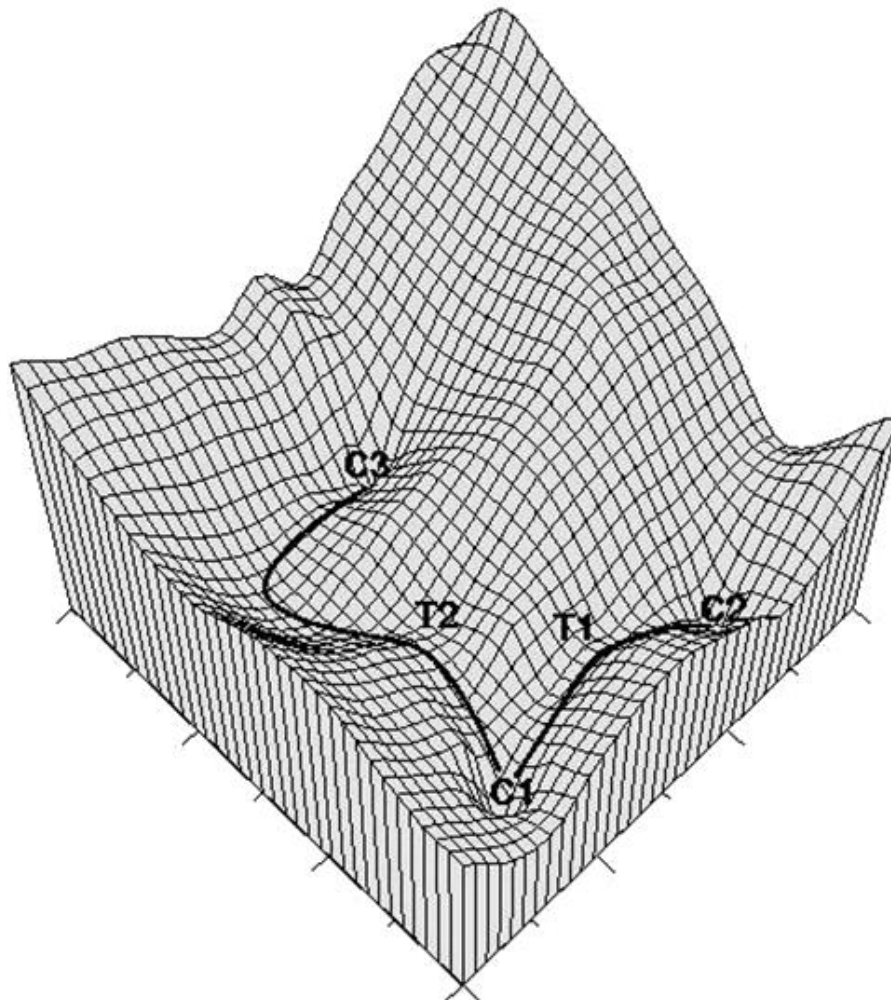
Este capítulo se divide en seis secciones. En la sección 2.2 se describe cómo se determina la geometría de mínima energía de una molécula; esto implica el cálculo de la energía molecular y en la sección 2.3 y 2.4 se exponen dos métodos para este propósito: el de Hartree-Fock (HF) y el de la teoría del Funcional de la densidad (DFT).

En este trabajo se ha elegido el método DFT para calcular la energía, en dicho método se debe seleccionar un conjunto de funciones base y un funcional de intercambio y correlación; en la sección 2.5 se indican cuáles se emplearon en el desarrollo de esta tesis. Finalmente, en la sección 2.6 se expone la metodología de investigación que se llevó a cabo para obtener los resultados presentados en el capítulo 3.

### 2.2 Optimización Estructural

La energía de una molécula está determinada por su estructura. Por lo tanto, a cada estructura le corresponde una energía en particular; la estructura de más baja energía es la más estable. La relación entre la geometría y la energía de una molécula

se llama superficie de energía potencial (PES, por sus siglas en inglés). A una molécula con  $N$  átomos le corresponde una PES de  $3N$  dimensiones.

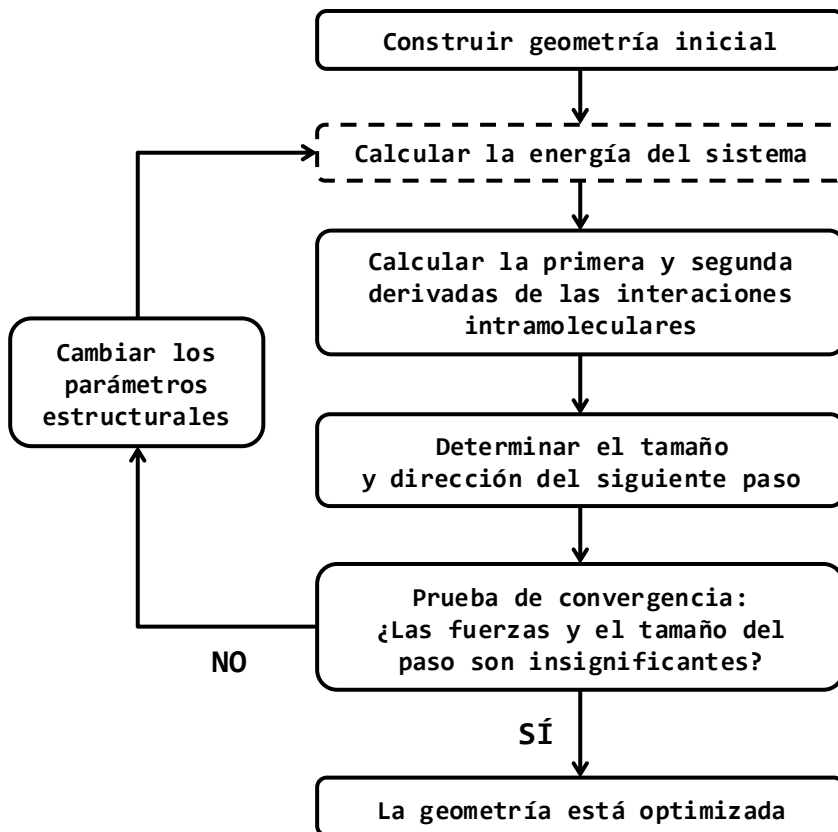


**Figura 2.1 Superficie de energía potencial (PES).**

El punto C1 es el mínimo global y corresponde a la geometría de menor energía. Los puntos C2 y C3 son mínimos locales, corresponden a las estructuras de menor energía en una región particular. Los puntos T1 y T2 son puntos de transición, son mínimos o máximos según la dirección

En la Figura 2.1 se muestra la forma simplificada de una PES. En este ejemplo hay dos variables estructurales; la altura de cada punto representa la energía de la molécula. La superficie está marcada con 5 puntos estacionarios. Un punto estacionario es aquel en donde el gradiente de la energía (la primera derivada) es

cero; y como consecuencia las fuerzas en ese punto también son nulas. C1 es el mínimo global: la estructura de más baja energía en toda la superficie. Los puntos C2 y C3 son a mínimos locales, son los de más baja energía en su región correspondiente. T1 y T2 son puntos de transición, son máximos o mínimos dependiendo de la dirección.



**Figura 2.2 Algoritmo de Berny**

El objetivo es determinar la geometría de menor energía posible. Los parámetros estructurales se modifican según el resultado de la primera y segunda derivadas de la energía.

El objetivo de un método de optimización estructural es determinar la geometría de menor energía posible. En Gaussian se utiliza el algoritmo de Berny [Schlegel 1982] (Figura 2.2). Se parte de una estructura inicial; primero se calcula su energía y después la primera y segunda derivada de las interacciones intramoleculares

(el gradiente y el Hessiano); esto determina la dirección en que la energía decrece. Con esta información se varían los parámetros estructurales y se calcula la energía nuevamente. El proceso se repite hasta alcanzar un criterio de convergencia (las fuerzas deben ser esencialmente cero y el tamaño del siguiente paso es insignificante). No hay garantía de que el método determine el mínimo global.

En la Figura 2.2 se resalta el cálculo de la energía porque su elección es de suma importancia: (a) métodos de mecánica molecular, (b) métodos electrónicos semiempíricos y (c) métodos electrónicos de primeros principios. En este trabajo se eligió un método de primeros principios: la teoría del funcional de la densidad.

## 2.3 Método de Hartree-Fock

Resulta conveniente presentar primero el método de Hartree-Fock (HF) antes que el de DFT por dos razones: (a) la teoría HF se desarrolló primero y, hasta hace unos pocos años, era el cálculo más común entre los métodos electrónicos de primeros principios; (b) la implementación computacional de DFT es muy similar a la de HF.

El método HF se desarrolló principalmente por las contribuciones de Hartree, Fock, Roothan y Hall. Es un método numérico para calcular la energía de una molécula. Desde la perspectiva de la mecánica cuántica, la función de onda  $\Psi$  contiene toda la información del sistema de estudio, incluyendo su energía. Para conocer  $\Psi$  se resuelve la ecuación de Schrödinger:

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

En donde  $H$  es el hamiltoniano: la suma de la energía cinética y potencial de núcleos y electrones;  $E$  es la energía total de la molécula. La ecuación de Schrödinger es una ecuación de valores propios: cuando se aplica el operador  $H$  a la función propia  $\Psi$  se obtiene el valor propio  $E$  asociada a  $\Psi$ . Las soluciones de la ecuación de Schrödinger corresponden a diferentes estados estacionarios de la molécula; el estado de más baja energía es el estado base. Sin embargo, en muy pocas situaciones es

posible obtener soluciones analíticas. Es necesario abordar el problema numéricamente y suponer válidas las simplificaciones siguientes:

1. La aproximación de Born-Oppenheimer.
2. El modelo del electrón independiente o aproximación orbital.
3. La combinación lineal de orbitales atómicos.

En la aproximación de Born-Oppenheimer se supone que los núcleos de los átomos permanecen fijos (pues son relativamente más grandes y pesados que los electrones) mientras que los electrones siguen en movimiento. Por lo tanto, la energía cinética de los núcleos es nula y el hamiltoniano de la molécula se simplifica:

$$H = T_e + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \quad (2)$$

$T_e$  es la energía cinética de los electrones;  $V_{ee}$  es la energía de interacción entre electrones;  $V_{en}$  es la interacción entre electrones y núcleos; y  $V_{nn}$  es la interacción entre núcleos

En el modelo del electrón independiente, o aproximación orbital, se supone que cada electrón se mueve independientemente del resto ocupando cada uno su propio orbital molecular (MO, por sus siglas en inglés). Bajo esta idea la función de onda más simple es el producto de Hartree:

$$\Psi = \prod_{i=1}^N \phi_i(i) = \phi_1(1)\phi_2(2) \dots \phi_N(N) \quad (3)$$

La función de onda  $\Psi$  se aproxima mediante el producto de varios orbitales moleculares  $\phi$ . Si el sistema es de capa abierta, cada uno de los  $N$  electrones podrá ocupar alguno de los  $N$  orbitales. Si el sistema es de capa cerrada cada orbital será ocupado por un máximo de 2 electrones de espín diferente. Para simplificar, en adelante el sistema se considera de capa cerrada.

Además, una función de onda debe ser normalizada y antisimétrica. La antisimetría exige que el resultado de intercambiar dos electrones sea el negativo de la función misma, por ejemplo:

$$\Psi(2,1) = -\Psi(1,2) \quad (4)$$

Sin embargo, el producto de Hartree no es antisimétrico. La función de onda antisimétrica más simple es la que se construye mediante el determinante de Slater:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (5)$$

La ecuación 5 muestra cómo construir una función de onda antisimétrica y normalizada; el factor  $1/\sqrt{N!}$  es una constante de normalización. Cada renglón del determinante representa todas las posibles posiciones del electrón 1 en cada espín-orbital.

Como consecuencia del modelo del electrón independiente, el hamiltoniano multielectrónico  $H$  (ecuación 2) se aproxima mediante una suma de hamiltonianos  $h_i$  monoeléctricos:

$$H = \sum_{i=1}^N h_i = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^M \frac{z_k}{r_{ik}} \right) \quad (6)$$

Donde  $N$  es el número de electrones,  $M$  es el número de núcleos,  $z$  es la carga del núcleo y  $r$  la distancia de separación. Este hamiltoniano sólo se compone de la energía cinética de cada electrón  $i$  y de su interacción coulombica con cada núcleo  $z$ . Para incluir la interacción de cada electrón  $i$  con el resto de los electrones se agrega un potencial de interacción promedio. El resultado se conoce como el operador de Fock:

$$f_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^M \frac{z_k}{r_{ik}} + V_i\{j\} \quad (7)$$

Por lo tanto, la complicada ecuación multielectrónica de Schrödinger se transforma en un sistema de ecuaciones de un solo electrón:

$$f_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (8)$$

Ahora bien, cada MO se construye mediante una combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO, por sus siglas en inglés):

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \chi_{\mu} = c_{1i} \chi_1 + c_{2i} \chi_2 + \dots + c_{Li} \chi_L \quad (9)$$

En adelante se tomará la convención de usar subíndices latinos para los MO y griegos para las funciones base. El conjunto total de funciones  $\chi_{\mu}$  se denomina conjunto de funciones base o simplemente base. Cada función base individual representa un orbital atómico. Los coeficientes  $c_{\mu i}$  son el grado de participación de cada orbital atómico en la construcción de un orbital molecular (para mayor información sobre los conjuntos de funciones base refiérase al Apéndice A).

El siguiente paso es determinar la energía de la molécula. Para esto se emplea el principio variacional. Dicho principio establece que la energía calculada a partir de cualquier función de onda de prueba siempre será mayor que la energía verdadera del sistema:

$$E(\Psi^{PRUEBA}) > E(\Psi^{VERDADERA}) \quad (10)$$

En otras palabras, la función de onda que mejor representa el estado real de la molécula es aquella que minimiza la energía. Como la función de onda depende de los MO y éstos a su vez dependen de los coeficientes de la LCAO: se necesita determinar los coeficientes  $c_{\mu i}$  que minimicen la energía de la función de onda de prueba:

$$\frac{\partial E(\Psi^{PRUEBA})}{\partial c_k} = 0; \forall k \quad (11)$$

Los primeros en abordar este problema de optimización fueron Hartree y Fock. Luego, Roothaan y Hall mejoraron el procedimiento. La aplicación del principio variacional junto a una LCAO conduce a un sistema de ecuaciones conocido como de Roothaan-Hall:

$$\sum_{v=1}^L c_{vi} (F_{\mu v} - \epsilon_i S_{\mu v}) = 0; \mu = 1, 2, \dots, L \quad (12)$$



En donde  $\varepsilon_i$  es una matriz diagonal formada por la energía de cada uno de los MO.  $S_{\mu\nu}$  es la matriz de solapamiento e indica el grado de solapamiento entre orbitales:

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu \chi_\nu d\tau \quad (13)$$

$F_{\mu\nu}$  es la matriz de Fock, se construye a partir del operador de Fock y representa el efecto promedio del campo de todos los electrones en cada orbital:

$$F_{\mu\nu} = \left\langle \mu \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \nu \right\rangle - \sum_k^M z_k \left\langle \mu \left| \frac{1}{r_k} \right| \nu \right\rangle + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\nu\sigma) \right] \quad (14)$$

La matriz de Fock se compone de integrales de 1 y 2 electrones. La forma general de estas integrales son las siguientes:

$$\langle \mu | \nu \rangle = \iint \chi_\mu \chi_\nu d\tau \quad (15)$$

$$\langle \mu | A | \nu \rangle = \iint \chi_\mu A \chi_\nu d\tau \quad (16)$$

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \chi_\mu(1) \chi_\nu(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_\lambda(2) \chi_\sigma(2) d\tau(1) d\tau(2) \quad (17)$$

Las ecuaciones 15 y 16 son integrales de 1 sólo electrón; la ecuación 17 es de 2 electrones.

Una variable de gran importancia es la matriz de densidad  $P_{\lambda\sigma}$ , pues almacena los coeficientes que construyen los MO:

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i^{\text{OCUPADOS}} c_{\lambda i} c_{\sigma i} \quad (17)$$

Los coeficientes se suman sólo sobre los orbitales ocupados. El factor 2 viene por el hecho de que cada MO almacena 2 electrones.

Retomando la ecuación 12, ese conjunto de  $L$  ecuaciones con  $L$  incógnitas tiene una solución no trivial si y sólo si el determinante formado por los coeficientes de las incógnitas es igual a cero:

$$\begin{vmatrix} F_{11} - \varepsilon_1 S_{11} & F_{12} - \varepsilon_1 S_{12} & \dots & F_{1L} - \varepsilon_1 S_{1L} \\ F_{21} - \varepsilon_2 S_{21} & F_{22} - \varepsilon_2 S_{22} & \dots & F_{2L} - \varepsilon_2 S_{2L} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{L1} - \varepsilon_L S_{L1} & F_{L2} - \varepsilon_L S_{L2} & \dots & F_{LL} - \varepsilon_L S_{LL} \end{vmatrix} = 0 \quad (18)$$

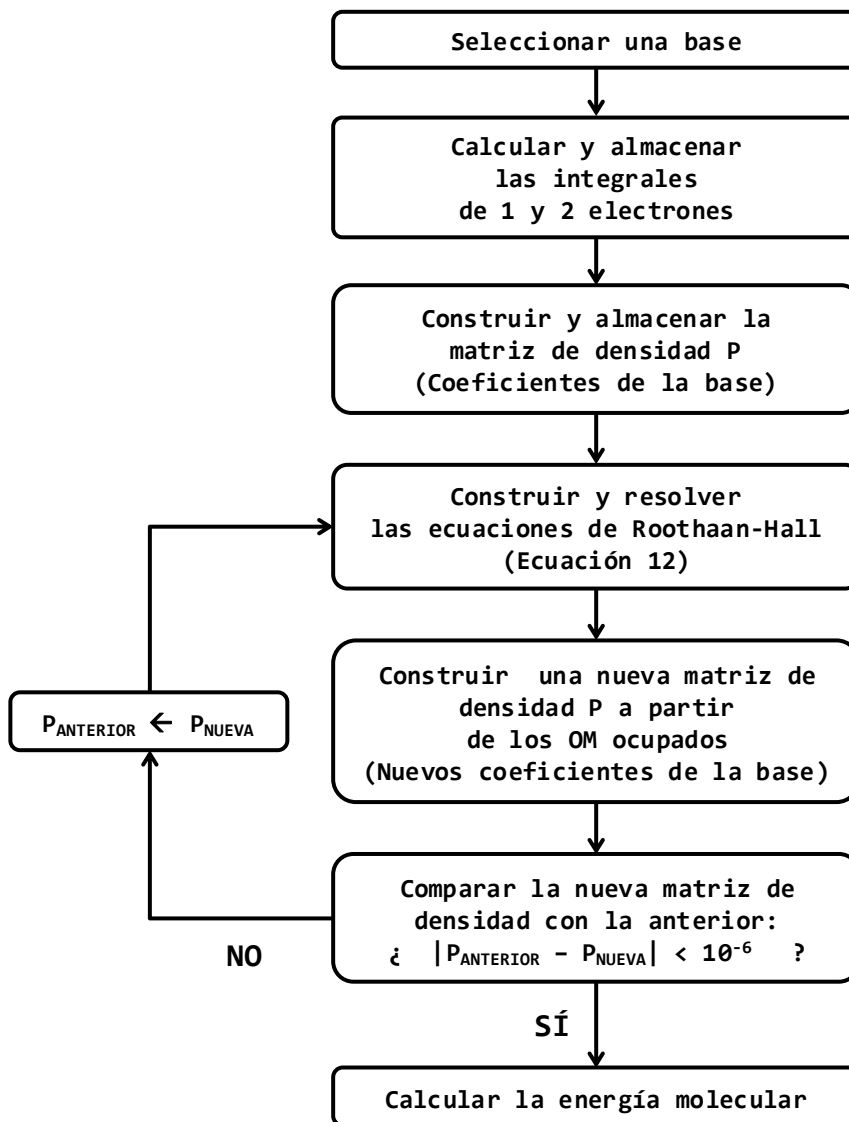
Ésta se conoce como ecuación secular, tiene  $L$  raíces y cada raíz representa una de las  $L$  energías  $\varepsilon_i$ . Nótese que los coeficientes de la ecuación son  $F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}$  y que las incógnitas son  $c_{\nu i}$ , los coeficientes de la función base.

El procedimiento de HF inicia seleccionando una base. Con ésta se construye una función de onda de prueba. Luego, se calculan y almacenan las integrales de 1 y 2 electrones. Se construye la ecuación de Roothaan-Hall y se resuelve para obtener nuevos valores de los coeficientes de la base. Con los nuevos coeficientes se construye y se resuelve nuevamente la ecuación de Roothaan-Hall. El procedimiento se repite hasta alcanzar un criterio de convergencia (los nuevos coeficientes deben ser prácticamente iguales a los del paso anterior). En la Figura 2.3 se muestra un esquema del algoritmo.

Una vez determinados los coeficientes óptimos se construyen los MO y con éstos se calcula la energía total de la molécula:

$$E = \sum_i \varepsilon_i - \sum_{i \neq j} \iint \frac{\phi_i^2 \phi_j^2}{r_{i,j}} d\tau_i d\tau_j \quad (19)$$

La principal desventaja de la teoría HF es el hecho de que cada electrón interactúa con el resto como si éstos fueran una distribución electrónica promedio y no electrones individuales (esto se aprecia en las ecuaciones 6 y 7); en otras palabras: cada electrón no interactúa con el resto de forma individual sino que interactúa con una nube de carga promedio. Existen varias técnicas que incorporan la correlación electrónica, entre ellas están la teoría de perturbación de Moller-Plesset y la teoría del funcional de la densidad.



**Figura 2.3 Algoritmo de Hartree-Fock**

HF es un método electrónico de primeros principios. El objetivo es calcular la energía de la molécula determinando la mejor función de onda que la represente

## 2.4 Teoría del Funcional de la Densidad

La teoría del funcional de la densidad permite calcular la energía de una molécula mediante un fundamento diferente al de HF. Formalmente se basa en dos teoremas enunciados y demostrados por Hohenberg y Kohn. Uno se conoce como el teorema de la existencia y el otro como el teorema variacional.

El teorema de existencia afirma que la energía y todas las propiedades electrónicas de una molécula son funcionales de la densidad electrónica. En otras palabras, si se conoce la densidad electrónica de una molécula entonces se puede conocer su energía. Sin embargo, el teorema no indica cómo obtener dicha densidad. Por otro lado, el teorema variacional afirma que si se utiliza cualquier densidad de prueba la energía calculada con ésta siempre es mayor que la energía exacta del sistema; nótese la similitud con el principio variacional de HF.

El desarrollo de los métodos basados en DFT se divide en dos grupos: (a) DFT puros o libres de orbitales y (b) DFT con orbitales o de Kohn y Sham. Los primeros fueron desarrollados por Thomas, Fermi, Slater, Bloch y Dirac, entre otros. Actualmente se conocen como DFT libre de orbitales para diferenciarlos de los métodos de Kohn y Sham los cuales hacen uso de la aproximación orbital. Estos últimos son más utilizados en la práctica y son los elegidos para desarrollar esta tesis.

Kohn y Sham partieron de la idea de que un sistema ficticio de electrones que no interactúan entre sí puede representar a un sistema real si ambos sistemas tienen la misma densidad electrónica. El desarrollo del método se expone a continuación.

Primero se construye un modelo (un sistema de referencia) de una molécula real considerando válidas las aproximaciones siguientes: (a) la aproximación de Born-Oppenheimer, (b) la aproximación orbital o modelo del electrón independiente y (c) la combinación lineal de orbitales atómicos para construir los orbitales moleculares.

Luego, se asegura que la densidad electrónica de la molécula de referencia sea la misma que en la molécula real. Para esto, Kohn y Sham procedieron expresando la energía del sistema real en una forma conveniente:

$$E^{REAL} = T_e^{REF} + V_{ne}^{REF} + V_{ee}^{REF} + V_{nn}^{REF} + E_{XC} \quad (20)$$

Todos los términos de esta ecuación son funcionales de la densidad electrónica:

$$\rho = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \phi_i \rangle \quad (21)$$

En donde cada  $\phi_i$  se construye mediante una LCAO. Retomando la ecuación 20, se considera que la energía de la molécula real es la suma de 3 cantidades: (a) la energía cinética de los electrones del sistema de referencia, (b) las interacciones eléctricas clásicas del sistema de referencia (interacciones electrones-núcleos, electrones-electrones y núcleos-núcleos) y (c) una energía restante  $E_{XC}$  conocida como funcional de intercambio y correlación.

Se debe destacar que dicho funcional de intercambio y correlación es una de las principales características del método DFT y principal ventaja respecto al método convencional de HF:  $E_{XC}$  incluye la energía debido a la correlación electrónica, un término faltante en la teoría HF. En el Apéndice B se revisará brevemente este tema.

Por otro lado, la aproximación de Born-Oppenheimer junto al modelo del electrón independiente lleva a un conjunto de ecuaciones mono electrónicas equivalentes a las de Hartree y Fock:

$$f_i^{KS} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (22)$$

$f_i^{KS}$  se denomina operador de Kohn-Sham y se define como:

$$f_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^M \frac{z_k}{r_{ik}} + \int \frac{\rho}{r} dr + \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho} \quad (23)$$

Ahora bien, para determinar la energía de la molécula se sigue una estrategia de cálculo similar a la de HF: se aplica el principio variacional (segundo teorema de Hohenberg y Kohn). Como cada MO se construye mediante una LCAO la minimización de la energía respecto a los coeficientes de la base conduce a una ecuación similar a la de Roothaan-Hall, la ecuación de Kohn-Sham:

$$\sum_{v=1}^L c_{vi}(K_{\mu v} - \varepsilon_i S_{\mu v}) = 0; \mu = 1, 2, \dots, L \quad (24)$$

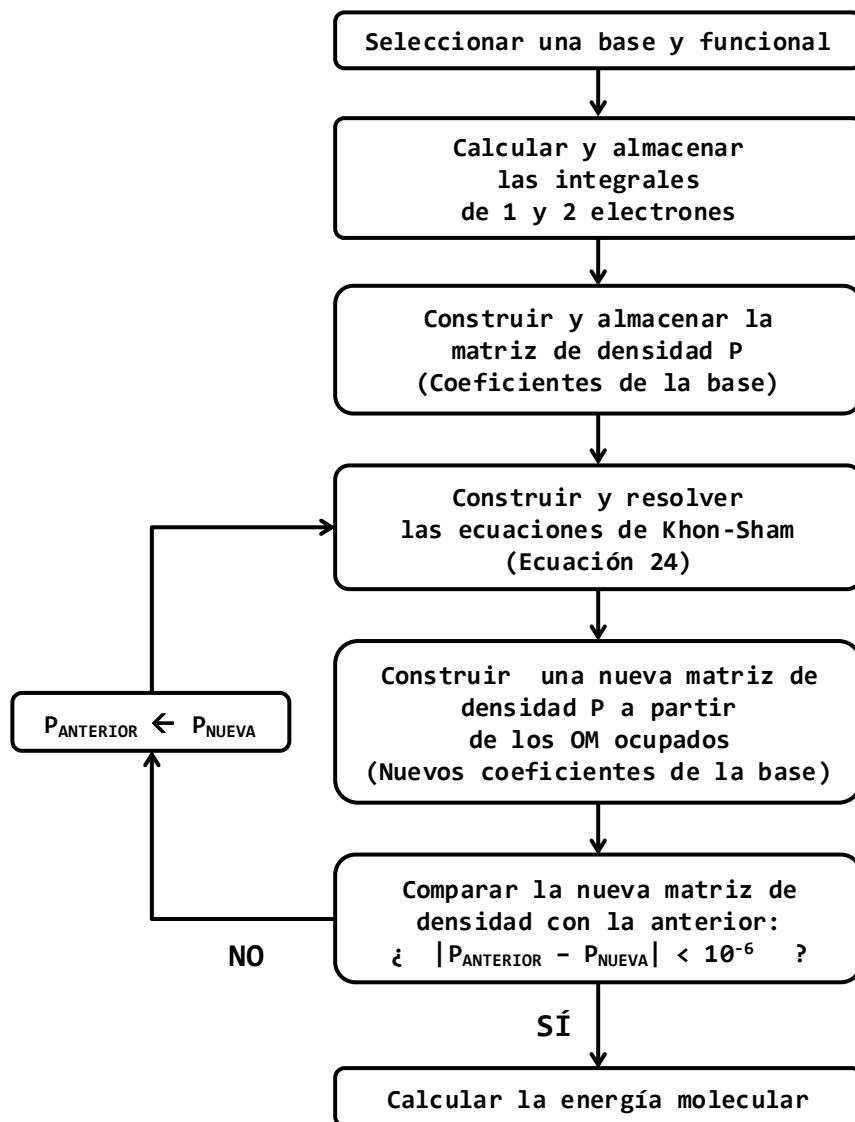
En donde  $K_{\mu v}$  es la matriz de Kohn-Sham:

$$K_{\mu v} = \langle \chi_\mu | f_i^{KS} | \chi_v \rangle \quad (25)$$

La convención de usar subíndices romanos para los MO y griegos para las funciones base se sigue aplicando. La forma de la matriz de Kohn-Sham y la de Fock es similar, incluyendo el cálculo de integrales de 1 y 2 electrones.  $S_{\mu v}$  es la matriz de solapamiento entre orbitales y  $\varepsilon_i$  es una matriz diagonal en donde se almacena la energía de cada MO. Para determinar  $c_{vi}$  se resuelve la ecuación secular asociada a la ecuación de Kohn-Shan:

$$\begin{vmatrix} K_{11} - \varepsilon_1 S_{11} & K_{12} - \varepsilon_1 S_{12} & \dots & K_{1L} - \varepsilon_1 S_{1L} \\ K_{21} - \varepsilon_2 S_{21} & K_{22} - \varepsilon_2 S_{22} & \dots & K_{2L} - \varepsilon_2 S_{2L} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ K_{L1} - \varepsilon_L S_{L1} & K_{L2} - \varepsilon_L S_{L2} & \dots & K_{LL} - \varepsilon_L S_{LL} \end{vmatrix} = 0 \quad (26)$$

Como ya se apuntó anteriormente, el procedimiento DFT es similar al de HF. Primero se selecciona un conjunto de funciones base y un funcional de intercambio-correlación. Se construyen los MO y una densidad electrónica de prueba. Luego, se calculan y almacenan las integrales de 1 y 2 electrones. Se construye una matriz (la matriz de densidad) en donde se almacenan los coeficientes de la LCAO. Después se construye la ecuación de Kohn-Sham y se resuelve mediante la ecuación secular. Con esto se obtienen nuevos coeficientes y por lo tanto una nueva densidad de prueba. Se construye y resuelve nuevamente la ecuación de Kohn-Sham y el proceso se repite hasta alcanzar un criterio de convergencia: los nuevos coeficientes son prácticamente iguales a los anteriores. En la Figura 2.4 se muestra el algoritmo del método de DFT de Kohn-Sham.



**Figura 2.4 Algoritmo DFT**

Es un método alternativo al de HF. Se calcula la energía de la molécula determinando la mejor densidad electrónica que la represente. Además de seleccionar una base es necesario seleccionar un funcional de intercambio y correlación

Una vez obtenidos los coeficientes óptimos, se construye los MO, la densidad electrónica y se calcula la energía total de la molécula:

$$E^{REAL} = \sum_{i=1}^N \left[ \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i \right| \phi_i \right\rangle - \left\langle \phi_i \left| \sum_{k=1}^M \frac{z_k}{r_{ik}} \right| \phi_i \right\rangle \right] + \sum_{i=1}^N \left\langle \phi_i \left| \frac{1}{2} \int \frac{\rho}{r} dr \right| \phi_i \right\rangle \quad (27)$$

$$+ E_{XC}$$

La diferencia fundamental entre DFT y HF es que la teoría de Hartree-Fock es una teoría aproximada mientras que la teoría del funcional de la densidad es una teoría exacta cuando se conoce la forma exacta del funcional de intercambio y correlación. La principal ventaja de la teoría del funcional de la densidad sobre el método de HF es la inclusión de la correlación electrónica.

A manera de resumen, para ejecutar un cálculo DFT se debe elegir convenientemente dos cosas: (a) el conjunto de funciones base y (b) el funcional de intercambio y correlación.

## 2.5 Bases y Funcionales Seleccionados

Todos los cálculos en DFT requieren de un conjunto de funciones base y un funcional de intercambio y correlación. Para esta tesis se han seleccionado dos bases (LANL2DZ y SDD) y dos funcionales (B3PW91 y PBE). En el Apéndice A se aborda brevemente el tema de las funciones base, incluyendo el error por superposición de la base (BSSE, por sus siglas en inglés), el cual se debe al uso de un conjunto de funciones base finito. De igual modo, en el Apéndice B se introduce en el tema de los funcionales de intercambio y correlación.

La base LANL2DZ fue desarrollada en los *Los Alamos National Laboratory* y la base SDD por el grupo *Stuttgart/Cologne*. La primera es una base tipo doble z y la segunda es triple z. Estas bases tienen una característica destacable: el uso de potenciales efectivos (en lugar de funciones base) para tratar los electrones más cercanos al núcleo del átomo; a dichos electrones se les conoce como electrones *internos* para diferenciarlos de los electrones *externos*, en los cuáles sí se usan funciones gaussianas. El objetivo de los potenciales efectivos (también llamados



pseudopotenciales) es economizar los cálculos concentrándose solo en los electrones externos de cada átomo.

En la Tabla 2.1 se comparan *grosso modo* ambas bases. Por ejemplo, se puede observar que los primeros 10 electrones del átomo de Cu se consideran internos según la base LANL2DZ y los 16 electrones externos se modelan con 22 funciones. Un dato a destacar es que en la base SDD no se emplea un pseudopotencial para los electrones del S mientras que en los del Cu sí.

El funcional B3PW91 es un funcional híbrido, combina el funcional no local de 3 parámetros de Becke (B3) con el funcional no local de correlación libre de parámetros de Perdew y Wang (PW91). El funcional PBE es un funcional no local. Se dice que es un funcional DFT puro porque no utiliza la energía de intercambio de la teoría de HF.

Base	Átomo	Electrones internos	Electrones externos	Funciones base
LANL2DZ (Doble Z)	Cu (29)	$1s^2 2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$	22
	S (16)	$1s^2 2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^4$	8
SDD (Triple Z)	Cu (29)	$1s^2 2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$	39
	S (16)	-	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	18

**Tabla 2.1 Comparación entre las bases LANL2DZ y SDD**

Esta es una comparación burda entre las bases mencionadas. Para mayor información refiérase al Apéndice A. Nótese que la base SDD no utiliza un potencial efectivo para los electrones internos del azufre.

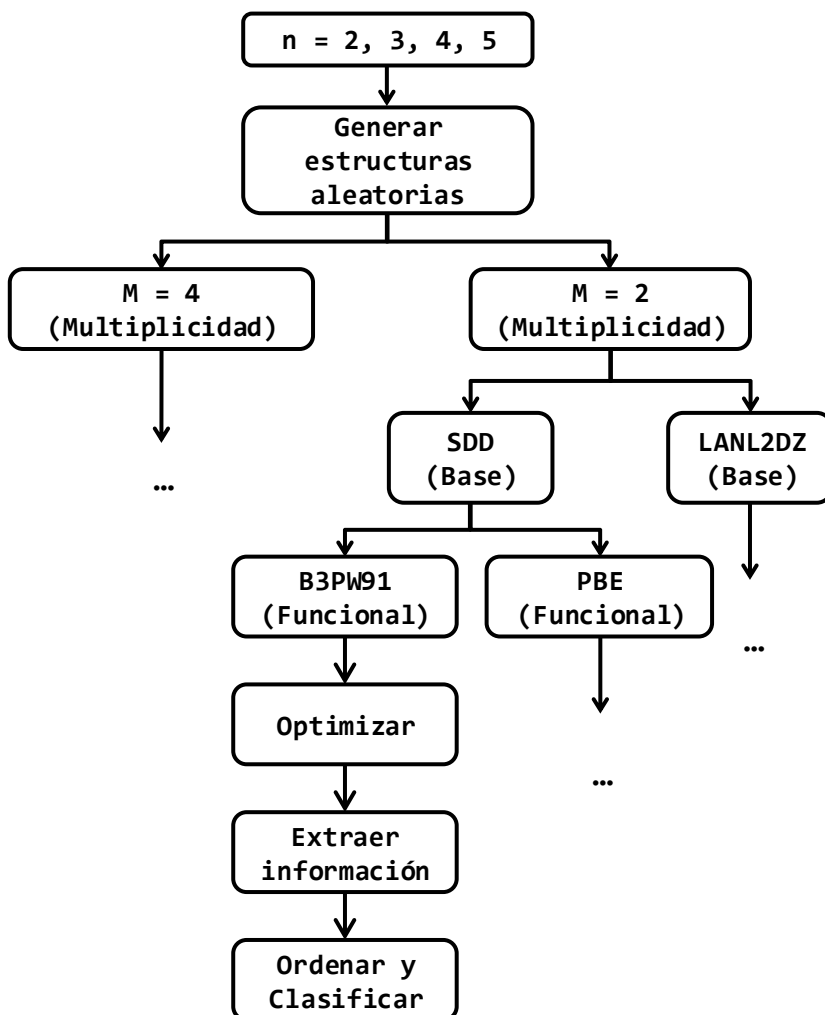
## 2.6 Metodología Experimental

El objetivo de este trabajo es determinar las estructuras de mínima energía del sistema  $(\text{CuS})_n$  con  $n = 2, 3, 4, 5$ . La optimización se ejecuta en Gaussian 09 calculando la energía mediante DFT. Para cada  $n$  se ensayan dos multiplicidades, dos funcionales de intercambio y correlación (B3PW91 y PBE) y dos conjuntos de funciones base (LANL2DZ y SDD). Esto conlleva a 8 combinaciones para cada  $n$ , es decir 32 experimentos computacionales diferentes. La metodología experimental se resume en la Figura 2.5.

La metodología experimental se describe a continuación:

1. Para cada  $n = 2, 3, 4, 5$  hacer lo siguiente:
  - a. Generar estructuras iniciales aleatorias (alrededor de 500 estructuras para cada  $n$ ).
  - b. Seleccionar una multiplicidad para el sistema.
  - c. Seleccionar una base (LANL2DZ o SDD).
  - d. Seleccionar un funcional (B3PW91 o PBE).
  - e. Generar archivos de entrada para Gaussian.
  - f. Ejecutar las optimizaciones estructurales.
2. Ordenar las estructuras optimizadas de menor a mayor energía.
3. Calcular el GAP de cada estructura optimizada.
4. Clasificar las estructuras optimizadas de acuerdo a su energía y GAP.

Se desarrolló un programa en Fortran 90 para generar las estructuras iniciales. El código se compiló en GNU Fortran 4.1. El generador de números aleatorios empleado es el de George Marsaglia con un período mayor a  $2^{123}$ . Se generaron alrededor de 500 estructuras aleatorias para cada uno de los 32 tipos de experimentos. Esto significa alrededor de  $500 \times 32$  optimizaciones estructurales. Debe destacarse que no todas las optimizaciones alcanzarán la convergencia y por lo tanto sólo algunas estructuras lograrán ser optimizadas.



**Figura 2.5 Metodología general**

Se hacen 4 selecciones importantes: el tamaño del sistema, la multiplicidad de la molécula, la base y el funcional de intercambio y correlación. Para cada tamaño  $n$ , se tienen 8 combinaciones

Se desarrolló otro programa en Fortran 90 para generar los ficheros de entrada para Gaussian. Cada uno de estos archivos contiene las coordenadas de una geometría inicial aleatoria junto a las opciones de trabajo seleccionadas: multiplicidad, base y funcional de intercambio y correlación.

En la Figura 2.6 se muestra un ejemplo de entrada para Gaussian. Las tres primeras líneas reservan 2 GB de memoria RAM y 4 procesadores de doble núcleo para ejecutar el trabajo. La cuarta ordena realizar una optimización estructural, en cada paso de la optimización la energía de la molécula será calculada con el método B3PW91 (el nombre del método de cálculo coincide con el nombre del funcional) y la base LANL2DZ. En la quinta línea se asigna un nombre al trabajo. La sexta línea consta de 2 números, el primero es la carga neta de la molécula y el segundo su multiplicidad. Las líneas restantes son las coordenadas cartesianas (x, y, z) de cada átomo, en este ejemplo se trata de una estructura de  $(\text{CuS})_2$ .

```

01  %mem=2GB
02  ProcShared=2
03  %NProcLinda=4
04  #opt B3PW91/LANL2DZ
05  test001
06  0 1
07  Cu  3.64191    2.44452    2.38603
08  Cu  1.65344    4.34587    3.7103
09  S   0.52666    1.57064    4.08549
10  S   4.80049    3.20068    3.72393

```

### Figura 2.6 Entrada típica para Gaussian

Esta entrada es un ejemplo para optimizar la geometría de  $(\text{CuS})_2$  con el funcional B3PW91 y la base LANL2DZ. Las últimas cuatro líneas indican las coordenadas cartesianas de cada átomo

Después de generar los archivos de entrada para Gaussian éstos se envían al sistema de cómputo para ser ejecutados ordenadamente mediante un sistema de espera. En esta investigación utilizamos los clústers de computadores Mezquite y Faraday, ambos de la Universidad de Sonora.

Finalmente, se desarrolló una herramienta (en sed y awk) para la ordenación y extracción de la información de las estructuras optimizadas. Se debe destacar que la utilidad de dicha herramienta es muy significativa, pues de lo contrario la recopilación y ordenamiento a mano de todos los resultados sería una tarea excesivamente costosa.

# Capítulo 3

## Resultados

### 3.1 Introducción

Este capítulo se divide en 6 secciones. Primero se presenta un resumen de todos los resultados, clasificando los experimentos computacionales según el tamaño, la multiplicidad, la base y el funcional de intercambio y correlación. Luego (sección 3.3), se realiza una comparación energética entre las diferentes estructuras optimizadas en donde se muestra el número de confórmeros encontrado para cada experimento. Después (sección 3.4) se presentan las estructuras del estado base junto a sus espectros de vibración (sección 3.5) y sus propiedades electrónicas (sección 3.6) correspondientes. Por último (sección 3.7) se muestran los orbitales moleculares de las estructuras del estado base.

### 3.2 Resumen de Resultados

En este trabajo se estudia  $(\text{CuS})_n$  con  $n = 2, 3, 4$  y  $5$ . Para cada  $n$  se probaron dos multiplicidades, dos conjuntos de funciones base y dos funcionales de intercambio y correlación. Por lo tanto, son 32 experimentos computacionales en total. En cada experimento se generaron alrededor de 500 estructuras iniciales aleatorias de las cuales sólo algunas lograron ser optimizadas (es decir: no todas

convergió). El método de optimización fue el de Berny, el cálculo energético se efectuó con la teoría del funcional de la densidad y el software utilizado fue Gaussian.

Las geometrías que lograron ser optimizadas se clasificaron de acuerdo a su energía total. Por ejemplo, en  $(\text{CuS})_2$  con multiplicidad 1, base SSD y funcional B3PW91, sólo convergieron 58 estructuras de las 500 iniciales y fueron clasificadas en cuatro tipos o confórmeros de acuerdo a su energía final. En otras palabras, aunque se optimizaron 58 estructuras el sistema sólo tiene 4 confórmeros estructurales. Para contrastar, en  $(\text{CuS})_5$  con multiplicidad 2, base LANL2DZ y funcional B3PW91 convergieron 52 de las 500 iniciales y se clasificaron en 25 confórmeros.

En la Tabla 3.1 se enlista el número de confórmeros encontrados en cada uno de los 32 experimentos así como la energía del confórmero del estado base y su brecha HOMO-LUMO correspondiente. Como es de esperar, el número de confórmeros aumenta con el tamaño del sistema. En dicha tabla se observa que la energía total depende principalmente del conjunto de funciones base y, en contraste, la brecha energética HOMO-LUMO depende del funcional de intercambio y correlación; por ejemplo, todos los casos estudiados con el funcional B3PW91 presentan un GAP entre 1.5 y 3.0 eV.

En la Tabla 3.2 se comparan las bases LANL2DZ y SDD; ésta es una ampliación de la Tabla 2.1. Una diferencia muy notable es que la base SDD no utiliza potencial efectivo para los electrones del S. También se muestra el número total de orbitales moleculares; este número depende de la base y de la multiplicidad del sistema y es independiente del funcional de intercambio y correlación.

n	M	Base	Funcional	NC	ECEB (eV)	BECEB (eV)	
2	1	LANL2DZ	PBE	3	-11226.5	0.07	
			B3PW91	4	-11229.9	1.53	
	3		PBE	8	-11226.7	0.50	
			B3PW91	7	-11230.1	1.65	
	1	SDD	PBE	3	-32401.9	0.16	
			B3PW91	4	-32411.2	1.65	
3			PBE	8	-32402.0	0.46	
			B3PW91	5	-32411.3	1.87	
3	2	LANL2DZ	PBE	10	-16841.3	0.40	
			B3PW91	8	-16846.6	1.94	
			4	PBE	10	-16841.4	0.52
				B3PW91	13	-16846.5	1.57
	2	SDD	PBE	9	-48604.5	0.32	
			B3PW91	9	-48618.5	1.78	
			4	PBE	13	-48604.6	0.55
				B3PW91	13	-48618.4	1.56
4	1	LANL2DZ	PBE	26	-22456.5	0.34	
			B3PW91	21	-22463.4	2.99	
			3	PBE	17	-22456.6	0.48
				B3PW91	24	-22463.4	1.98
	1	SDD	PBE	16	-64807.4	0.26	
			B3PW91	34	-64825.7	1.34	
			3	PBE	21	-64807.2	0.09
				B3PW91	17	-64825.8	1.51
5	2	LANL2DZ	PBE	23	-28071.9	0.32	
			B3PW91	25	-28080.2	1.55	
			4	PBE	25	-28071.5	0.23
				B3PW91	34	-28079.7	1.68
	2	SDD	PBE	26	-81010.2	0.33	
			B3PW91	22	-81033.5	1.64	
			4	PBE	24	-81009.9	1.00
				B3PW91	44	-81033.1	1.61

**Tabla 3.1 Listado de los 32 experimentos computacionales**

Cada n fue estudiada con dos multiplicidades (M), dos conjuntos de funciones base y dos funcionales de intercambio y correlación. Se muestra el número de conformeros (NC) encontrados para cada caso y la energía del conformero del estado base (ECEB) junto a su brecha HOMO-LUMO correspondiente (BECEB).



Nótese que cuando el sistema es de multiplicidad 1 el número total de MO es igual al número de funciones base. Por el contrario, cuando la multiplicidad es mayor el número de total de MO es el doble del número de funciones base. Esto es porque en una molécula con multiplicidad 1 los electrones se encuentran apareados y ubicados sólo en MO tipo alfa (cada MO permite hasta 2 electrones apareados); pero cuando la multiplicidad es mayor que 1 los electrones se ubican desapareados en dos tipos de MO: alfa y beta (por lo tanto el número total de MO se duplica). Por ejemplo, para el  $(\text{CuS})_n$  con la base LANL2DZ y multiplicidad 1, los 50 electrones externos se pueden ubicar dentro de los primeros 25 MO alfa de los 60 disponibles. Por lo tanto se tienen 25 MO alfa ocupados y 35 desocupados, sumando un total de 60 MO. En contraste, cuando la multiplicidad es 3 el total de MO es 120 (60 del tipo alfa y 60 del tipo beta); para ubicar los 50 electrones externos se necesita 50 MO: 26 del tipo alfa y 24 del tipo beta (restando 34 MO alfa desocupados y 36 MO beta desocupados).

En adelante se empleará la siguiente notación para los experimentos computacionales: n/M/Base/Funcional; en donde n es el tamaño y M la multiplicidad. Por ejemplo, 2/1/LANL2DZ/PBE se refiere a  $(\text{CuS})_2$  de multiplicidad 1 estudiado con el conjunto de funciones base LANL2DZ y el funcional PBE. De esta forma se puede ver que los primeros 8 experimentos corresponden al sistema  $(\text{CuS})_2$ , los siguientes 8 a  $(\text{CuS})_3$  y así sucesivamente.

n	Base	M	NEI	NEE	NFB	NTOM	NOMO	NOMAO	NOMAD	NOMBO	NOMBD
2	LANL2DZ	1	40	50	60	60	25	25	35	0	0
		3				120	50	26	34	24	36
	SDD	1	20	70	114	114	35	35	79	0	0
		3				228	70	36	78	34	80
3	LANL2DZ	2	60	75	90	180	75	38	52	37	53
		4				180	75	39	51	36	54
	SDD	2	30	105	171	342	105	52	119	53	118
		4				342	105	54	117	51	120
4	LANL2DZ	1	80	100	120	120	50	50	70	0	0
		3				240	100	51	69	49	71
	SDD	1	40	140	228	228	70	70	158	0	0
		3				456	140	71	157	69	159
5	LANL2DZ	2	100	125	150	300	125	63	87	62	88
		4				300	125	64	86	61	89
	SDD	2	50	175	285	570	175	88	197	87	198
		4				570	175	89	196	86	199

**Tabla 3.2 Segunda comparación de las bases LANL2DZ y SDD**

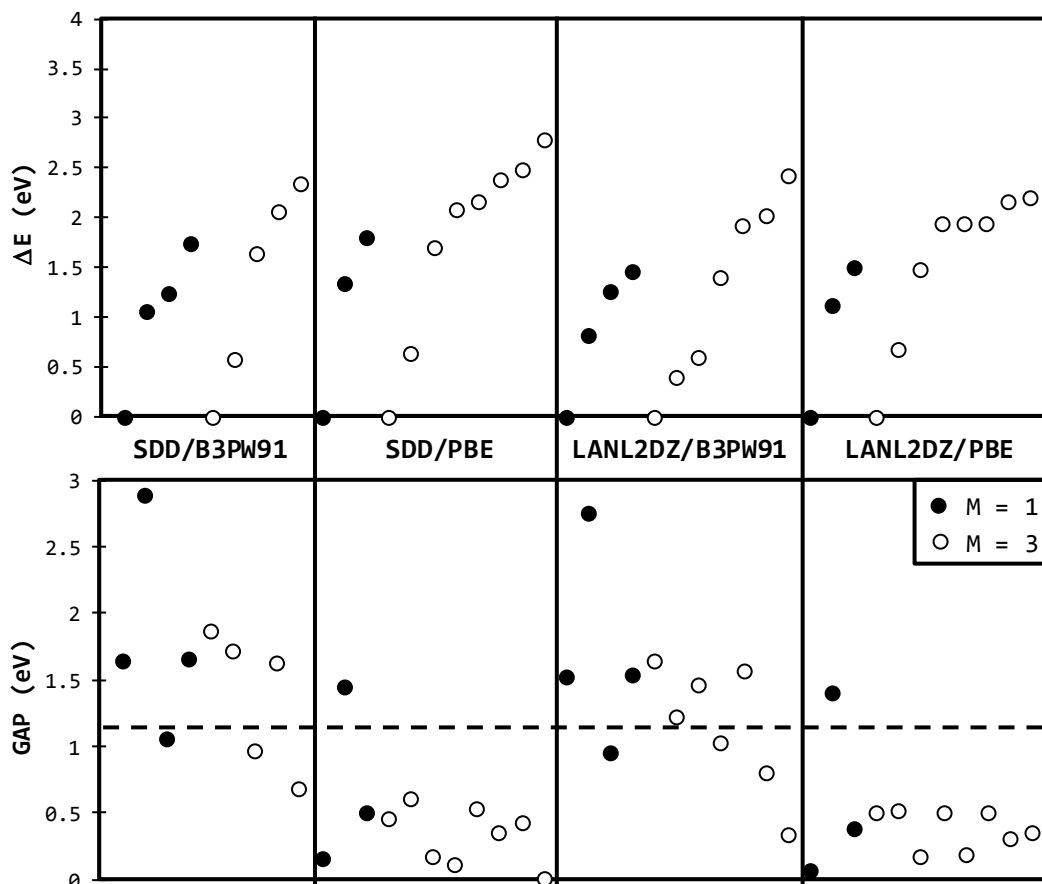
Se muestra el número de electrones internos (NEI) y externos (NEE); los electrones más internos son tratados con el potencial efectivo correspondiente a la base, mientras que los electrones externos con un determinado número de funciones base (NFB). Cuando la multiplicidad (M) es 1 el número total de orbitales moleculares (NTOM) es igual a NFB. También se muestran el número de orbitales moleculares alfa ocupados (NOMAO) y desocupados (NOMAD) así como el número de orbitales moleculares beta ocupados (NOMBO) y desocupados (NOMBD).

### 3.3 Comparación Energética

Como ya se mencionó en la sección anterior, la energía total depende principalmente de la selección del conjunto de funciones base. Por ejemplo, en la Tabla 3.1 se observa que las estructuras estudiadas con la base SDD poseen una energía total cercana a  $-32400$  eV; en cambio, cuando se selecciona la base LANL2DZ la energía total se aproxima a  $-11200$  eV. Por otro lado, el GAP depende de la selección del funcional de intercambio y correlación. Por ejemplo, el funcional B3PW91 proporciona estructuras con un GAP más deseable (entre 1.3 y 3.0 eV) en contraste con el funcional PBE (estructuras con GAP menor a 1.3 eV).

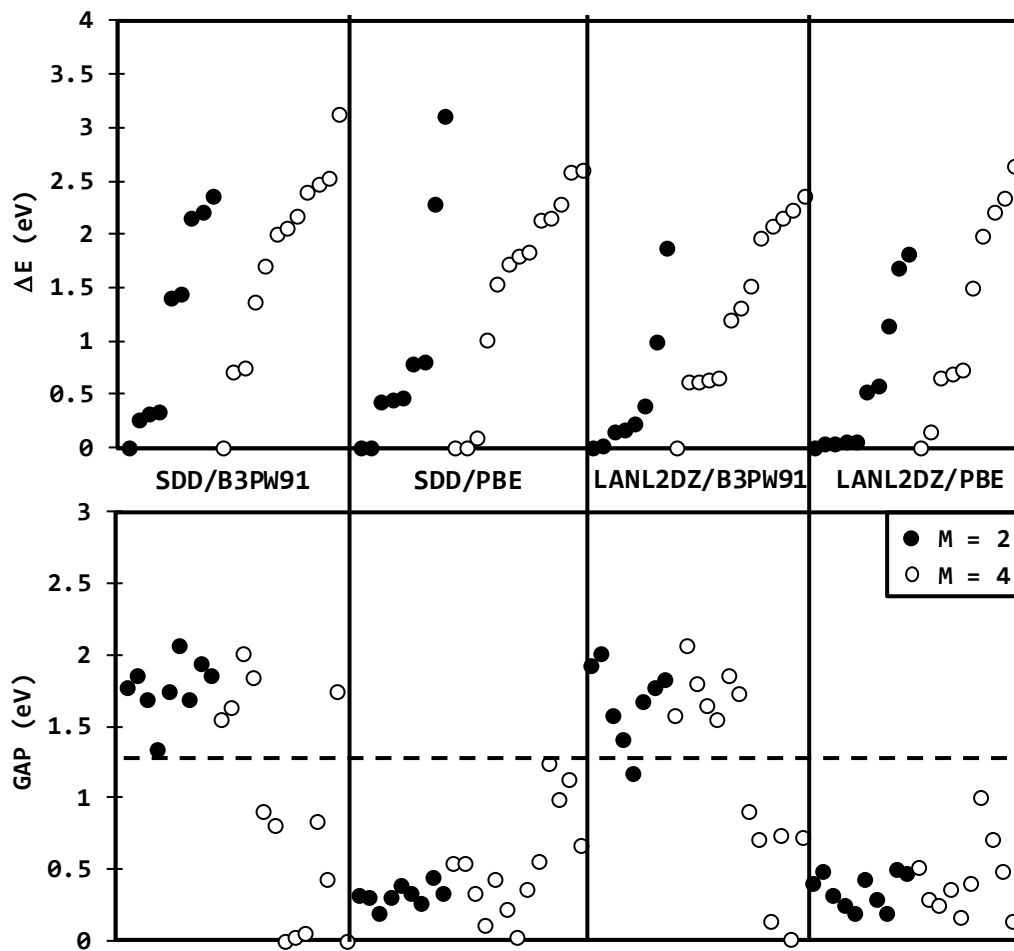
En las Figuras 3.1 – 3.4 se comparan energéticamente todos los conformeros optimizados. Se tomará como ejemplo el sistema  $(\text{CuS})_2$ , el cual corresponde a la Figura 3.1. En dicha figura los conformeros se comparan energéticamente respecto al del estado base (el de menor energía total). Se tiene un gráfico superior y uno inferior, ambos divididos en 4 regiones. Cada región pertenece a una combinación específica de base y funcional de intercambio y correlación. Cada punto del gráfico superior corresponde a un conformero; el de más baja energía se encuentra a la izquierda, la distancia de separación vertical entre cada punto corresponde a la diferencia energética respecto al conformero del estado base. Los puntos negros son estructuras de multiplicidad 1 y los blancos de multiplicidad 3. Por ejemplo, en el experimento 2/1/SDD/B3PW91 se encontraron 4 conformeros, mientras que en el experimento 2/3/SDD/B3PW91 se encontraron 5.

El gráfico inferior de la Figura 3.1 muestra la brecha de energía HOMO-LUMO correspondiente para cada conformero. La línea horizontal punteada separa las geometrías con GAP superior a 1.3 eV. De esta forma se observa que 3 de los 4 conformeros del experimento 2/1/SDD/B3PW91 tienen un GAP mayor a 1.3 eV y por lo tanto podrían ser objeto de un estudio posterior sobre fotocátalisis en la región visible.



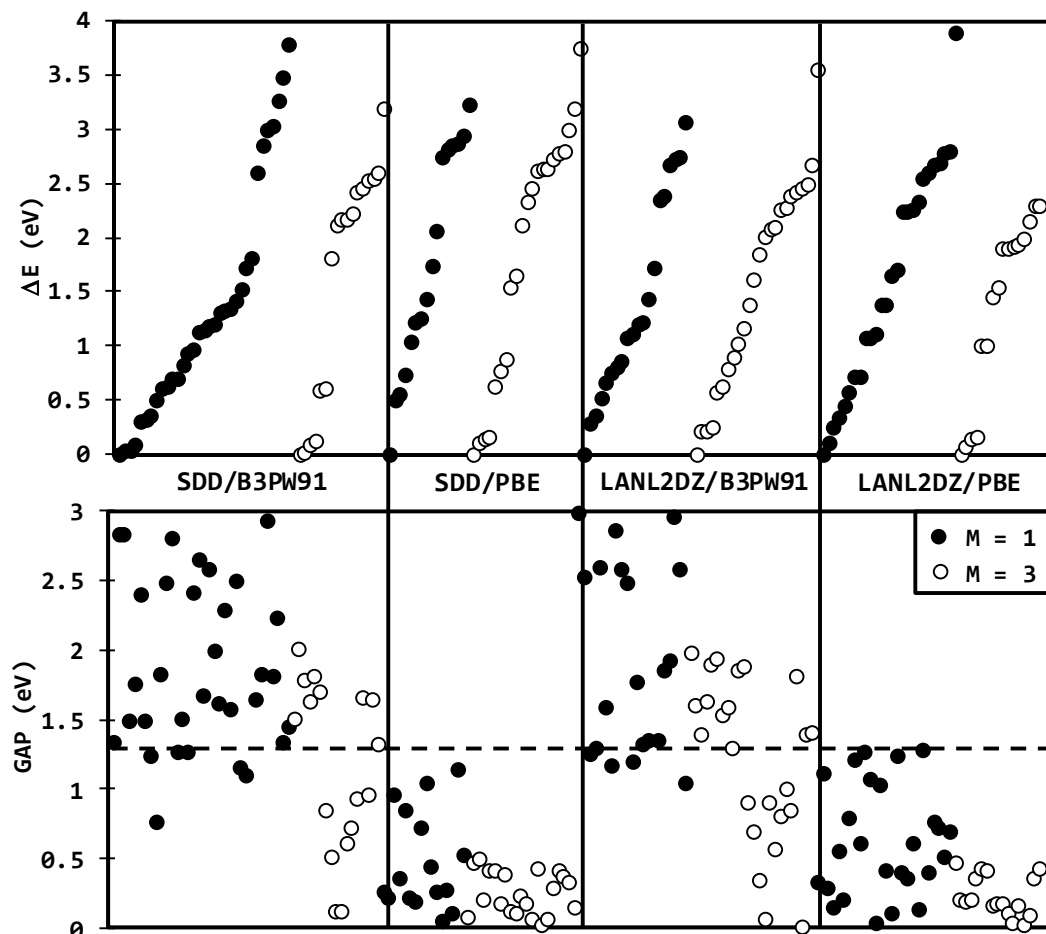
**Figura 3.1 Comparación energética para  $(\text{CuS})_2$**

Cada punto representa un conformero; los negros son de multiplicidad 1 y los blancos de multiplicidad 2. Cada región vertical corresponde a una combinación de base y funcional. El subgráfico superior muestra la diferencia energética entre los conformeros. El subgráfico inferior muestra la brecha HOMO-LUMO correspondiente. La línea punteada separa estructuras con GAP entre 1.3 y 3.0 eV. De esta forma se observa que 3 de los conformeros del experimento 2/1/SDD/B3PW91 tienen GAP mayor a 1.3 eV.



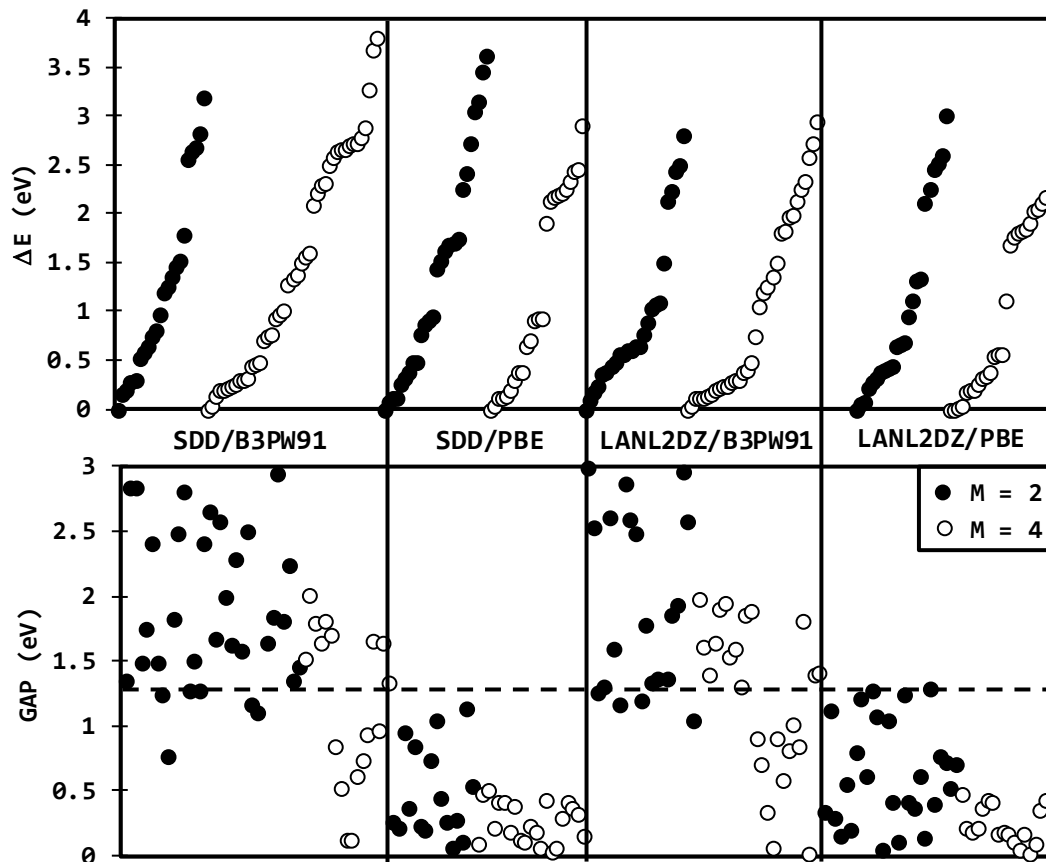
**Figura 3.2 Comparación energética para  $(\text{CuS})_3$**

Cada punto representa un conformero; los negros son de multiplicidad 2 y los blancos de multiplicidad 4. Cada región vertical corresponde a una combinación de base y funcional. El subgráfico superior muestra la diferencia energética entre los conformeros. El subgráfico inferior muestra la brecha HOMO-LUMO correspondiente. La línea punteada separa estructuras con GAP entre 1.3 y 3.0 eV. De esta forma se observa que los 9 conformeros del experimento 3/2/SDD/B3PW91 tienen un GAP mayor a 1.3 eV.



**Figura 3.3 Comparación energética para  $(\text{CuS})_4$**

Cada punto representa un conformero; los negros son de multiplicidad 1 y los blancos de multiplicidad 3. Cada región vertical corresponde a una combinación de base y funcional. El subgráfico superior muestra la diferencia energética entre los conformeros. El subgráfico inferior muestra la brecha HOMO-LUMO correspondiente. La línea punteada separa estructuras con GAP entre 1.3 y 3.0 eV. De esta forma se observa que de los 34 conformeros del experimento 4/2/SDD/B3PW91 28 tienen un GAP mayor a 1.3 eV.



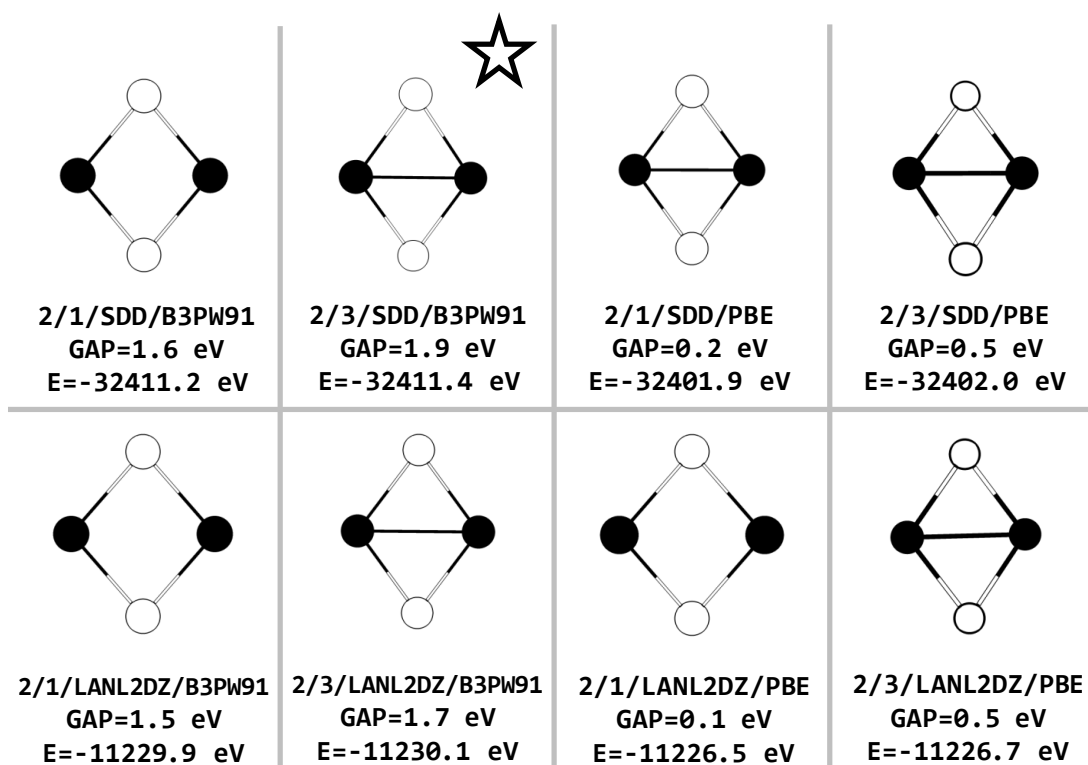
**Figura 3.4 Comparación energética para  $(\text{CuS})_5$**

Cada punto representa un conformero; los negros son de multiplicidad 2 y los blancos de multiplicidad 4. Cada región vertical corresponde a una combinación de base y funcional. El subgráfico superior muestra la diferencia energética entre los conformeros. El subgráfico inferior muestra la brecha HOMO-LUMO correspondiente. La línea punteada separa estructuras con GAP entre 1.3 y 3.0 eV. De esta forma se observa que de los 22 conformeros del experimento 5/2/SDD/B3PW91 20 tienen un GAP mayor a 1.3 eV.

### 3.4 Geometrías más Estables

El objetivo de esta sección es presentar las geometrías del estado base. Primero se muestran las estructuras de menor energía de cada uno de los 32 experimentos computacionales (divididos en grupos de 8). Posteriormente se destaca la geometría de menor energía del grupo (la geometría en el estado base).

En la Figura 3.5 se muestran las geometrías de  $(\text{CuS})_2$ . Se observa que en todos los casos se presenta una forma simétrica y plana. Sin embargo, la elección del funcional B3PW91 resulta en estructuras con un GAP entre 1.3 y 3.0 eV al contrario del funcional PBE. De este grupo la de menor energía (y por lo tanto la geometría del estado base para  $(\text{CuS})_2$ ) es la 2/3/SDD/B3PW91.

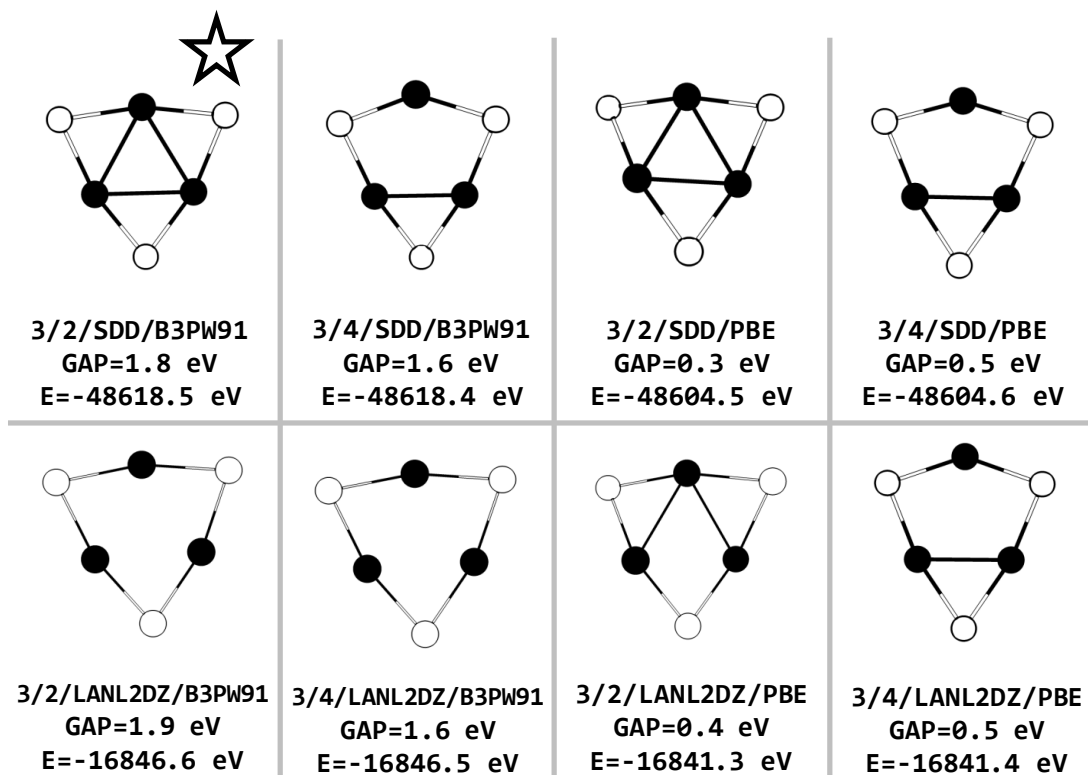


**Figura 3.5 Estructuras del estado base de  $(\text{CuS})_2$**

Las esferas negras representan átomos de Cu y las esferas blancas átomos de S. La notación es la siguiente: n/M/base/funcional, en donde n es el tamaño y M la multiplicidad. Se resalta con una estrella la geometría del estado base.



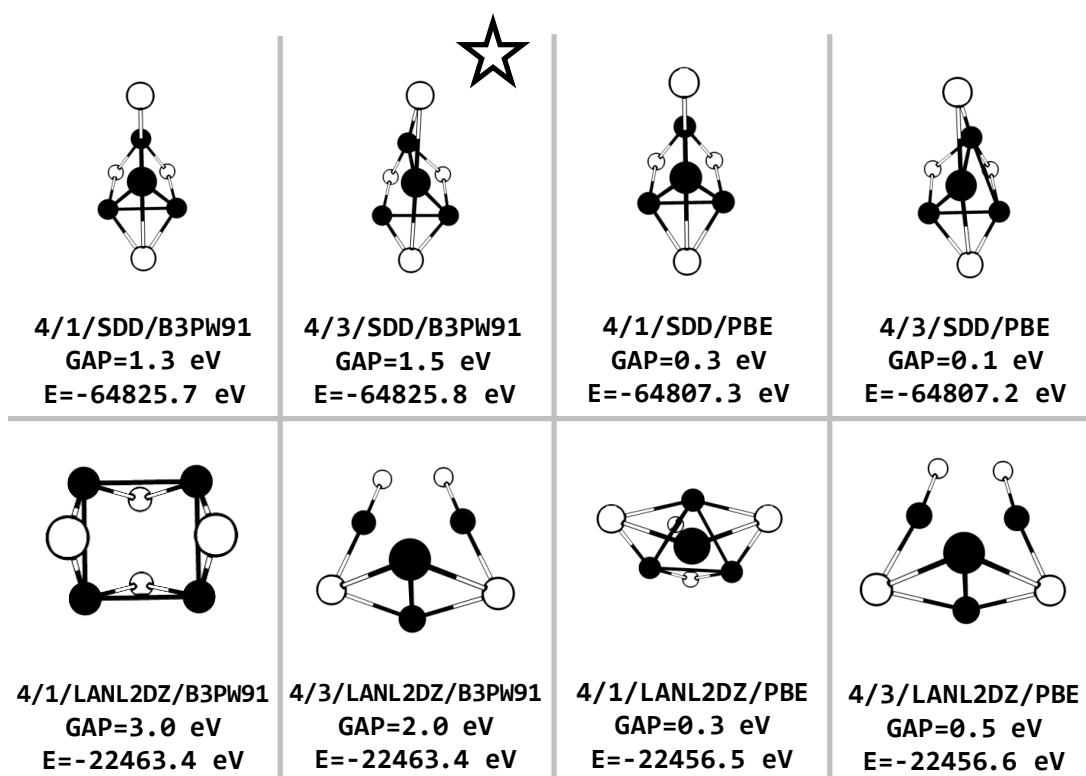
En la Figura 3.6 se muestran las geometrías para  $(\text{CuS})_3$ . Al igual que los clústers de  $(\text{CuS})_2$  las geometrías son simétricas y planas destacando la formación de un triángulo de átomos de Cu rodeado por los átomos de S. De igual forma, la elección del funcional B3PW91 arroja estructuras con un GAP más deseable que las proporcionadas por el funcional PBE.



**Figura 3.6 Estructuras del estado base de  $(\text{CuS})_3$**

Las esferas negras representan átomos de Cu y las esferas blancas átomos de S. La notación es la siguiente: n/M/base/funcional, en donde n es el tamaño y M la multiplicidad. Se resalta con una estrella la geometría del estado base.

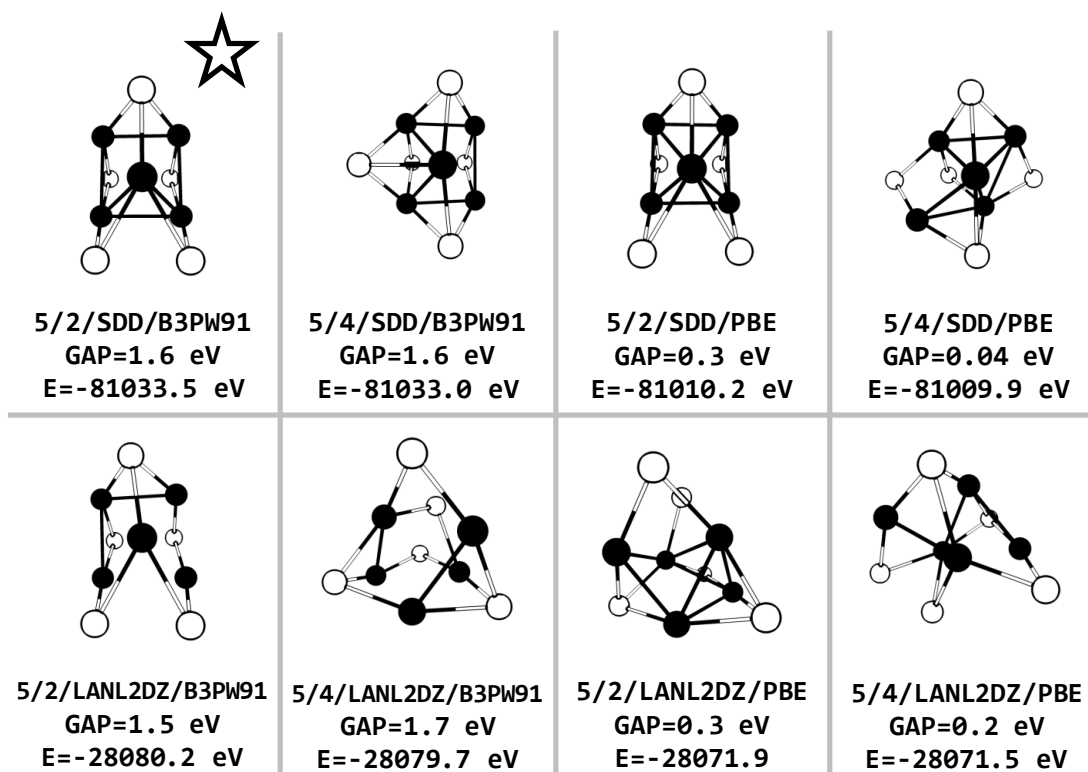
La Figura 3.7 presenta los clústers de  $(\text{CuS})_4$ . Las geometrías siguen siendo mayormente simétricas pero no planas. Se destaca la similitud entre las resultantes de la base SDD: un tetraedro de átomos de Cu rodeado de los átomos de S. El resto, con la base LANL2DZ también están formados por un tetraedro de Cu a excepción de 4/1/LANL2DZ/B3PW91 el cual está constituido por un núcleo plano de Cu con dos átomos de S en lados opuestos del plano. Una vez más, la elección del funcional B3PW91 resulta en estructuras con un GAP más atractivo.



**Figura 3.7 Estructuras del estado base de  $(\text{CuS})_4$**

Las esferas negras representan átomos de Cu y las esferas blancas átomos de S. La notación es la siguiente: n/M/base/funcional, en donde n es el tamaño y M la multiplicidad. Se resalta con una estrella la geometría del estado base.

Por último, la Figura 3.8 muestra las geometrías optimizadas de  $(\text{CuS})_5$ . Aquí, debido al tamaño mayor del sistema, no se encuentran figuras con gran similitud. Sin embargo se mantiene un núcleo formado por átomos de Cu dispuestos como una pirámide de base rectangular en algunos casos. Los clústers de base SDD guardan una mayor similitud entre ellos (echo similar a lo ocurrido con los clústers de  $(\text{CuS})_4$  con la misma base SDD); también destacan en una mayor simetría a excepción de 5/4/SDD/PBE. Al igual que en los sistemas de menor tamaño, el funcional B3PW91 resulta en geometrías con un GAP más atractivo.



**Figura 3.8 Estructuras del estado base de  $(\text{CuS})_5$**

Las esferas negras representan átomos de Cu y las esferas blancas átomos de S. La notación es la siguiente: n/M/base/funcional, en donde n es el tamaño y M la multiplicidad. Se resalta con una estrella la geometría del estado base.

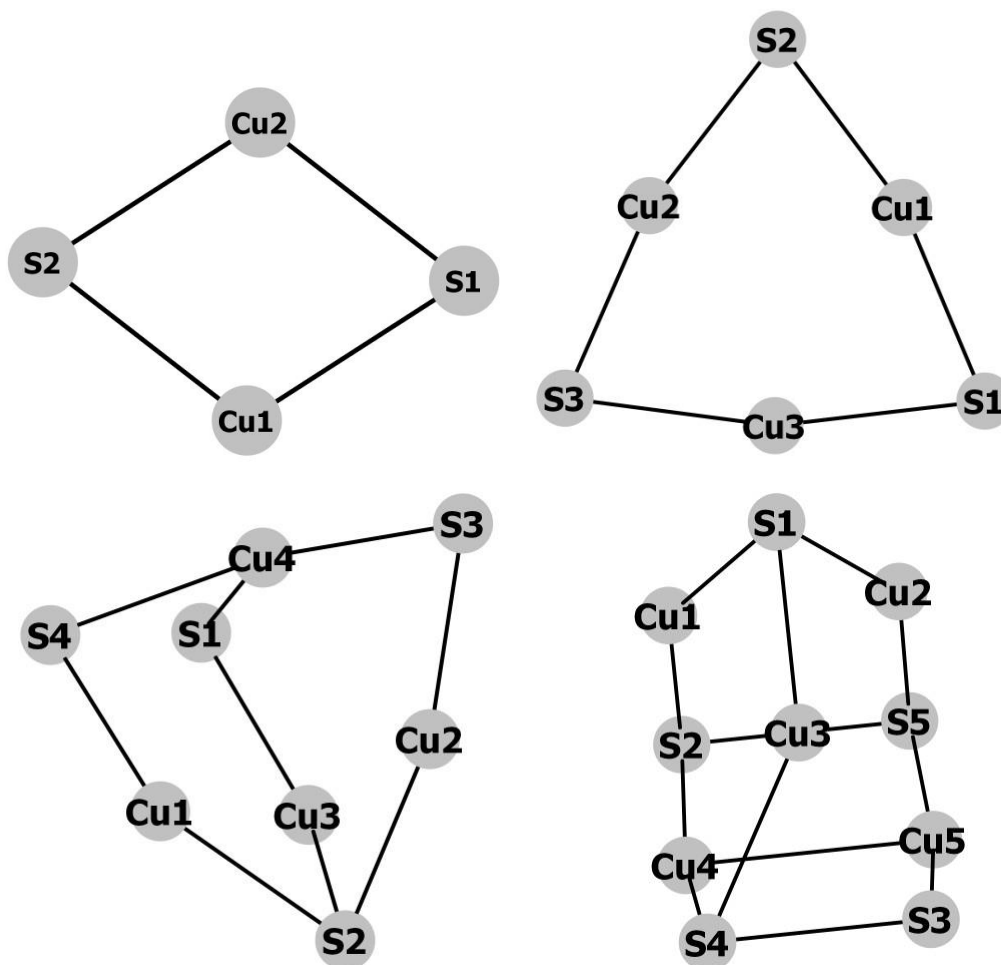
### 3.5 Geometrías del estado Base

En la Tabla 3.3 se presentan las longitudes de enlace (en Å) para las 4 geometrías del estado base; además se anexa las del sistema CuS. Dicha tabla corresponde a la Figura 3.9 en donde los átomos se encuentran etiquetados. Por ejemplo, en el  $(\text{CuS})_2$ , la longitud de enlace entre los átomos Cu1 y S1 es de 2.208 Å. Se observa que la longitud de enlace tiende a aumentar conforme crece el tamaño del sistema.

$(\text{CuS})_2$		$(\text{CuS})_3$		$(\text{CuS})_4$		$(\text{CuS})_5$	
átomos	d	átomos	d	átomos	d	átomos	d
Cu1 - S1	2.208	Cu1 - S1	2.205	Cu1 - S2	2.256	Cu1 - S1	2.264
Cu1 - S2	2.206	Cu1 - S2	2.207	Cu1 - S4	2.268	Cu1 - S2	2.281
Cu2 - S1	2.206	Cu2 - S2	2.208	Cu2 - S2	2.215	Cu2 - S1	2.264
Cu2 - S2	2.208	Cu2 - S3	2.205	Cu2 - S3	2.181	Cu2 - S5	2.281
		Cu2 - S3	2.226	Cu3 - S2	2.275	Cu3 - S1	2.225
		Cu2 - S1	2.226	Cu3 - S1	2.265	Cu3 - S4	2.377
				Cu4 - S1	2.416	Cu4 - Cu5	2.601
				Cu4 - S4	2.302	Cu4 - S2	2.229
				Cu4 - S3	2.214	Cu4 - S4	2.220
						Cu5 - S3	2.221
						Cu5 - S5	2.229
						S2 - S5	2.399
						S4 - S5	2.337
$(\text{CuS})_1$							
átomos	d						
Cu1 - S1	2.110						

**Tabla 3.3 Longitudes de Enlace**

Se muestran las longitudes de enlace (en Å) de las cuatro geometrías del estado base; se anexa la del sistema CuS. En la Figura 3.9 se etiquetan los átomos. Por ejemplo, en el  $(\text{CuS})_3$  la longitud entre los átomos Cu1 y S1 es de 2.205 Å.



**Figura 3.9 Geometrías en el Estado Base**

Estas son las 4 estructuras en el estado base, fueron calculadas con el conjunto de funciones base SDD y el potencial de intercambio y correlación B3PW91; en la tabla 3.3 se reportan las longitudes de enlace.

Por otro lado, en la Tabla 3.4 se muestra la energía de enlace (en eV/átomo) para cada sistema, incluyendo el  $(\text{CuS})_1$ . Dicha energía se calcula de la siguiente manera:

$$E_b = -\frac{1}{2n} [E((\text{CuS})_n) - aE(\text{Cu}) - bE(\text{S})]; 2n = a + b \quad (1)$$

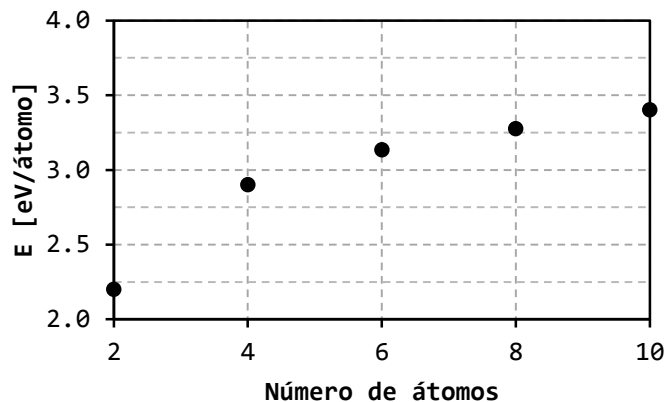
Nótese que  $2n$  es el número total de átomos; por ejemplo, el sistema  $(\text{CuS})_2$  tiene 4 átomos en total y por lo tanto  $a = b = 2$ . Además,  $E(\text{Cu})$  y  $E(\text{S})$  son las energías para un átomo de cobre y otro de azufre ambos en sus respectivos estado base; fueron calculadas con el conjunto de funciones base SDD y el potencial B3PW91.

En el Figura 3.10 se observa como la energía de enlace tiende a un valor asintótico.

Sistema	$E_b$ (eV/átomo)
$(\text{CuS})_1$	2.2
$(\text{CuS})_2$	2.9
$(\text{CuS})_3$	3.1
$(\text{CuS})_4$	3.3
$(\text{CuS})_5$	3.4

**Tabla 3.4 Energías de Enlace**

Aquí se muestran las energías de enlace (en eV/átomo) calculadas según la ecuación (1). En la Figura 3.10 puede apreciarse una tendencia asintótica.



**Figura 3.10 Energías de enlace**

Estas son las energías de enlace (en eV/átomo). El eje horizontal es el número total de átomos. Las energías fueron calculadas según la ecuación (1). Los valores numéricos se enlistan en la Tabla 3.4. Se puede apreciar una tendencia asintótica.

### 3.6 Espectros de Vibración

En esta sección se presentan los espectros infrarrojos y Raman para las cuatro estructuras del estado base de la sección anterior. Se utilizó GaussSum [O'boyle 2008] para obtener la intensidad Raman, ya que Gaussian sólo reporta la actividad de dispersión Raman [Michalska 2005].

La Figura 3.11 corresponde al estado base de  $(\text{CuS})_2$ . Se observan 6 modos normales de vibración (el conjunto de frecuencias en el cual la estructura oscilará al ser perturbada). El primer modo corresponde a la frecuencia 115.5  $1/\text{cm}$  y el último a 380  $1/\text{cm}$ . Se ha reportado, en materiales en bulto, que alrededor de 471  $1/\text{cm}$  se observa un estiramiento simétrico para S-S [Munce 2007]. Un comportamiento similar se observa a 380  $1/\text{cm}$  en el segundo patrón de desplazamiento de la Figura 3.11.

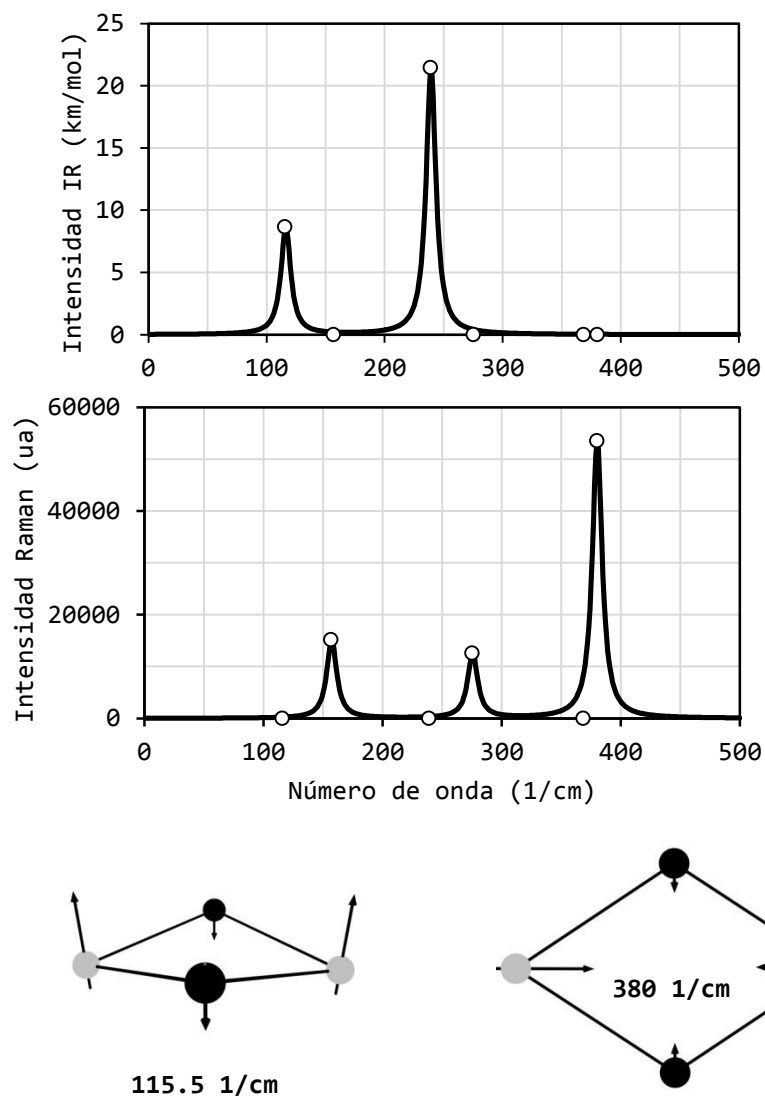
En la Figura 3.12 se presentan los espectros para el estado base del  $(\text{CuS})_3$ . Aquí se observan 12 modos normales de vibración. El modo más bajo ocurre a un número de onda de 30 y el más alto 376. Para éste último se observa que los seis átomos permanecen en el mismo plano mientras que la distancia de enlace entre los tres átomos de cobre cambia provocando un estiramiento simétrico en dos átomos de azufre; esto último ocurre cerca de los 471  $1/\text{cm}$  mencionados anteriormente.

En la Figura 3.13 se observan 18 modos de vibración para el estado base del  $(\text{CuS})_4$ . Hay 18 modos normales de vibración. El más bajo corresponde a un número de onda de 38 y el más alto a 419. En la Figura 3.13 se presenta el patrón de desplazamiento en 414  $1/\text{cm}$  en donde se observa el estiramiento simétrico S-S anteriormente citado.

El estado base del  $(\text{CuS})_5$  presenta 24 modos normales de vibración (Figura 3.14), el primero ocurre a 26  $1/\text{cm}$  y el último a 424  $1/\text{cm}$ . De forma similar a los casos anteriores, el patrón de desplazamiento cerca de 471  $1/\text{cm}$  se observa un estiramiento simétrico de S-S, esta vez a 398  $1/\text{cm}$ .

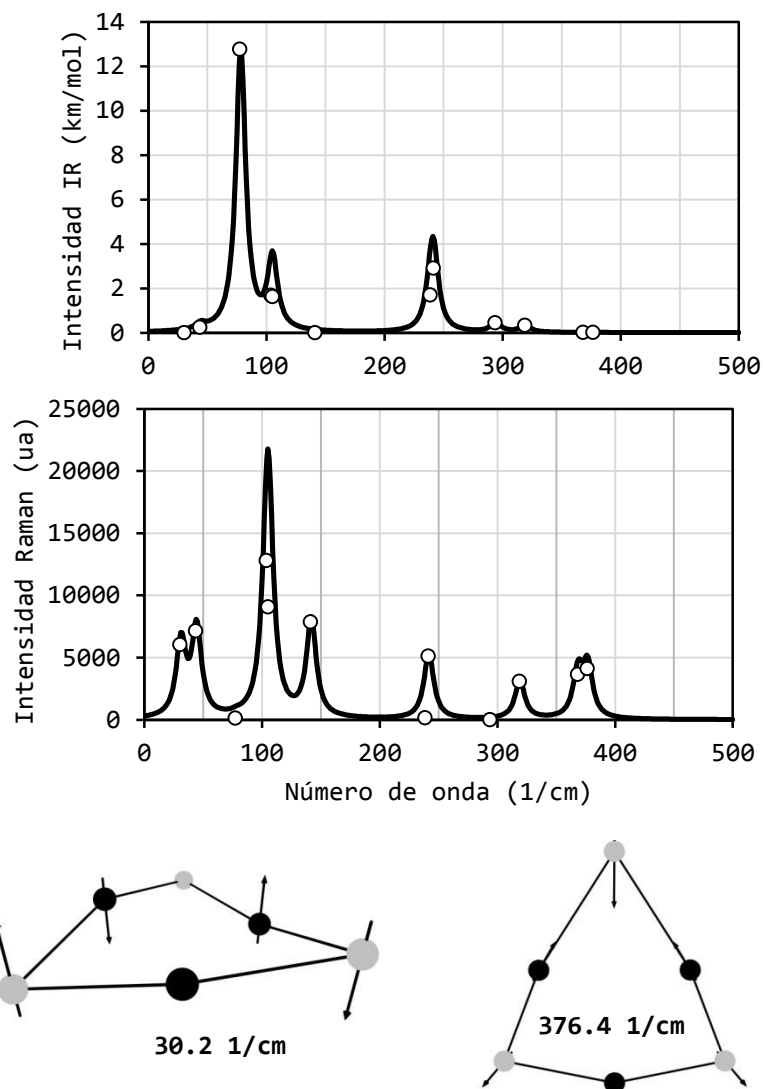
Analizando los espectros de vibración para cada caso, se observa que las frecuencias más altas son 380, 376, 419 y 424 por lo que se observa un corrimiento hacia frecuencias mayores.





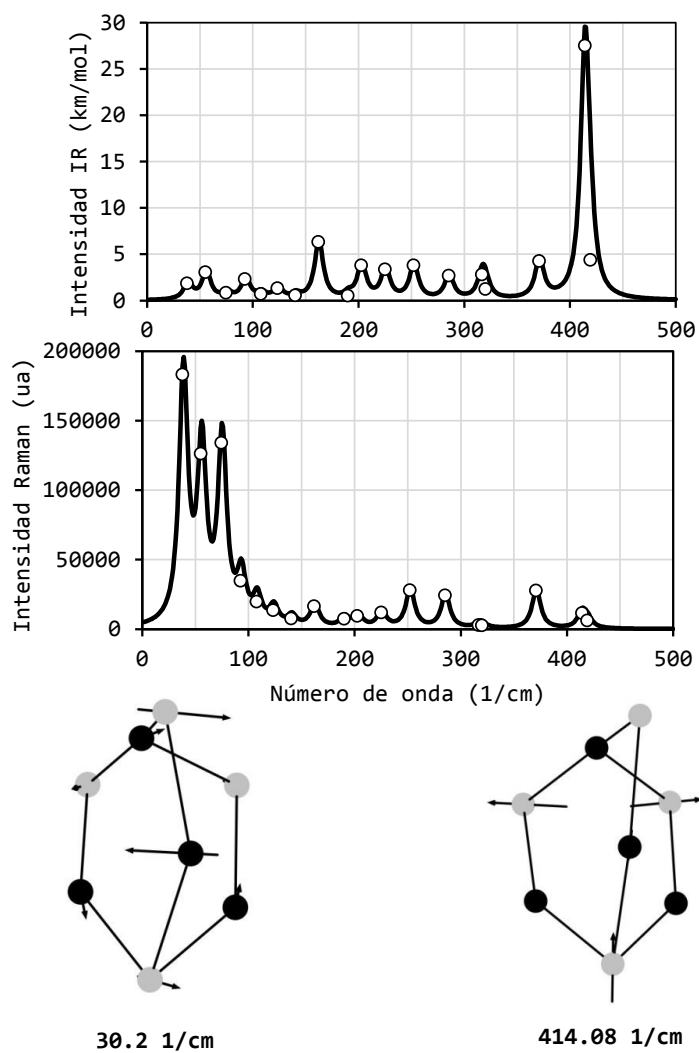
**Figura 3.11 Espectros de vibración para el  $(\text{CuS})_2$  en el estado base**

Los círculos negros representan átomos de Cu. Tiene 6 modos normales de vibración. Se muestra dos patrones de desplazamiento: la frecuencia más baja y la más cercana a 471 1/cm.



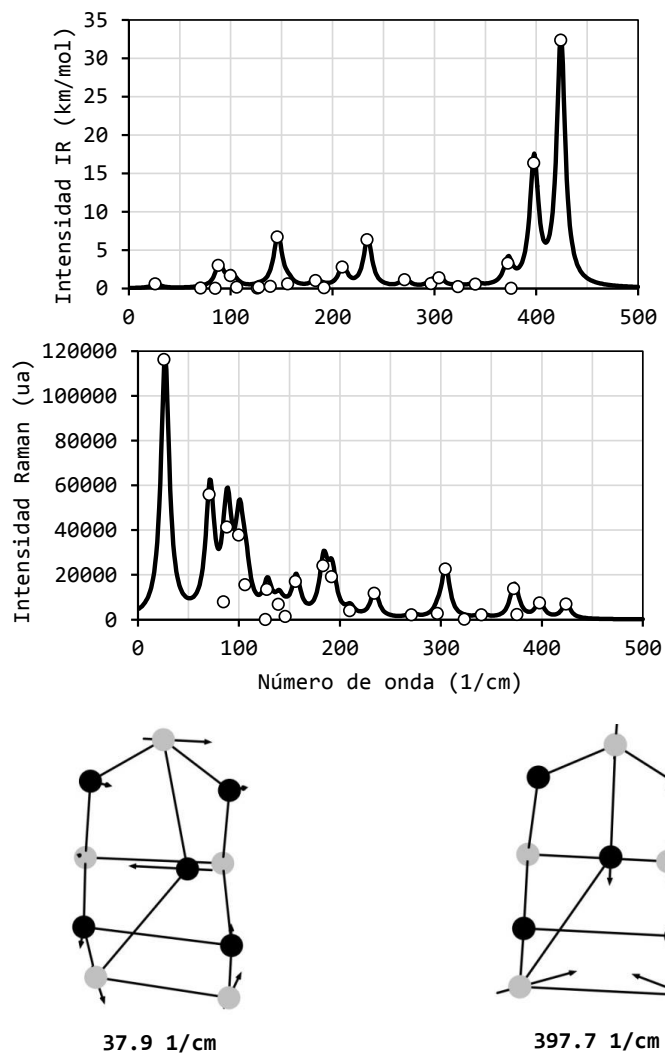
**Figura 3.12** Espectros de vibración para el  $(\text{CuS})_3$  en el estado base

Los círculos negros representan átomos de Cu. Tiene 12 modos normales de vibración. Se muestra dos patrones de desplazamiento: la frecuencia más baja y la más cercana a 471 1/cm.



**Figura 3.13** Espectros de vibración para el  $(\text{CuS})_4$  en el estado base

Los círculos negros representan átomos de Cu. Tiene 18 modos normales de vibración. Se muestra dos patrones de desplazamiento: la frecuencia más baja y la más cercana a 471 1/cm.



**Figura 3.14** Espectros de vibración para el  $(\text{CuS})_5$  en el estado base

Los círculos negros representan átomos de Cu. Tiene 24 modos normales de vibración. Se muestra dos patrones de desplazamiento: la frecuencia más baja y la más cercana a 471 1/cm.

### 3.6 Propiedades Electrónicas en el Estado Base

En la Tabla 3.5 se exponen las propiedades electrónicas para las cuatro estructuras en el estado base. En dicha tabla se cuantifica la brecha de energía HOMO-LUMO así como el potencial de ionización, la afinidad electrónica y electronegatividad. De esta tabla se observa que las 4 estructuras poseen un GAP superior a 1.3 eV lo cual es deseable para el desarrollo de fotocatalizadores activos en la región del visible.

n	M	GAP (eV)	PI (eV)	AE (eV)	X (eV)
2	3	1.9	6.7	4.8	5.8
3	2	1.8	7.3	5.5	6.4
4	3	1.5	7	5.5	6.3
5	2	1.6	6.7	5.1	5.9

**Tabla 3.5 Propiedades electrónicas en el estado base**

El tamaño del sistema es n y la multiplicidad es M. El GAP es la brecha de energía HOMO-LUMO. PI es el potencial de ionización; numéricamente igual al negativo del HOMO. AE es la afinidad electrónica; numéricamente igual al negativo del LUMO. X es la electronegatividad; la media aritmética de PI y AE.

### 3.7 Orbitales Moleculares en el Estado Base

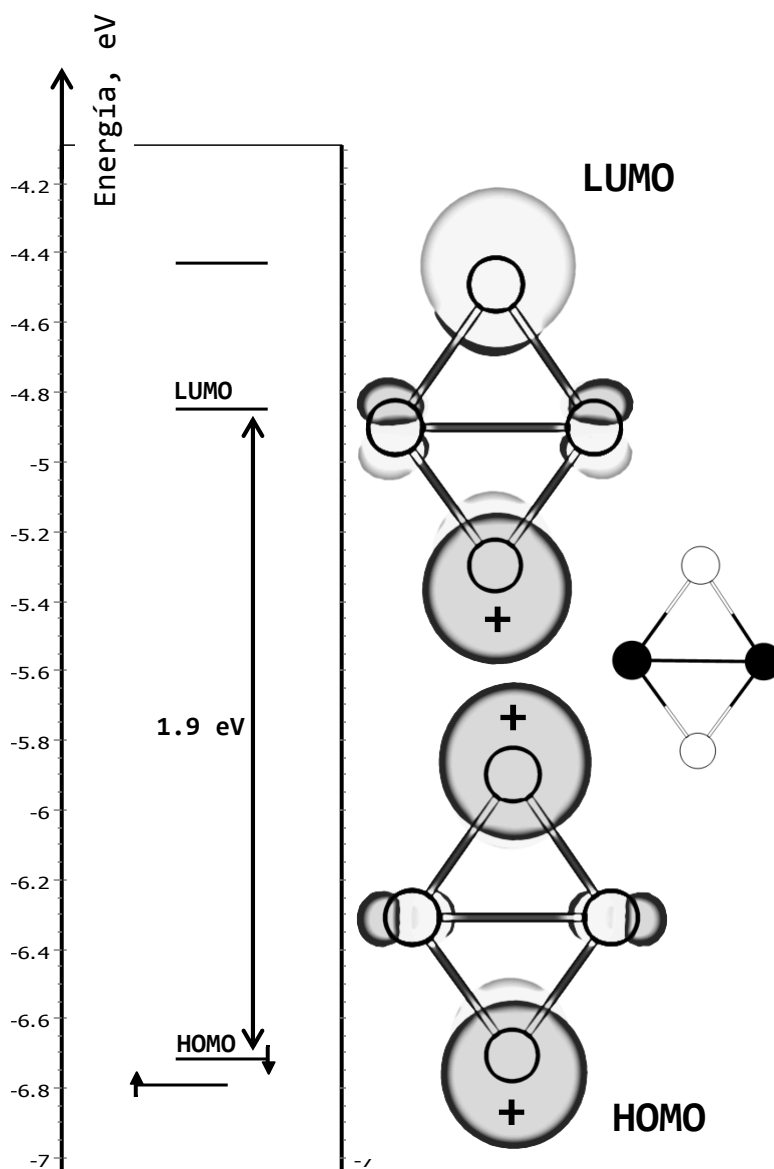
En la Figura 3.15 se muestran los orbitales moleculares para el estado base de  $(\text{CuS})_2$ , la multiplicidad es 3, el conjunto de funciones base es SDD y el funcional de intercambio y correlación es B3PW91. El orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO) es del tipo beta con una energía de  $-6.7$  eV, mientras que el orbital molecular desocupado de más baja energía es de  $-4.8$  eV (también tipo beta). La diferencia entre el HOMO y el LUMO es de  $1.9$  eV. Por lo que la nanoestructura se considera un semiconductor y un posible candidato como fotocatalizador activo en la región del visible.

De forma similar, en la Figura 3.16 se muestran los orbitales moleculares para el estado base de  $(\text{CuS})_3$ , en este caso la multiplicidad es 2, pero tanto el conjunto de funciones base así como el funcional de intercambio y correlación son los mismos, es decir SDD y B3PW91. El orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO) es del tipo beta con una energía de  $-7.3$  eV, mientras que el orbital molecular desocupado de más baja energía es de  $-5.5$  eV (también tipo beta). La diferencia entre el HOMO y el LUMO es de  $1.8$  eV. Por lo que, al igual que la estructura anterior, se considera un semiconductor y un posible candidato como fotocatalizador activo en la región del visible.

En la Figura 3.17 se muestran los orbitales moleculares para el estado base ahora para el  $(\text{CuS})_4$ , con multiplicidad 2, conjunto de funciones base SDD y funcional de intercambio y correlación B3PW91. En este caso el orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO) es también es del tipo beta con una energía de  $-7.0$  eV, mientras que el orbital molecular desocupado de más baja energía es de  $-5.5$  eV (también tipo beta). La diferencia entre el HOMO y el LUMO es de  $1.5$  eV. Por lo que, al igual que las estructuras anteriores, se considera un semiconductor y un posible candidato como fotocatalizador activo en la región del visible.

Por último, en la Figura 3.18 se muestran los orbitales moleculares para el estado base del  $(\text{CuS})_5$ , de multiplicidad 3, conjunto de funciones base SDD y funcional de intercambio y correlación B3PW91. El orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO) es del tipo alfa (a diferencia de las estructuras anteriores)

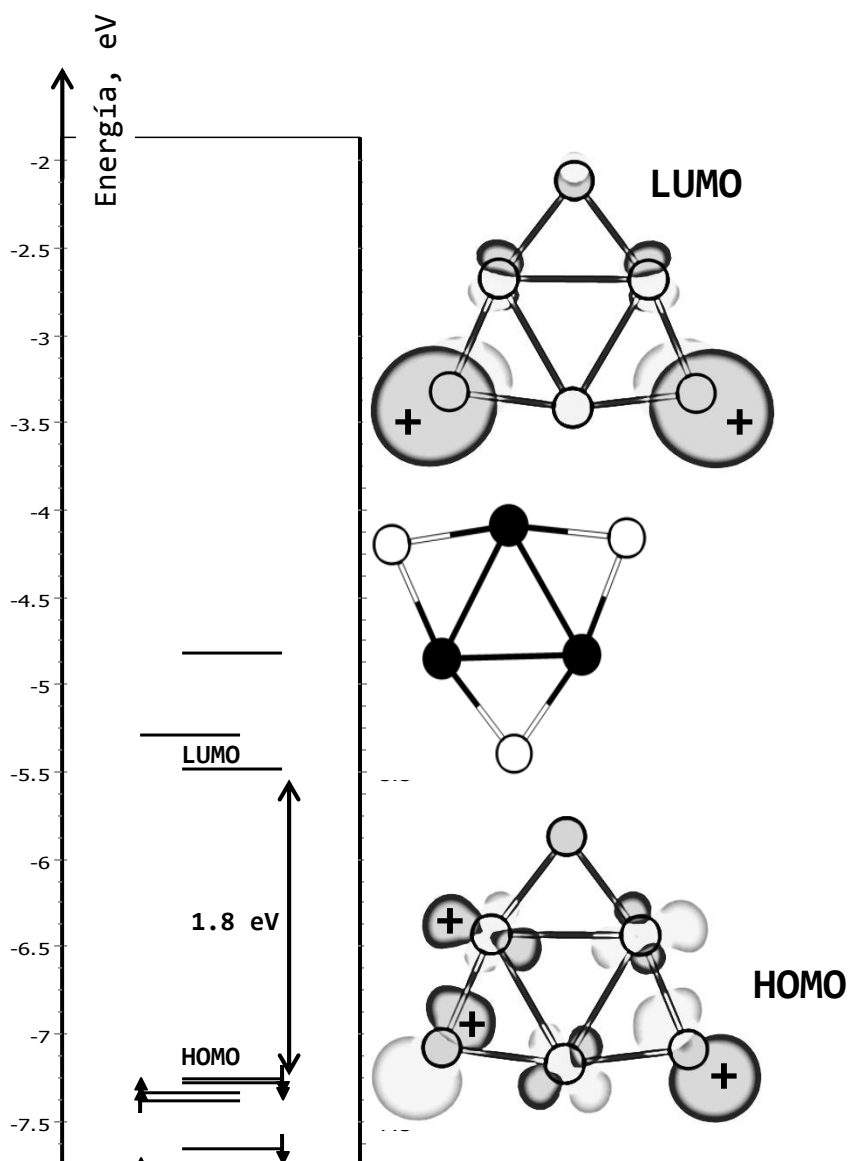
con una energía de  $-6.7$  eV, mientras que el orbital molecular desocupado de más baja energía es del tipo beta con una energía de  $-5.1$  eV. Esto da lugar a una diferencia energética de  $1.5$  eV. Por lo que, al igual que las estructuras anteriores, se considera un semiconductor y un posible candidato como fotocatalizador activo en la región del visible.



**Figura 3.15 Orbitales Moleculares para el estado base de  $(\text{CuS})_2$**

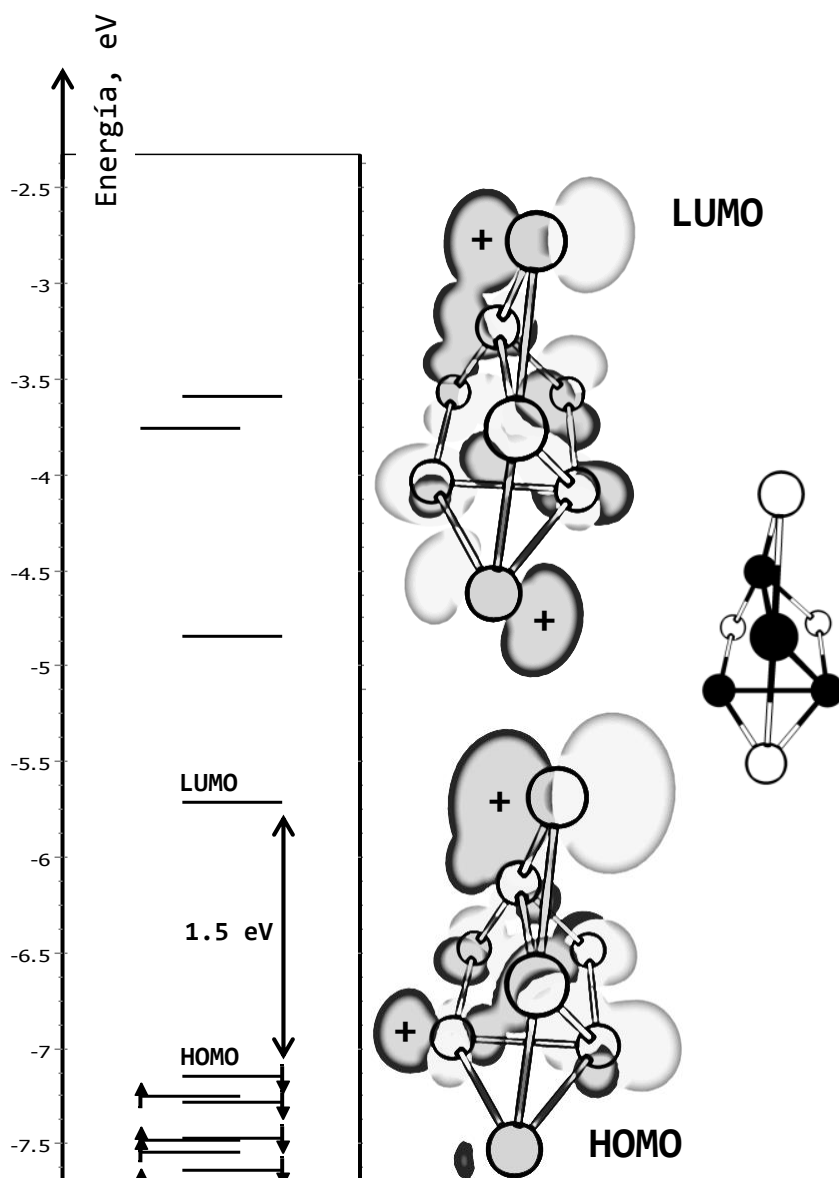
Se muestran los OM obtenidos mediante DFT: el conjunto de funciones base es SDD y el funcional de intercambio y correlación es B3PW91; la multiplicidad es 3. Las nubes más oscuras son positivas y en contraste las más claras son negativas. Las energías del HOMO y LUMO son de  $-6.7$  eV y  $-4.8$  eV, respectivamente. El GAP resultante es de  $1.9$  eV. Tanto el HOMO y el LUMO son OM tipo beta.





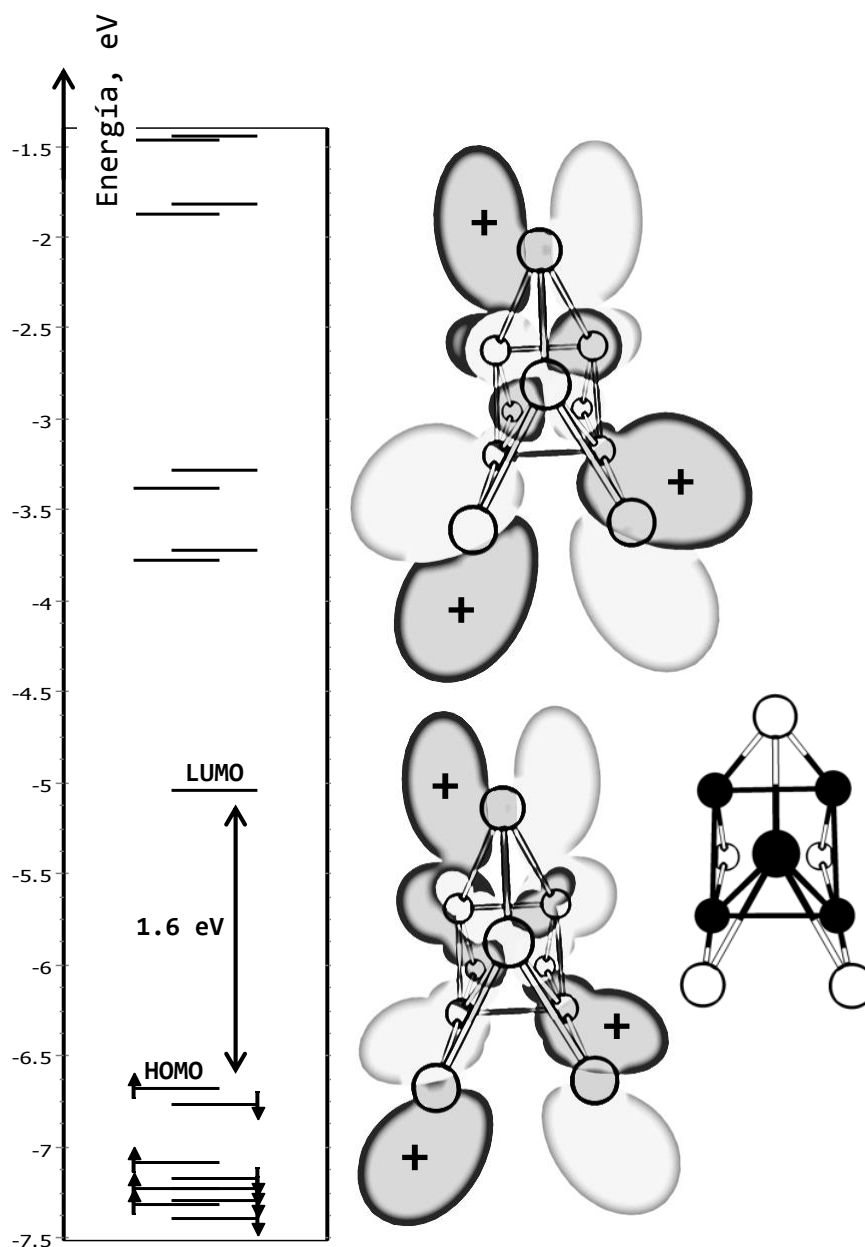
**Figura 3.16 Orbitales Moleculares para el estado base de  $(\text{CuS})_3$**

Se muestran los OM obtenidos mediante DFT: el conjunto de funciones base es SDD y el funcional de intercambio y correlación es B3PW91; la multiplicidad es 2. Las nubes más oscuras son positivas y en contraste las más claras son negativas. Las energías del HOMO y LUMO son de  $-7.3$  eV y  $-5.5$  eV, respectivamente. El GAP resultante es de  $1.8$  eV. Tanto el HOMO y el LUMO son OM tipo beta.



**Figura 3.17 Orbitales Moleculares para el estado base de  $(\text{CuS})_4$**

Se muestran los OM obtenidos mediante DFT: el conjunto de funciones base es SDD y el funcional de intercambio y correlación es B3PW91; la multiplicidad es 3. Las nubes más oscuras son positivas y en contraste las más claras son negativas. Las energías del HOMO y LUMO son de  $-7.0$  eV y  $-5.5$  eV, respectivamente. El GAP resultante es de  $1.5$  eV. Tanto el HOMO y el LUMO son OM tipo beta.



**Figura 3.18 Orbitales Moleculares para el estado base de  $(\text{CuS})_5$**

Se muestran los OM obtenidos mediante DFT: el conjunto de funciones base es SDD y el funcional de intercambio y correlación es B3PW91; la multiplicidad es 3. Las nubes más oscuras son positivas y en contraste las más claras son negativas. Las energías del HOMO y LUMO son de  $-6.7$  eV y  $-5.1$  eV, respectivamente. El GAP resultante es de  $1.6$  eV. El HOMO es un orbital tipo alfa y el LUMO tipo BETA.

# Capítulo 4

## Conclusiones

### 4.1 Conclusiones

Se desarrolló una metodología computacional que permite el estudio masivo de nanopartículas. Se escribió código específico para generar las estructuras iniciales necesarias. La metodología también incluye la extracción de información a partir de miles de ficheros de salida.

Mediante la generación de alrededor de 20000 corridas computacionales (clasificadas en 32 experimentos) se obtuvo las estructuras semiconductoras de  $(\text{CuS})_n$  (con  $n=2, 3, 4$  y  $5$ ) más estables; para el cálculo de energía se utilizó DFT.

Para cada  $n$  se probaron 2 multiplicidades, dos conjuntos de funciones base y dos funcionales de intercambio y correlación; esto conlleva a los 32 experimentos computacionales citados anteriormente. En cada experimento se generaron cerca de 500 estructuras iniciales aleatorias con el fin de optimizarlas estructuralmente; las geometrías que lograron ser optimizadas fueron organizadas de acuerdo a su energía total. Las estructuras con una brecha de energía HOMO-LUMO entre 1.3 y 3.0 eV podrán ser candidatas para un estudio posterior sobre fotocatalisis activa en la región visible. Considerando que DFT subestima los valores de la brecha energética, nuestros resultados obtenidos para las estructuras del estado base mostradas en las Figuras 3.9 satisfacen el requerimiento electrónico respecto a su naturaleza

semiconductora. Estudios más precisos realizados con Time Dependent Density Functional Theory habrán de proporcionar mayor precisión en los cálculos, sin duda ratificando lo que en este trabajo se considera como aceptable. Como ya se mencionó en los antecedentes (Sección 1.3), algunos resultados experimentales preliminares realizados en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Sonora, han mostrado el comportamiento fotocatalítico de nanopartículas de CuS.

Se observó, como era de esperarse, que en todos los casos que la energía total depende principalmente del conjunto de funciones base. La base SDD predice una energía total siempre mayor a la calculada con la base LANL2DZ. Esto se puede observar en la Tabla 3.1. Por ejemplo, en los 4 experimentos para  $(\text{CuS})_2$  con la base SDD la energía total ronda en los -32400 eV, mientras que con la base LANL2DZ es cercana a -11200 eV. Este comportamiento se repite para todas las estructuras mayores. Por otro lado, la brecha HOMO-LUMO depende principalmente del funcional de intercambio y correlación. Esto es claramente observable en las Figuras 3.1-4 del Capítulo 3. En general, la mayoría de las estructuras optimizadas con el funcional B3PW91 poseen una brecha de energías prohibidas entre 1.3 y 3.0 eV. En contraste con el funcional PBE el cual optimiza estructuras con una brecha menor a 1.3 eV, el cual no es deseable para futuros trabajos sobre fotocatalisis. El término correspondiente al intercambio Hartree-Fock que contiene el funcional B3PW91 es el responsable de esta diferencia en los valores de la brecha energética.

## 4.2 Perspectivas y Recomendaciones

Dado que la teoría utilizada, DFT, es una teoría del estado base, estudios más precisos deberán ser realizados con teorías que, además del estado base, proporcionen resultados confiables de los estados excitados. De esta manera se podrá proponer con mayor certeza, nanomateriales diseñados computacionalmente que sean aplicables en regiones del espectro electromagnético consistentes con la aplicación deseada, fotocatalisis como ejemplo. Igualmente, es necesario realizar los cálculos de parámetros relacionados directamente con la reactividad de este tipo de nanopartículas, es decir, calcular algunos índices de reactividad mediante DFT. Esto

abre un camino muy amplio y prometedor ya que, en la actualidad, los estudios experimentales están considerando nanomateriales de dimensiones subnanométricas (de menos de 10 átomos), cuyo tratamiento computacional es realizable aún en condiciones de escasez de recursos computacionales. Asimismo, esto permite estudiar una diversidad de sistemas mono y multiatómicos, con distintas composiciones y formas, todas consistentes con resultados experimentales.

# Apéndice A

## Conjuntos de Funciones Base

### A.1 Introducción

Un orbital atómico (AO, por sus siglas en inglés) es una función matemática que describe el comportamiento de 1 o 2 electrones (de espín opuesto) en un átomo. Un MO es una función matemática que describe el comportamiento de 1 o 2 electrones (de espín opuesto) en una molécula. Como ya se apuntó anteriormente, un MO se construye mediante una combinación lineal de orbitales atómicos:

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \chi_{\mu} = c_{1i} \chi_1 + c_{2i} \chi_2 + \cdots + c_{Li} \chi_L$$

En dónde  $\phi_i$  es un MO,  $\chi_{\mu}$  son los AO y  $c_{\mu i}$  son coeficientes que indican el grado de participación de cada AO. El conjunto total de funciones  $\chi_{\mu}$  se denomina conjunto de funciones base o simplemente base. Cada función base individual representa un orbital atómico.

Los conjuntos de funciones base se clasifican en dos principales grupos: (a) bases mínimas y (b) bases extendidas. En una base mínima cada AO se representa con solo una función matemática. En una base extendida cada AO se representa con dos o más funciones. Por ejemplo, una base doble z, es una base extendida: representa cada AO mediante dos funciones una interna y otra externa; la interna para describir

la región cerca del núcleo y la externa para la región alejada del núcleo. De igual forma existen bases triple  $z$  o mayores.

Las primeras funciones bases que se utilizaron fueron los orbitales del tipo de Slater (STO, por sus siglas en inglés). Éstos son semejantes a los AO del hidrógeno:

$$\chi^{STO} = Nr^{n-1}e^{-br}Y_{lm}$$

$N$  es una constante de normalización,  $r$  es la distancia,  $b$  se conoce como el exponente,  $Y$  es el momento angular y  $n$ ,  $m$  y  $l$  son 3 de los 4 números cuánticos que describen un AO. Sin embargo, los STO no son empleados regularmente debidos su alto costo computacional.

Los orbitales tipos gaussianos (GTO, por sus siglas en inglés) son una alternativa a los STO ampliamente usada:

$$g = Ne^{-\beta r^2}x^l y^m z^n$$

$N$  es la constante de normalización,  $r$  es la distancia,  $\beta$  se conoce como el exponente,  $x$ ,  $y$  y  $z$  son coordenadas cartesianas; en este caso  $n$ ,  $m$  y  $l$  no son números cuánticos sino simples exponentes. Mediante la suma de varias funciones gaussianas o primitivas gaussianas es posible aproximar la forma de un orbital de Slater. Las GTO son funciones más simples que las STO debido a que el momento angular es una función cartesiana simple y a la eliminación del factor  $r^{n-1}$ ; estas dos simplificaciones reducen considerablemente la evaluación de integrales en los cálculos. Entre más grande sea la base mejor es la aproximación de los MO, pero también el costo computacional es mayor.

Por otro lado, las propiedades químicas de una molécula dependen principalmente de los electrones exteriores y por lo tanto la influencia de los electrones más internos es poco significativa. Lo anterior ha promovido el desarrollo de potenciales efectivos o pseudo potenciales:

$$PE(r) = \sum c_i r^{n_i} e^{-b_i r^2}$$

en donde  $r$  es la distancia al núcleo,  $c$  son coeficientes,  $n$  se conoce como la potencia y  $b$  como el exponente. Un pseudo potencial trata a los electrones más internos con



un potencial promedio para reducir el costo computacional. Una ventaja adicional al uso de los potenciales efectivos es la facilidad para incorporar efectos relativistas.

Se han desarrollado conjuntos de funciones base que combinan los pseudopotenciales con funciones gaussianas. En ellas se clasifican a los electrones como internos (en donde se aplica el pseudopotencial) y externos (en donde se aplican las funciones gaussianas). Un ejemplo son las bases LANL2DZ y la SDD.

## A.2 Error de Superposición de la Base

Cuando los átomos se acercan entre sí sus funciones base se solapan de tal forma que “aumenta” el tamaño de la base en determinadas situaciones. A esto se le conoce como error por superposición de la base (BSSE, por sus siglas en inglés) y se debe al uso de conjuntos de funciones de base finitos; el uso de conjuntos de base infinitos (como las ondas planas) no sufre de éste error.

Supóngase, por ejemplo, que se desea calcular la energía de interacción de un sistema AB:

$$\Delta E(AB) = E(AB) - E(A) - E(B)$$

En el cálculo de la energía  $E(AB)$  se emplearía una base  $\chi_A + \chi_B$  mientras que en el cálculo de  $E(A)$  o  $E(B)$  sólo se emplearía  $\chi_A$  o  $\chi_B$ . Por lo tanto el sistema AB estaría “mejor descrito” que los átomos individuales.

Existen dos métodos para calcular el BSSE: el método del enfoque del hamiltoniano químico (CHA, chemical Hamiltonian approach) y el método counterpoise o contrapeso. Este último consiste en introducir “orbitales fantasmas” para tener una especie de “base completa” y así realizar todos los cálculos y restar el error posteriormente.

### **A.3 La Base LANL2DZ**

La base LANL2DZ fue desarrollada en los *Los Alamos National Laboratory*. Combina pseudopotenciales y funciones gaussianas tipo doble z. En la Tabla A.1 se muestra el potencial efectivo empleado para los átomos de Cu y en la Tabla A.2 para el S. En la Tabla A.3 se presentan las funciones gaussianas para el átomo de Cu y en la Tabla A.4 para el átomo de S. Nótese que para el átomo de S los primeros 10 electrones son tratados como internos (potencial efectivo) y los 6 restantes como externos (funciones gaussianas). De igual manera para el átomo de Cu los 10 primeros electrones se consideran internos (potencial efectivo) y los 19 restantes externos (funciones gaussianas).

### **A.4 La Base SDD**

La base SDD fue desarrollada por el grupo por el grupo *Stuttgart/Cologne*. Al igual que la base SDD combina pseudopotenciales y funciones gaussianas, pero con la diferencia de que éstas son tipo triple z. En la Tabla A.4 se muestra el potencial efectivo empleado para los átomos de Cu. En la Tabla A.5 se presentan las funciones gaussianas para el átomo de Cu y en la Tabla A.6 para el átomo de S. Nótese que para el átomo de S sólo hay electrones externos (funciones gaussianas) mientras que en el de Cu los 10 primeros son internos (potencial efectivo) y los 16 restantes son externos (funciones gaussianas).

<b>n</b>	<b>b</b>	<b>c</b>
1	511.9951763	-10.0000000
2	93.2801074	-72.5548282
2	23.2206669	-12.7450231
0	173.1180854	3.0000000
1	185.2419886	23.8351825
2	73.1517847	473.8930488
2	14.6884157	157.6345823
0	100.7191369	5.0000000
1	130.8345665	6.4990936
2	53.8683720	351.4605395
2	14.0989469	85.5016036

**Tabla A.1 LANL2DZ (Potencial Efectivo) para el Cu**

<b>n</b>	<b>b</b>	<b>c</b>
1	532.6685222	-10.0
2	108.1342248	-85.3593846
2	24.5697664	-30.451329
2	7.3702438	-10.3745886
2	2.3712569	-0.9899295
0	106.3176781	3.0
1	100.8245833	10.6284036
2	53.5858472	223.6360469
2	15.3706332	93.6460845
2	3.1778402	28.7609065
0	101.9709185	5.0
1	93.2808973	6.0969842
2	65.1431772	285.44255
2	24.634744	147.1448413
2	7.8120535	53.6569778
2	2.311273	8.9249559

**Tabla A.2 LANL2DZ (Potencial Efectivo) para el S**

función	sub nivel	exp	coef s	coef p	coef d
1	s	2.57E+00	-6.70E-02		
		9.59E-01	-1.65E-01		
		1.15E-01	1.55E-01		
2	s	8.18E+00	-1.45E+00		
		2.57E+00	1.07E+00		
		9.59E-01	3.82E-01		
3	s	3.96E-02	6.33E-02		
4 - 6	p	2.56E+01		-4.02E+00	
		3.17E+00		3.78E+00	
		1.02E+00		6.92E-01	
7 - 9	p	8.60E-02		6.64E-02	
10 - 12	p	2.40E-02		1.35E-02	
13 - 17	d	4.13E+01			5.16E+01
		1.14E+01			2.60E+01
		3.84E+00			7.87E+00
		1.23E+00			1.26E+00
18 - 22	d	3.10E-01			2.12E-01

**Tabla A.3 LANL2DZ (Funciones Gaussianas) para el Cu**

función	sub nivel	exp	coef s	coef p
1	s	1.85E+00	-6.02E-01	
		4.04E-01	4.61E-01	
2	s	1.44E-01	1.66E-01	
3 - 5	p	4.95E+00		-6.39E-01
		4.87E-01		5.88E-01
6 - 8	p	1.38E-01		1.20E-01

**Tabla A.4 LANL2DZ (Funciones Gaussianas) para el S**

n	b	c
2	1.00	0.000000
2	30.22	355.770158
2	13.19	70.865357
2	33.13	233.891976
2	13.22	53.947299
2	38.42	-31.272165
2	13.26	-2.741104

**Tabla A.5 SDD (Potencial Efectivo) para el Cu**

función	sub nivel	exp	coef s	coef p	coef d
1	s	2.7696E+01	1.9888E+00		
		1.3505E+01	-3.2978E+00		
		8.8154E+00	-1.9904E+00		
2	s	2.3808E+00	1.3660E+00		
3	s	9.5262E-01	6.8722E-01		
4	S	1.1266E-01	1.3859E-01		
5	s	4.0486E-02	6.4326E-02		
6	s	1.0000E-02	2.2538E-02		
7 - 9	P	9.3504E+01		9.4616E+00	
		1.6286E+01		-4.7076E+01	
10 - 12	p	5.9942E+00		3.2949E+00	
		2.5369E+00		3.6145E+00	
13 - 15	p	8.9793E-01		1.2459E+00	
16 - 18	p	1.3173E-01		1.1312E-01	
19 - 21	p	3.0878E-02		1.8450E-02	
22 - 27	d	4.1225E+01			4.9339E+01
		1.2343E+01			2.8377E+01
		4.2019E+00			9.2034E+00
		1.3798E+00			1.5424E+00
28 - 33	d	3.8345E-01			3.0754E-01
34 - 39	d	1.0000E-01			2.9269E-02

**Tabla A.6 SDD (Funciones Gaussianas) para el Cu**

función	sub nivel	exp	coef s	coef p
1	s	3.5710E+04	4.7489E+00	
		5.3970E+03	8.7084E+00	
		1.2500E+03	1.4323E+01	
		3.5990E+02	2.0364E+01	
		1.1920E+02	1.6347E+01	
2	s	1.1920E+02	3.3449E+00	
		4.3980E+01	7.9274E+00	
		1.7630E+01	1.6676E+00	
3	s	5.4200E+00	2.5317E+00	
4	s	2.0740E+00	1.2317E+00	
5	s	4.2460E-01	3.7488E-01	
6	s	1.5190E-01	1.7341E-01	
7 - 9	p	2.1290E+02		1.6334E+01
		4.9600E+01		1.8141E+01
		1.5520E+01		1.4221E+01
		5.4760E+00		8.2599E+00
10 - 12	p	5.4760E+00		-7.4835E+00
		2.0440E+00		4.7972E+00
13 - 15	p	5.2180E-01		6.3215E-01
16 - 18	p	1.5060E-01		1.3373E-01

**Tabla A.7 SDD (Funciones Gaussianas) para el S**

# Apéndice B

## Funcional de Intercambio-Correlación

### B.1 Introducción

El último término de la ecuación 20 del Capítulo 2 se conoce como funcional (o potencial) de intercambio y correlación:

$$E_{XC} = E_X + E_C$$

$E_X$  es el funcional de intercambio (la energía que surge del intercambio electrónico en la función de onda) y  $E_C$  es el funcional de correlación (la energía debida al reordenamiento de los electrones). Como ya se destacó al final de la sección 2.3, la correlación electrónica (funcional de correlación) no se incluye en el método convencional de HF. Así, el funcional de intercambio y correlación viene a ser una de las principales características del método DFT.

Los funcionales de intercambio y correlación se clasifican en cuatro tipos:

- Funcionales locales o de densidad local (LDA, por sus siglas en inglés)
- Funcionales locales con espín o de densidad local con espín (LSDA, por sus siglas en inglés).
- Funcionales no locales o corregidos por gradiente (GGA, por sus siglas en inglés).
- Funcionales híbridos.

En los funcionales locales se considera que la densidad electrónica es uniforme en el espacio; mientras que en LSDA se toma en cuenta el espín del electrón. En los no locales se considera que la densidad no es uniforme y dependen del gradiente de la densidad. Los funcionales híbridos combinan la energía de intercambio de la teoría de Hartree-Fock y la energía de intercambio y correlación propia de DFT (ya sea local o no local). La forma general de un funcional híbrido es la siguiente:

$$E_{XC}^{HIBRIDO} = c^{HF} E_X^{HF} + c^{DFT} E_{XC}^{DFT}$$

## B.2 Funcional B3PW91

El funcional B3PW91 fue publicado por Becke en *J. Chem. Phys.* 98 en 1993; es un funcional híbrido: combina el funcional no local de 3 parámetros de Becke (B3) con el funcional no local de correlación libre de parámetros de Perdew y Wang (PW91). La forma de este funcional es la siguiente:

$$E_{XC}^{B3PW91} = E_{XC}^{LSDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LSDA}) + a_X \Delta E_X^{B88} + a_C \Delta E_C^{PW91}$$

En dónde  $a_0$ ,  $a_X$  y  $a_C$  son coeficientes ajustados a partir de datos experimentales y sus valores son 0.21, 0.72 y 0.81, respectivamente.  $\Delta E_X^{B88}$  y  $\Delta E_C^{PW91}$  son funcionales no locales que sirven de corrección para el intercambio y la correlación electrónicas.

## B.2 Funcional PBE

El funcional PBE fue publicado por Perdew, Burke y Emzerhof en *Phys. Rev. Lett.* 77 en 1996. Es un funcional no local y no utiliza la energía de intercambio de la teoría de HF. En ese aspecto se dice que es un funcional DFT puro. Su forma es la siguiente:

$$E_{XC}^{PBE} = \int \rho r \epsilon_X F_{XC}(r_s, \zeta, s) dr$$

En dónde  $\rho$  es la densidad electrónica;  $r$  es la distancia;  $\epsilon_X$  se conoce como la densidad de energía de intercambio y depende de la densidad;  $F_{XC}$  es una función

especial que sustituye al potencial PW91 (la publicación citada sólo muestra una forma gráfica para determinar el valor de  $F_{XC}$ );  $r_s$  es el radio local de Seitz;  $\zeta$  es la polarización relativa del espín; y  $s$  es un gradiente (adimensional) de la densidad.



# Apéndice C

## Experimentos computacionales

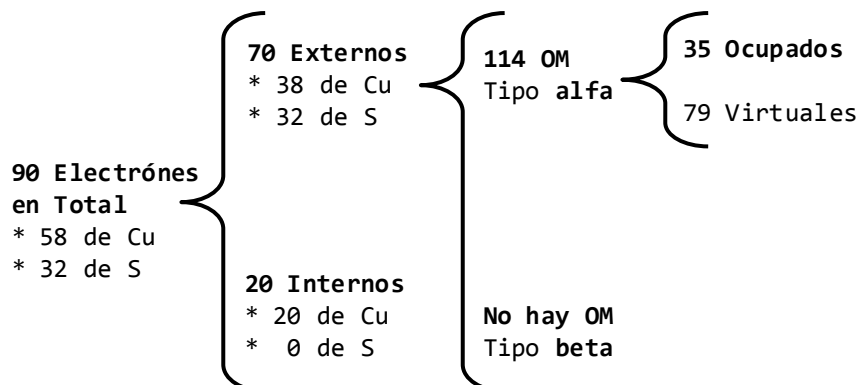
### C.1 Introducción

En este apéndice se mostrarán algunos detalles de cada uno de los 32 experimentos computacionales. Se sigue la notación n/M/base/funcional, donde n es el tamaño del sistema y M es la multiplicidad. De esta forma 2/3/SDD/PBE se refiere al experimento sobre el sistema  $(\text{CuS})_2$  de multiplicidad 3 con el conjunto de funciones base SDD y el funcional de intercambio y correlación PBE.

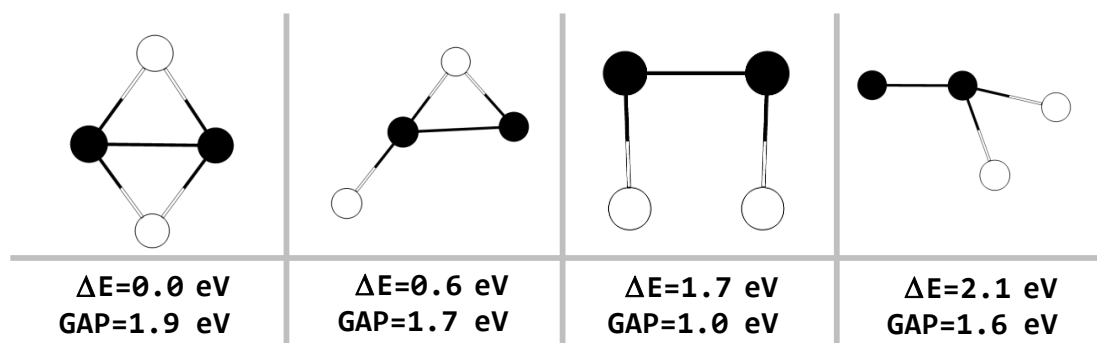
A manera de resumen, en el sistema  $(\text{CuS})_2$  se encontraron un total de 42 estructuras diferentes, de las cuales 14 tienen una brecha de energía HOMO-LUMO entre 1.3 y 3.0 eV. Mientras que En el sistema  $(\text{CuS})_3$  se encontraron un total de 85 estructuras, de las cuales 28 tienen una brecha de energía HOMO-LUMO entre 1.3 y 3.0 eV. En el sistema  $(\text{CuS})_4$  se encontraron un total de 176 estructuras, de las cuales 67 tienen una brecha de energía HOMO-LUMO entre 1.3 y 3.0 eV. Finalmente, en el sistema  $(\text{CuS})_5$  se encontraron un total de 231 estructuras, de las cuales 92 tienen una brecha de energía HOMO-LUMO entre 1.3 y 3.0 eV;

## 2/1/SDD/B3PW91

El primer experimento computacional corresponde a  $(\text{CuS})_2$  de multiplicidad 1 estudiado con la base SDD y el funcional B3PW91. El sistema consta de 90 electrones en total: 20 internos y 70 externos. En los últimos se emplean 114 funciones base, generando 114 OM en total:



Para este caso, sólo lograron converger 58 estructuras de las 500 iniciales y fueron clasificadas en 4 tipos o confórmeros (Figura 3.3). De la Figura 3.1 se observa que 3 tienen un GAP entre 1.3 y 3.0 eV y por lo tanto podrían ser estudiadas como posibles fotocatalizadores activos en la región visible.

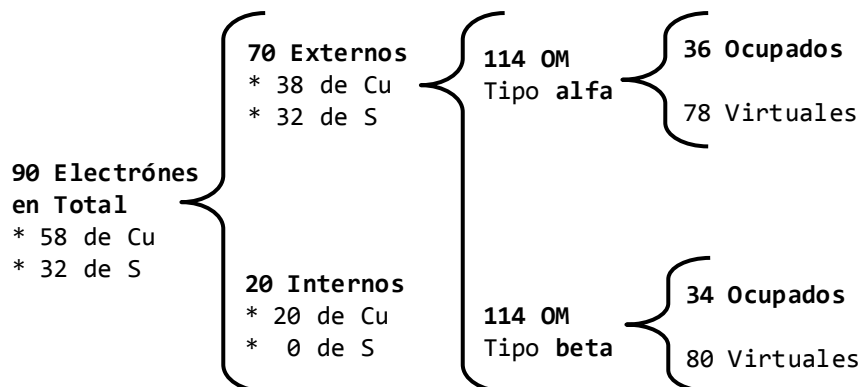


**Figura 3.3 Confórmeros en 2/1/SDD/B3PW91**

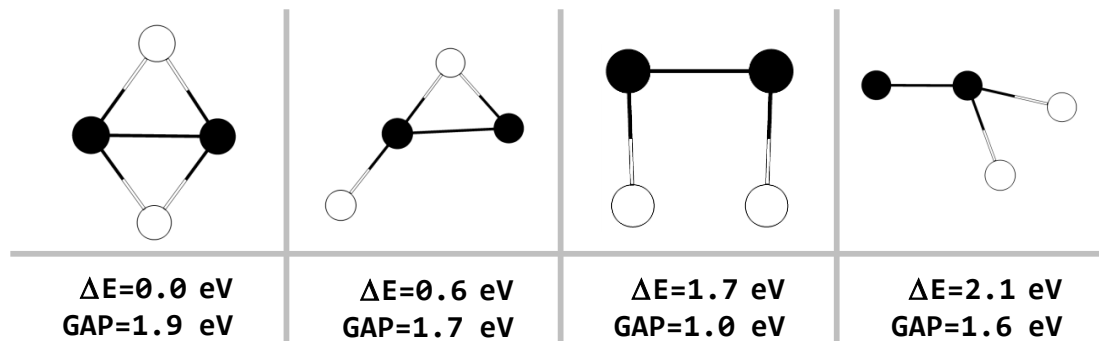
Las esferas negras corresponden a Cu y las blancas a S. La primera geometría es la más estable. Se muestra la diferencia energética respecto a ésta y el GAP.

## 2/3/SDD/B3PW91

El segundo experimento computacional corresponde al  $(\text{CuS})_2$  de multiplicidad 3 estudiado con la base SDD y el funcional B3PW91. Dicho sistema consta de 90 electrones en total: 20 internos y 70 externos. En lo últimos se emplean 114 funciones base, generando 228 OM en total:



En la Figura 3.1 se observa que de los 5 confórmeros encontrados sólo 3 tienen un GAP entre 1.3 y 3.0 eV. En la Figura 3.4 se muestra la forma de los 4 confórmeros más estables.

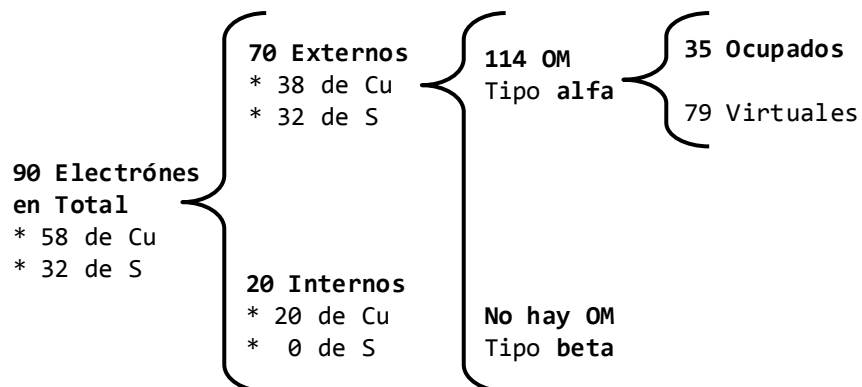


**Figura 3.4 Confórmeros en 2/3/SDD/B3PW91**

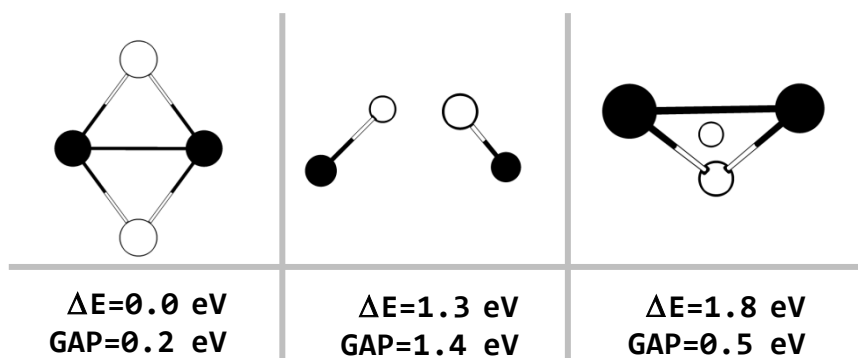
Las esferas negras corresponden a Cu y las blancas a S. La primera geometría es la más estable. Se muestra la diferencia energética respecto a ésta y el GAP.

## 2/1/SDD/PBE

El tercer experimento computacional corresponde al  $(\text{CuS})_2$  de multiplicidad 1 estudiado con la base SDD y el potencial PBE. Consta de 90 electrones: 20 internos y 70 externos. Se emplean 114 funciones base, generando 114 OM, pues la multiplicidad es 1:



En la Figura 3.1 se observa que de los 3 confórmeros encontrados sólo 1 tiene un GAP entre 1.3 y 3.0 eV. En la Figura 3.5 se muestra su estructura.

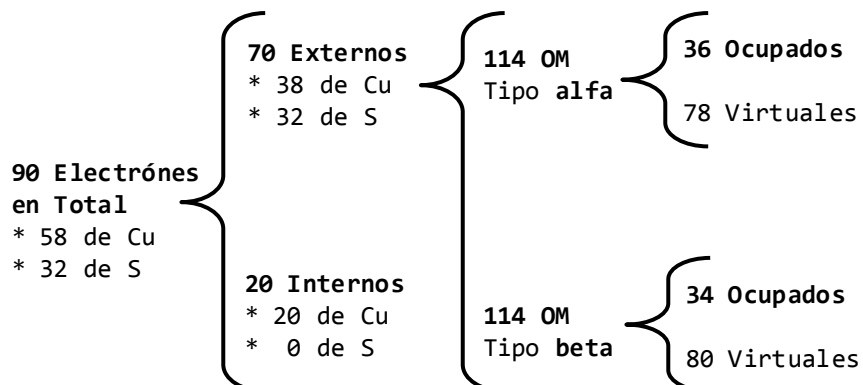


**Figura 3.5 Confórmeros en 2/1/SDD/PBE**

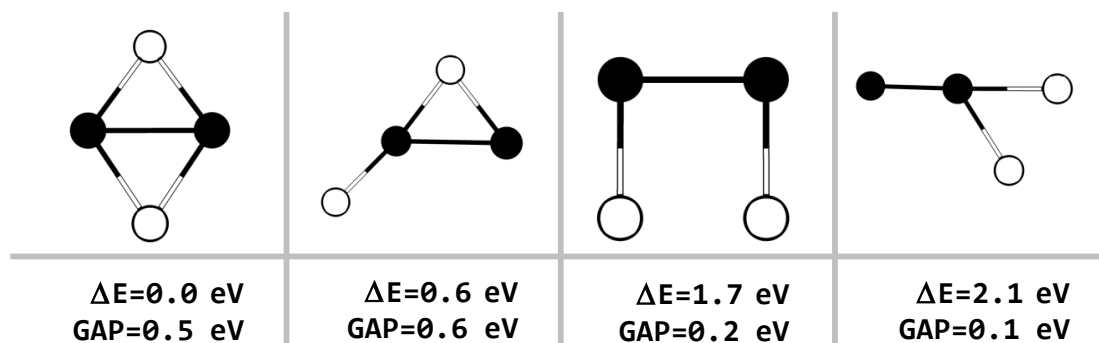
Las esferas negras corresponden a Cu y las blancas a S. La primera geometría es la más estable. Se muestra la diferencia energética respecto a ésta y el GAP.

## 2/3/SDD/PBE

El cuarto experimento computacional corresponde al  $(\text{CuS})_2$  de multiplicidad 3 estudiado con la base SDD y el potencial PBE. Consta de 90 electrones: 20 internos y 70 externos; 114 funciones base sirven para modelar a éstos últimos generando 228 OM en total:



En la Figura 3.1 se observa que de los 8 confórmeros encontrados ninguno tiene un GAP entre 1.3 y 3.0 eV. En la Figura 3.6 se muestra la forma de sólo los 4 confórmeros más estables.

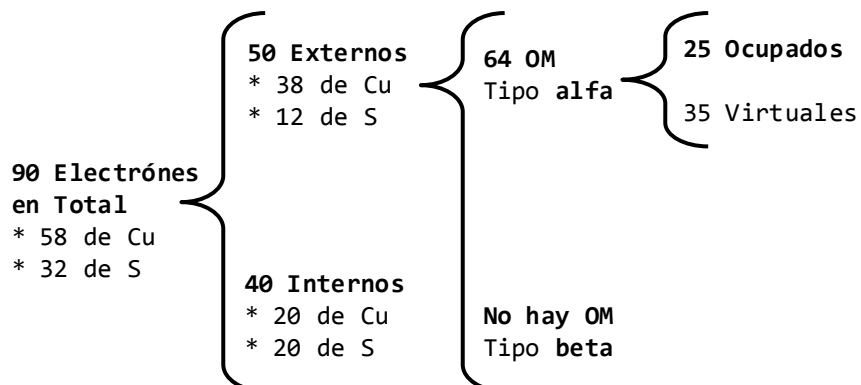


**Figura 3.6 Confórmeros en 2/3/SDD/PBE**

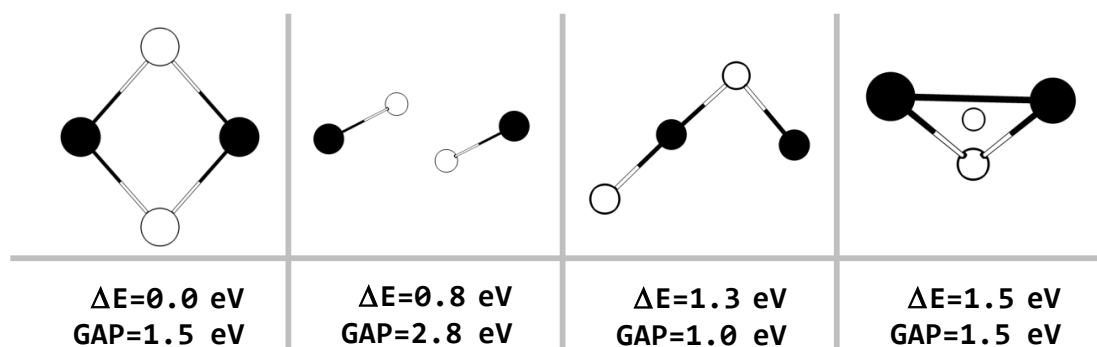
Las esferas negras corresponden a Cu y las blancas a S. La primera geometría es la más estable. Se muestra la diferencia energética respecto a ésta y el GAP.

## 2/1/LANL2DZ/B3PW91

Este experimento corresponde al  $(\text{CuS})_2$  de multiplicidad 1 estudiado con la base LANL2DZ y el funcional B3PW91. Consta de 90 electrones en total: 40 internos y 50 externos. 60 funciones base sirven para modelar a éstos últimos generando 60 orbitales moleculares en total:



En la Figura 3.1 se observa que de los 4 confórmeros encontrados sólo 3 tienen un GAP entre 1.3 y 3.0 eV; la geometría se muestran en la Figura 3.6.

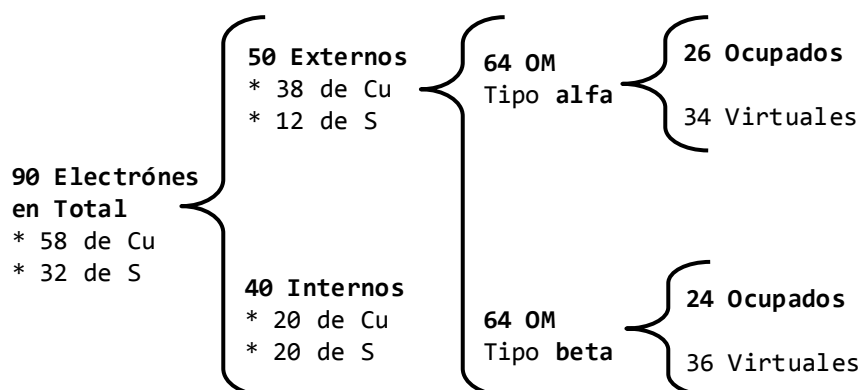


**Figura 3.7 Confórmeros en 2/1/LANL2DZ/B3PW91**

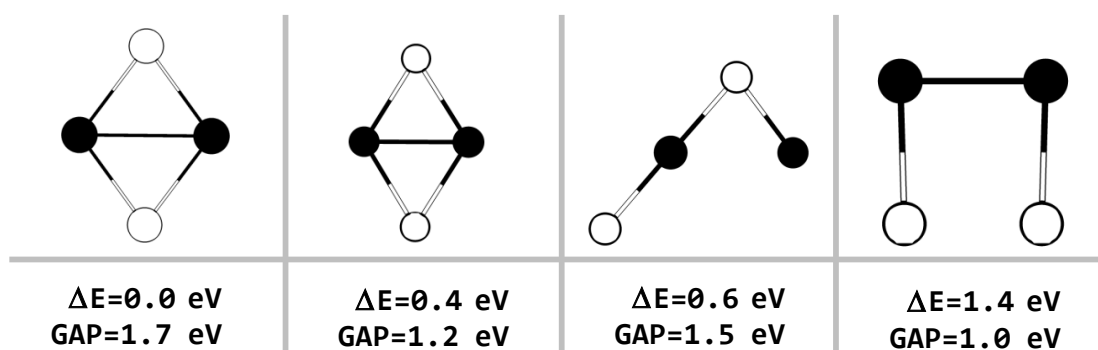
Las esferas negras corresponden a Cu y las blancas a S. La primera geometría es la más estable. Se muestra la diferencia energética respecto a ésta y el GAP.

## 2/3/LANL2DZ/B3PW91

Este experimento corresponde al  $(\text{CuS})_2$  de multiplicidad 3 estudiado con la base LANL2DZ y el funcional B3PW91. Consta de 90 electrones en total: 40 internos y 50 externos (38 del Cu y 12 del S). Se emplean 60 funciones base en éstos últimos. Se generan 120 orbitales moleculares:



En la Figura 3.1 se observa que de los 7 confórmeros encontrados sólo 3 tienen un GAP entre 1.3 y 3.0 eV; las geometrías de los 4 más estables se muestran en la Figura 3.8.

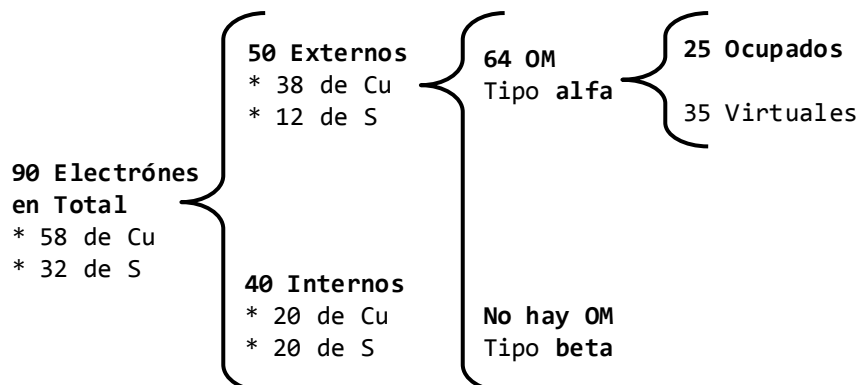


**Figura 3.8 Confórmeros en 2/3/LANL2DZ/B3PW91**

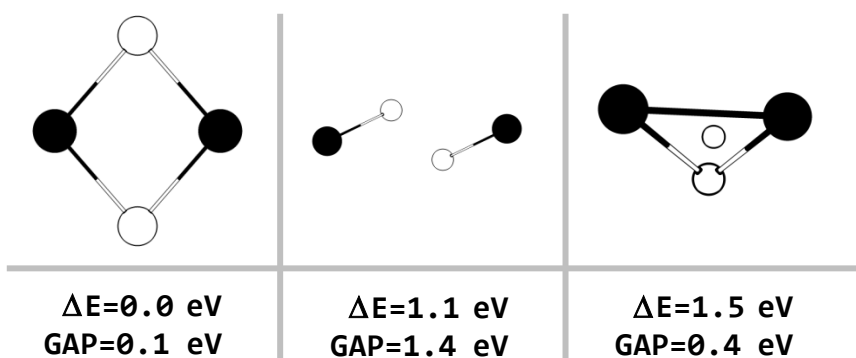
Las esferas negras corresponden a Cu y las blancas a S. La primera geometría es la más estable. Se muestra la diferencia energética respecto a ésta y el GAP.

## 2/1/LANL2DZ/PBE

Este experimento corresponde al  $(\text{CuS})_2$  de multiplicidad 1 estudiado con la base LANL2DZ y el funcional PBE. Consta de 90 electrones: 40 internos y 50 externos. Se emplean 60 funciones para éstos últimos generando un total de 60 orbitales moleculares:



En la Figura 3.1 se observa que de los 3 confórmeros encontrados sólo 1 tiene un GAP entre 1.3 y 3.0 eV; en la Figura 3.9 se muestran sus geometrías.



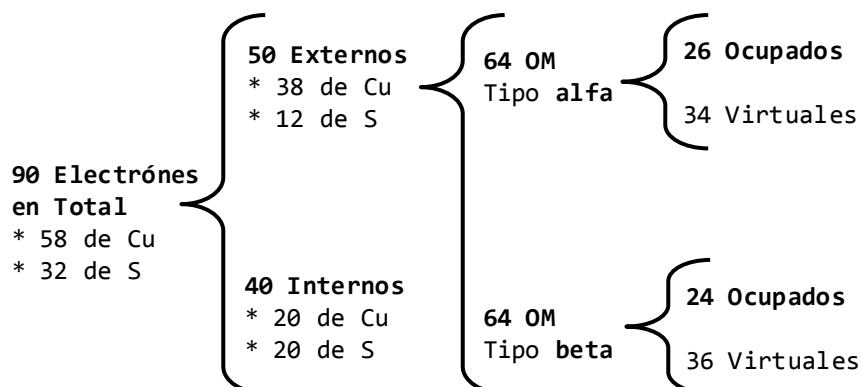
**Figura 3.9 Confórmeros en 2/1/LANL2DZ/PBE**

Las esferas negras corresponden a Cu y las blancas a S. La primera geometría es la más estable. Se muestra la diferencia energética respecto a ésta y el GAP.

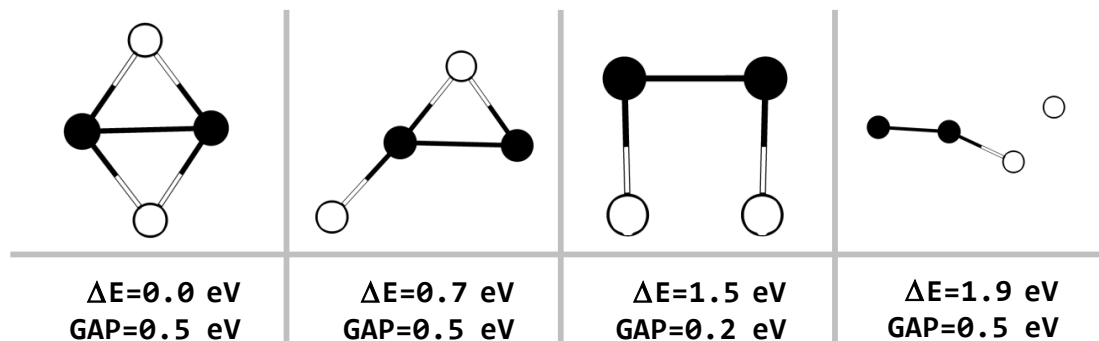


## 2/3/LANL2DZ/PBE

Este experimento corresponde al  $(\text{CuS})_2$  de multiplicidad 3 estudiado con la base LANL2DZ y el funcional PBE. Consta de 90 electrones: 40 internos y 50 externos; se emplean 60 funciones base para a éstos últimos. Se generan 120 orbitales moleculares en total:



En la Figura 3.1 se observa que de los 8 conformeros encontrados ninguno tiene un GAP entre 1.3 y 3.0 eV; en la Figura 3.10 se muestra la geometría de los 4 más estables.

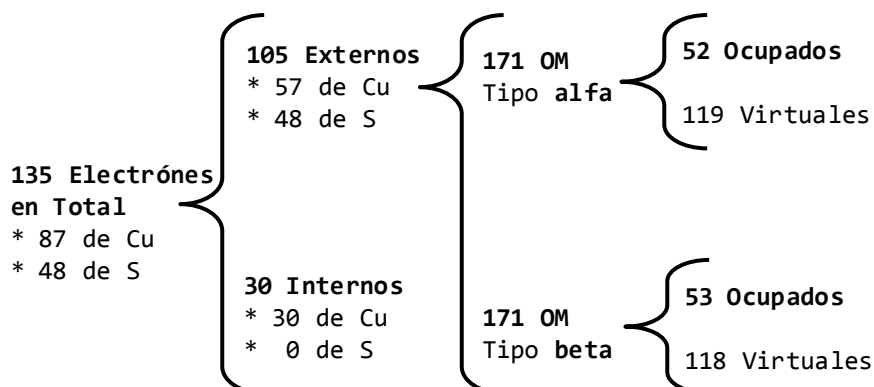


**Figura 3.9** Confórmeros en 2/3/LANL2DZ/PBE

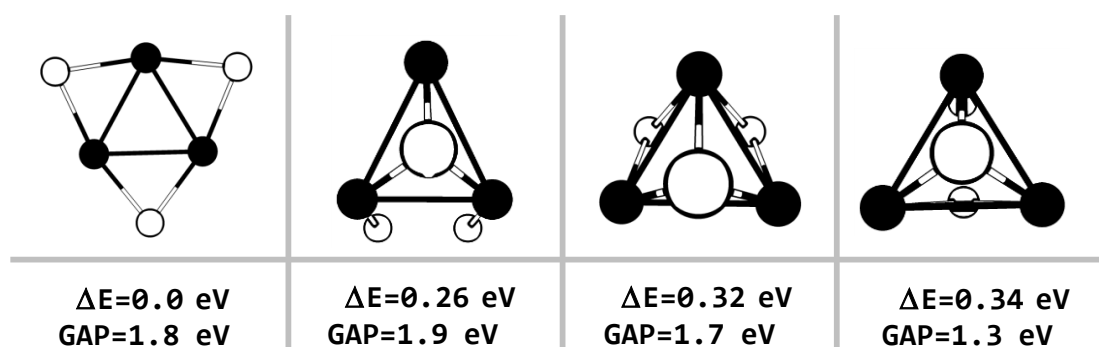
Las esferas negras corresponden a Cu y las blancas a S. La primera geometría es la más estable. Se muestra la diferencia energética respecto a ésta y el GAP.

### 3/2/SDD/B3PW91

El primer experimento computacional para el sistema  $(\text{CuS})_3$  es el de multiplicidad 2 estudiado con la base SDD y el potencial B3PW91. Dicho sistema consta de 135 electrones de los cuales 30 son internos y 105 externos. Se emplean 171 funciones base para los externos generando 342 orbitales moleculares:



En la Figura 3.11 se observa que los 9 conformeros encontrados tienen un GAP entre 1.3 y 3.0 eV y que, por lo tanto, podrían ser objeto de estudio como posibles fotocatalizadores activos en la región visible. En la Figura 3.13 se muestran las cuatro estructuras más estables.

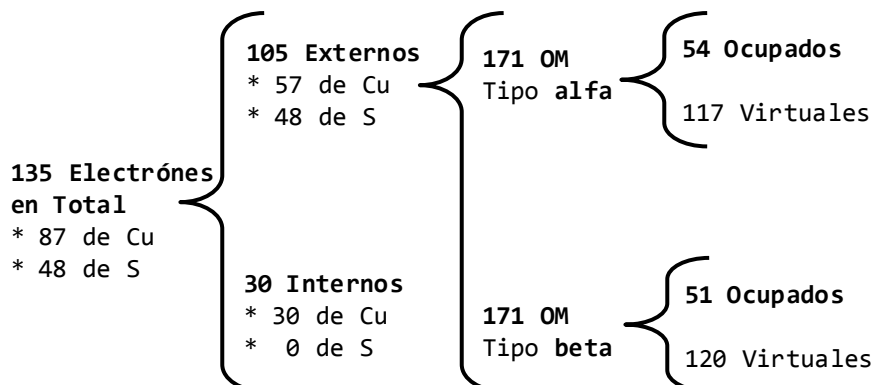


**Figura 3.13 Conformeros en 3/2/SDD/B3PW91**

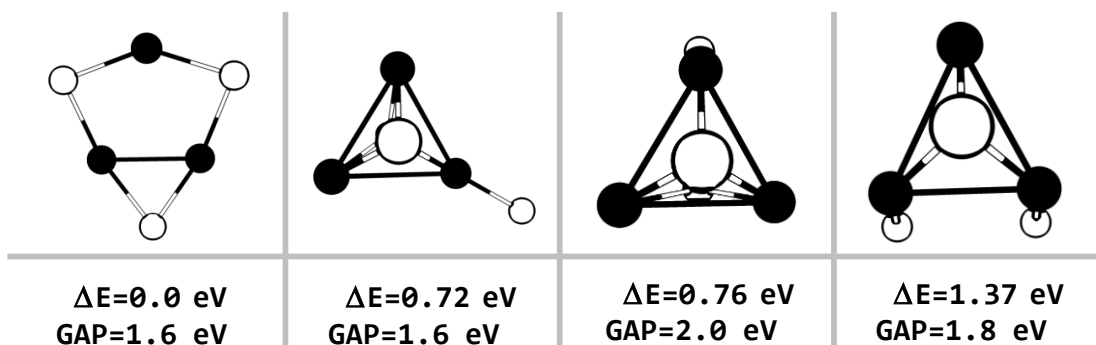
Las esferas negras corresponden a Cu y las blancas a S. La primera geometría es la más estable. Se muestra la diferencia energética respecto a ésta y el GAP.

### 3/4/SDD/B3PW91

El segundo experimento computacional para al sistema  $(\text{CuS})_3$  es el de multiplicidad 4 estudiado con la base SDD y el funcional B3PW91. Dicho sistema consta de 135 electrones en total (87 del Cu y 48 del S) de los cuales 30 son internos y 105 externos. Se emplean 171 funciones base generando 342 orbitales moleculares:



En la Figura 3.11 se observa que de los 13 confórmeros encontrados sólo 5 tienen un GAP entre 1.3 y 3.0 eV. En la Figura 3.14 se muestra la geometría de los 4 más estables.

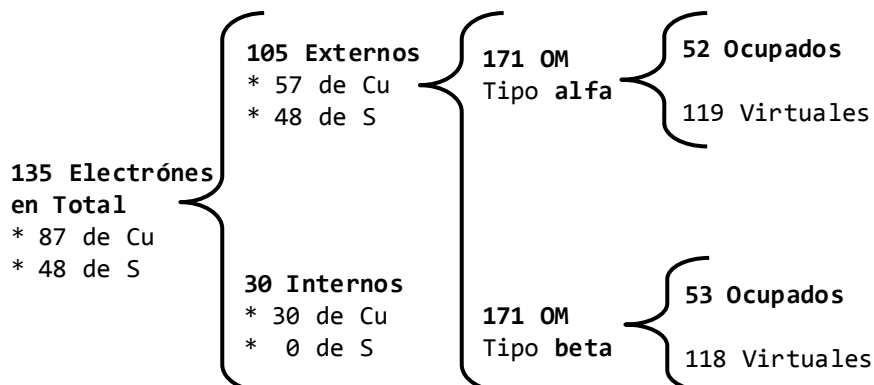


**Figura 3.14 Confórmeros en 3/4/SDD/B3PW91**

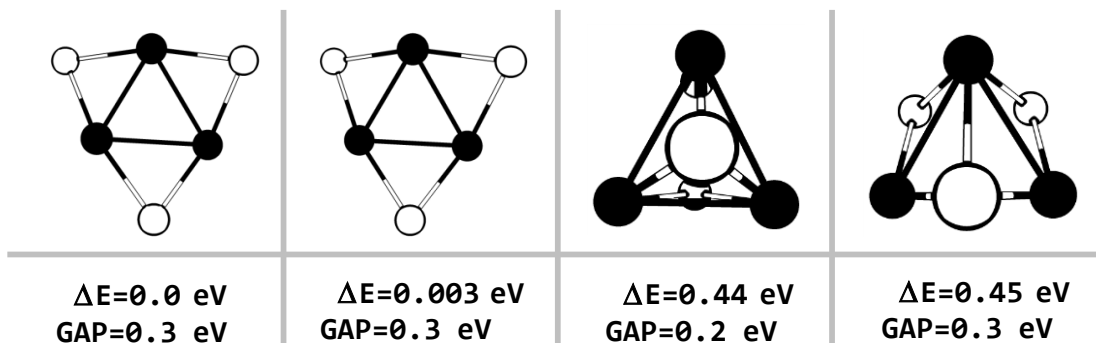
Las esferas negras corresponden a Cu y las blancas a S. La primera geometría es la más estable. Se muestra la diferencia energética respecto a ésta y el GAP.

### 3/2/SDD/PBE

Este experimento corresponde al  $(\text{CuS})_3$  de multiplicidad 2 estudiado con la base SDD y el potencial PBE. Consta de 135 electrones en total de los cuales 30 son internos y 105 externos. Se emplean 171 funciones base generando 342 orbitales moleculares:



En la Figura 3.11 se observa que ninguno de los 9 confórmeros encontrados tienen un GAP entre 1.3 y 3.0 eV. En la Figura 3.15 se muestran las cuatro estructuras más estables.

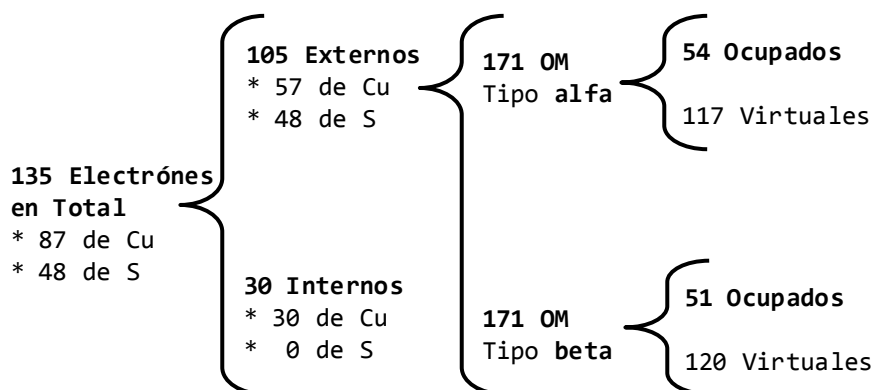


**Figura 3.15 Confórmeros en 3/2/SDD/PBE**

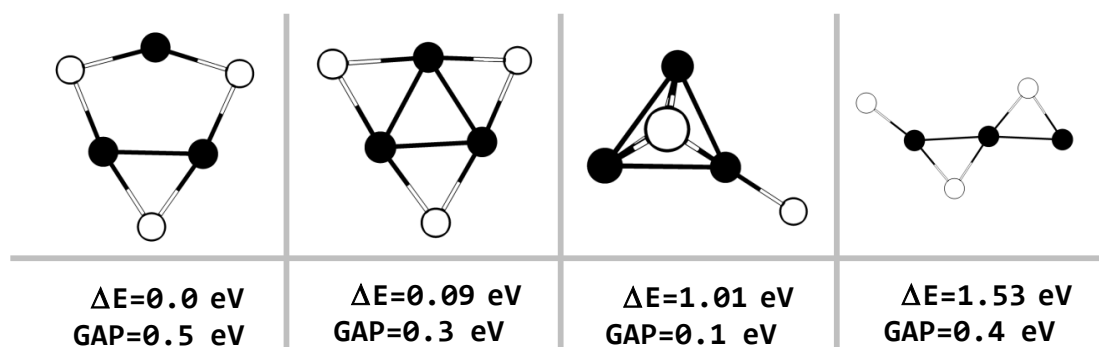
Las esferas negras corresponden a Cu y las blancas a S. La primera geometría es la más estable. Se muestra la diferencia energética respecto a ésta y el GAP.

### 3/4/SDD/PBE

Este experimento correspondo a  $(\text{CuS})_3$  de multiplicidad 4 estudiado con la base SDD y el funcional PBE. Consta de 135 electrones en total de los cuales 30 son internos y 105 externos. Con 171 funciones se generan 342 orbitales moleculares.



En la Figura 3.11 se observa que ninguno de los 13 confórmeros encontrados tienen un GAP entre 1.3 y 3.0 eV. En la Figura 3.16 se muestran las cuatro estructuras más estables.

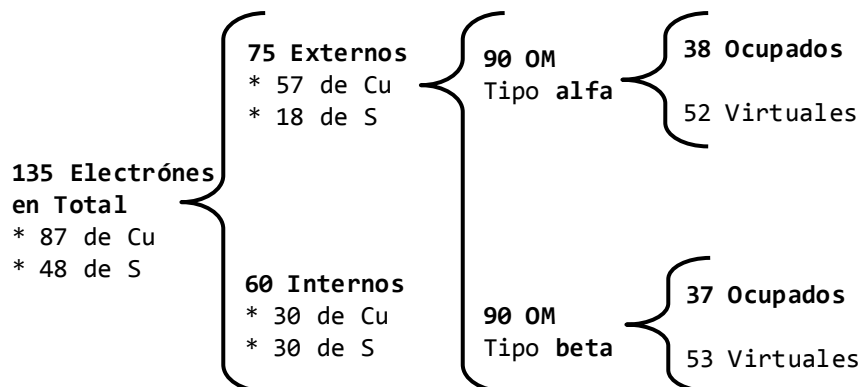


**Figura 3.16 Confórmeros en 3/4/SDD/PBE**

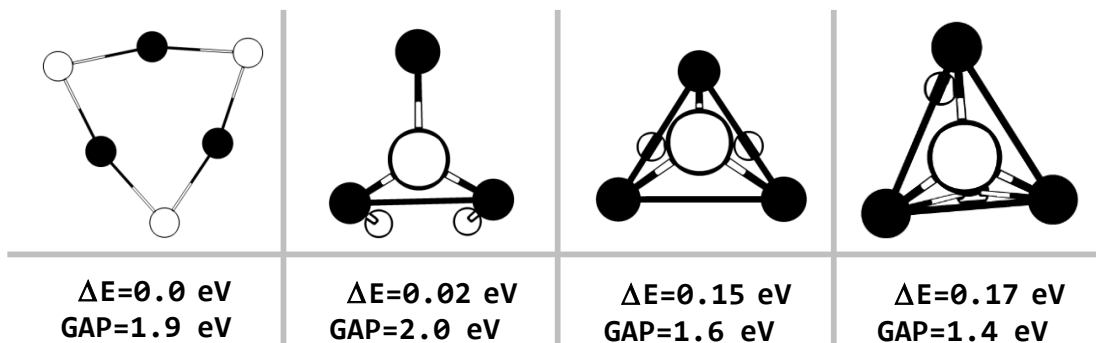
Las esferas negras corresponden a Cu y las blancas a S. La primera geometría es la más estable. Se muestra la diferencia energética respecto a ésta y el GAP.

### 3/2/LANL2DZ/B3PW91

Este experimento computacional corresponde al  $(\text{CuS})_3$  de multiplicidad 2 estudiado con la base LANL2DZ y el funcional B3PW91. Consta de 135 electrones de los cuales 60 son internos y 75 externos. Se emplean 90 funciones base para generar 180 orbitales moleculares:



En la Figura 3.11 se observa que de los 8 conformeros encontrados 7 tienen un GAP entre 1.3 y 3.0 eV. En la Figura 3.17 se muestra la estructura de los 4 conformeros más estables.

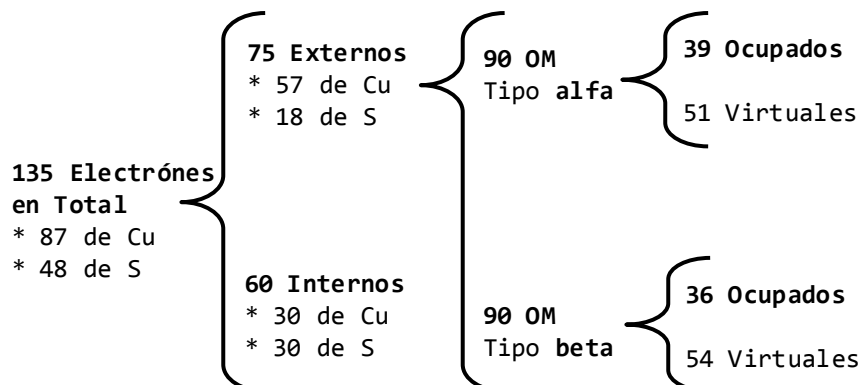


**Figura 3.17** Conformeros en 3/2/LANL2Z/B3PW91

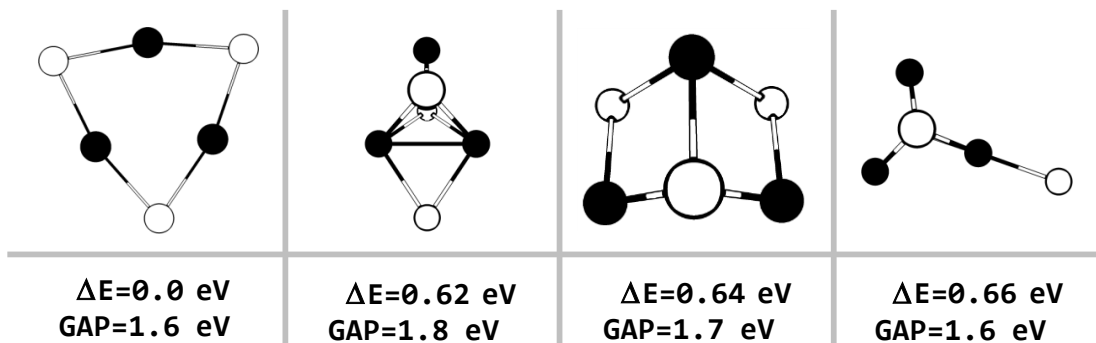
Las esferas negras corresponden a Cu y las blancas a S. La primera geometría es la más estable. Se muestra la diferencia energética respecto a ésta y el GAP.

### 3/4/LANL2DZ/B3PW91

Este experimento computacional corresponde al  $(\text{CuS})_3$  de multiplicidad 4 estudiado con la base LANL2DZ y el funcional B3PW91. Consta de 135 electrones en total de los cuales 60 son internos y 75 son externos. Mediante 90 funciones base se generan 180 orbitales moleculares:



En la Figura 3.11 se observa que de los 13 confórmeros encontrados sólo 5 tienen un GAP entre 1.3 y 3.0 eV. En la Figura 3.18 se muestra la geometría de los 4 más estables.

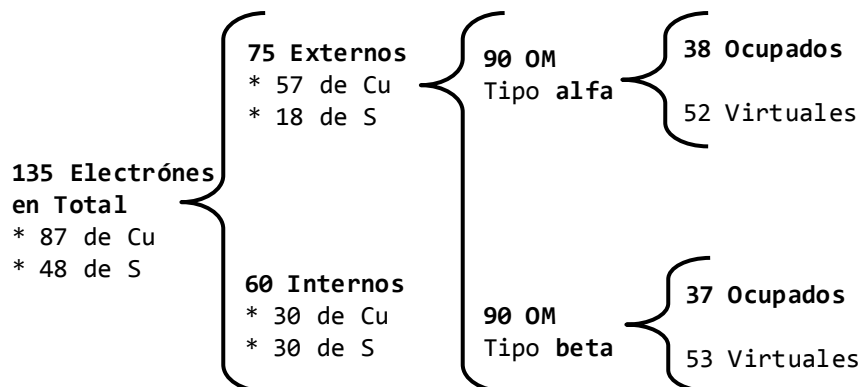


**Figura 3.18 Confórmeros en 3/4/LANL2Z/B3PW91**

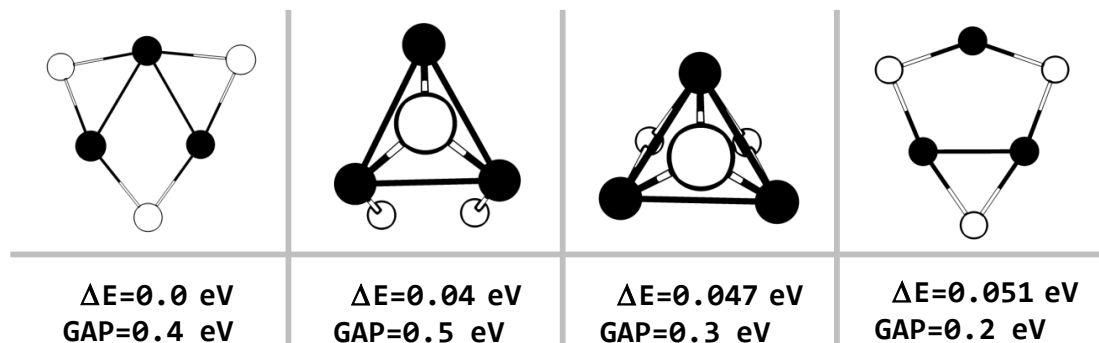
Las esferas negras corresponden a Cu y las blancas a S. La primera geometría es la más estable. Se muestra la diferencia energética respecto a ésta y el GAP.

### 3/2/LANL2DZ/PBE

Este experimento computacional corresponde  $(\text{CuS})_3$  de multiplicidad 2 estudiado con la base LANL2DZ y el funcional PBE. Consta de 135 electrones en total de los cuales 60 son internos y 75 son externos. Mediante 90 funciones base se generan 180 orbitales moleculares:



En la Figura 3.11 se observa que de ninguno de los 10 conformeros encontrados tienen un GAP entre 1.3 y 3.0 eV. En la Figura 3.19 se muestra la geometría de los 4 más estables.



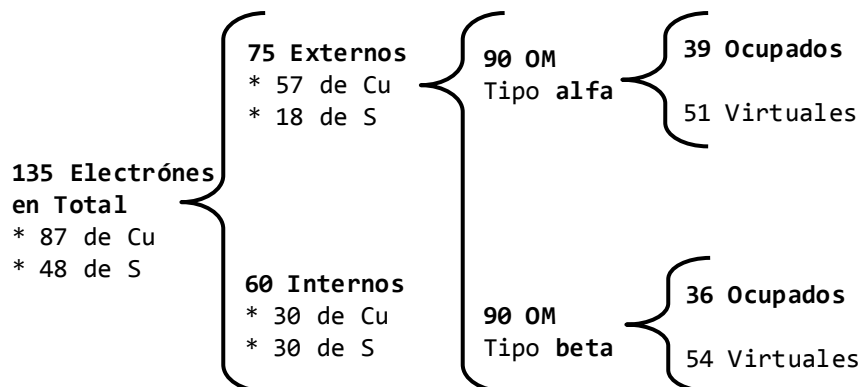
**Figura 3.19** Conformeros en 3/2/LANL2Z/PBE

Las esferas negras corresponden a Cu y las blancas a S. La primera geometría es la más estable. Se muestra la diferencia energética respecto a ésta y el GAP.

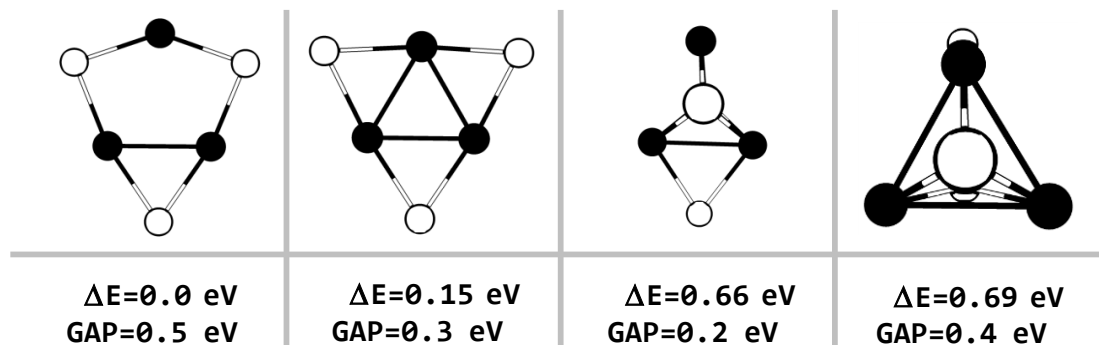


### 3/4/LANL2DZ/PBE

Este experimento computacional corresponde al  $(\text{CuS})_3$  de multiplicidad 2 estudiado con la base LANL2DZ y el funcional PBE. Consta de 135 electrones de los cuales 60 son internos y 75 son externos. Mediante 90 funciones base se generan 180 orbitales moleculares:



En la Figura 3.11 se observa que de ninguno de los 10 conformeros encontrados tienen un GAP entre 1.3 y 3.0 eV. En la Figura 3.20 se muestra la geometría de los 4 más estables.

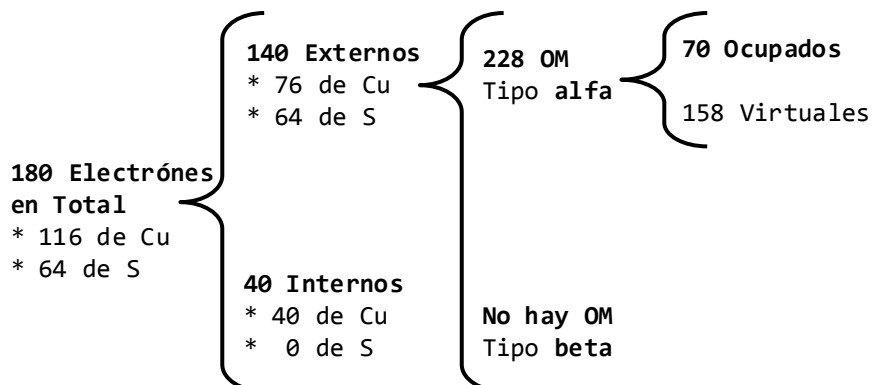


**Figura 3.20** Conformeros en 3/4/LANL2Z/PBE

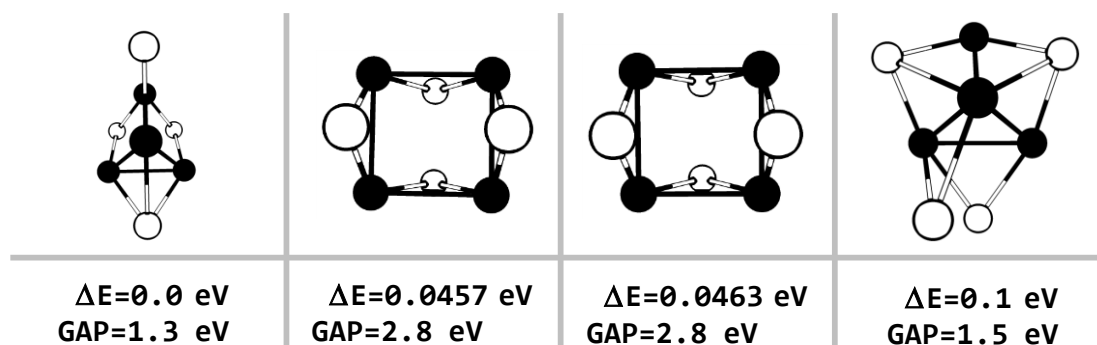
Las esferas negras corresponden a Cu y las blancas a S. La primera geometría es la más estable. Se muestra la diferencia energética respecto a ésta y el GAP.

## 4/1/SDD/B3PW91

El primer experimento computacional para el sistema  $(\text{CuS})_4$  es el de multiplicidad 1 estudiado con la base SDD y el funcional B3PW91. El sistema consta de 180 electrones en total de los cuales 40 son internos y 140 son externos. Mediante 228 funciones base se generan 228 orbitales moleculares:



En la Figura 3.21 se observa que de los 34 confórmeros encontrados 30 tienen un GAP entre 1.3 y 3.0 eV y que, por lo tanto, podrían ser objeto de estudio como posibles fotocatalizadores activos en la región visible. En la Figura 3.23 se muestran las cuatro estructuras más estables.

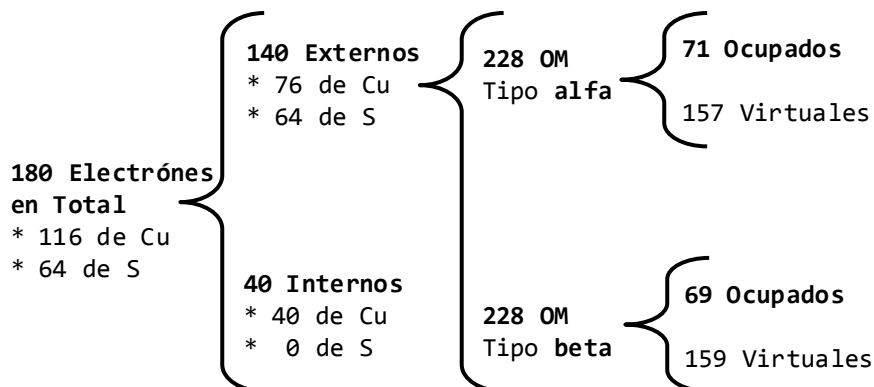


**Figura 3.23 Confórmeros en 4/1/SSD/B3PW91**

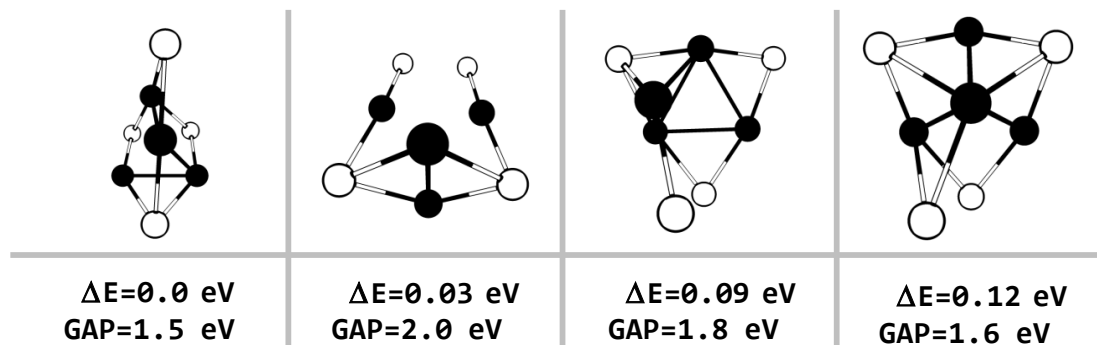
Las esferas negras corresponden a Cu y las blancas a S. La primera geometría es la más estable. Se muestra la diferencia energética respecto a ésta y el GAP.

## 4/3/SDD/B3PW91

Este experimento corresponde a  $(\text{CuS})_4$  con multiplicidad 3 estudiado con la base SDD y el funcional B3PW91. Consta de 180 electrones en total de los cuales 40 son internos y 140 son externos. Se utilizan 228 funciones base para generar 456 orbitales moleculares:



En la Figura 3.21 se observa que de los 17 conformeros encontrados cerca de la mitad tienen un GAP entre 1.3 y 3.0 eV. En la Figura 3.24 se muestra la geometría de los 4 más estables.

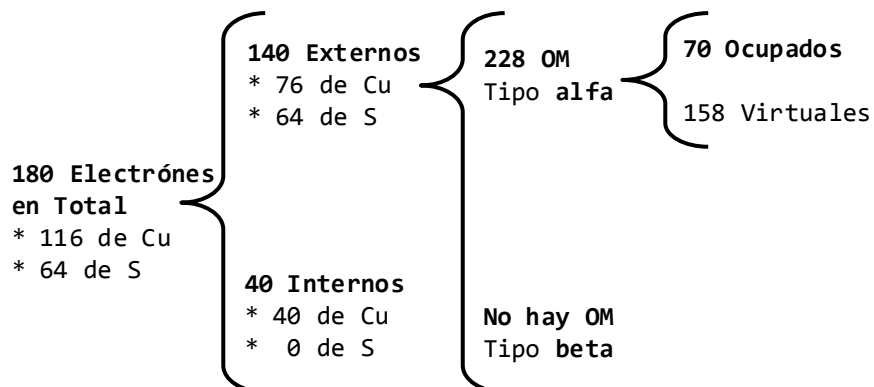


**Figura 3.24 Conformeros en 4/3/SDD/B3PW91**

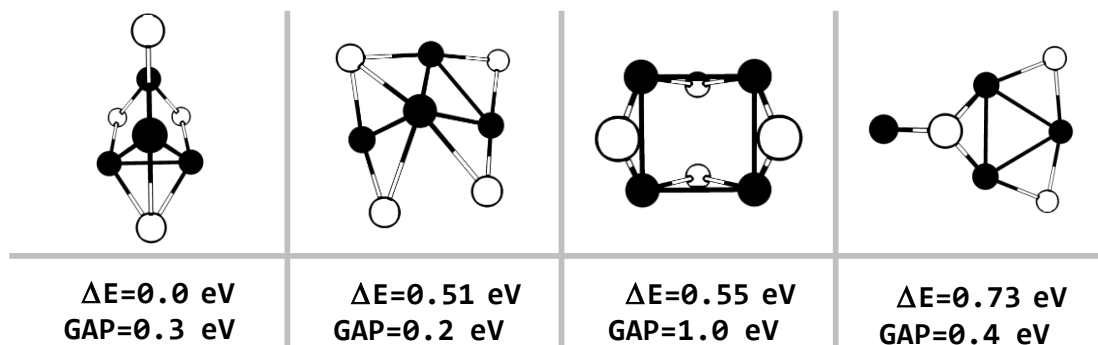
Las esferas negras corresponden a Cu y las blancas a S. La primera geometría es la más estable. Se muestra la diferencia energética respecto a ésta y el GAP.

## 4/1/SDD/PBE

Este experimento corresponde a  $(\text{CuS})_4$  de multiplicidad 1 estudiado con la base SDD y el funcional PBE. Consta de 180 electrones en total de los cuales 40 son internos y 140 son externos, mediante 228 funciones base se generan 228 orbitales moleculares:



En la Figura 3.21 se observa que ninguno de los 16 confórmeros encontrados tienen un GAP entre 1.3 y 3.0 eV. En la Figura 3.25 se muestran las cuatro estructuras más estables.

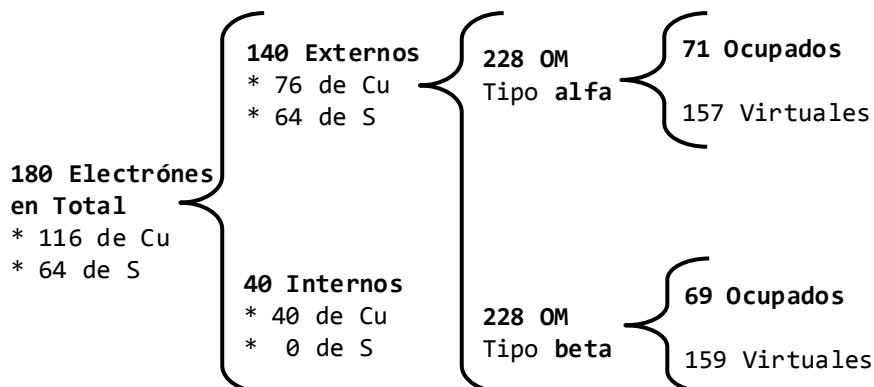


**Figura 3.25 Confórmeros en 4/1/SSD/PBE**

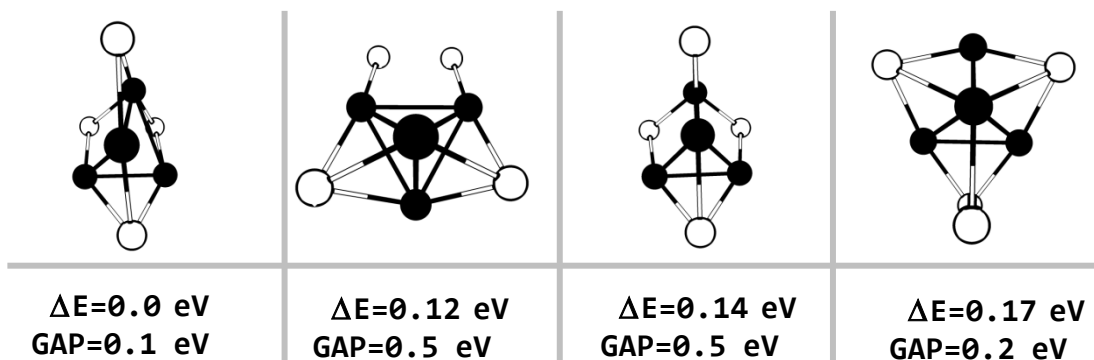
Las esferas negras corresponden a Cu y las blancas a S. La primera geometría es la más estable. Se muestra la diferencia energética respecto a ésta y el GAP.

## 4/3/SDD/PBE

Este experimento corresponde al  $(\text{CuS})_4$  de multiplicidad 3 estudiado con la base SDD y el funcional PBE. Consta de 180 electrones en total de los cuales 40 son internos y 140 son externos. Mediante 228 funciones base se generan 456 orbitales moleculares:



En la Figura 3.21 se observa que ninguno de los 21 confórmeros encontrados tienen un GAP entre 1.3 y 3.0 eV. En la Figura 3.26 se muestran las cuatro estructuras más estables.

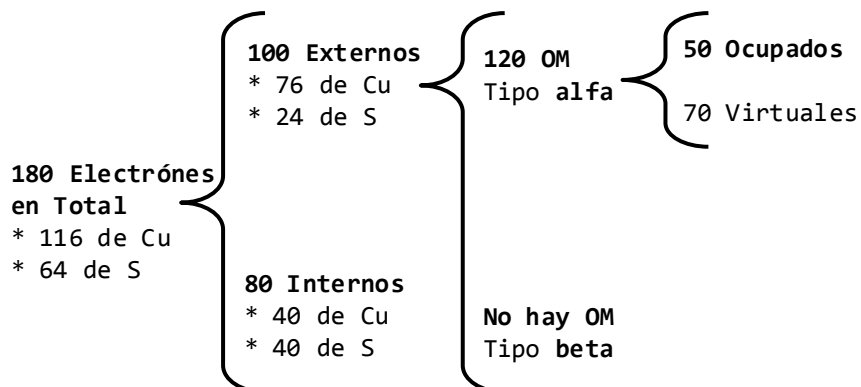


**Figura 3.26 Confórmeros en 4/3/SSD/PBE**

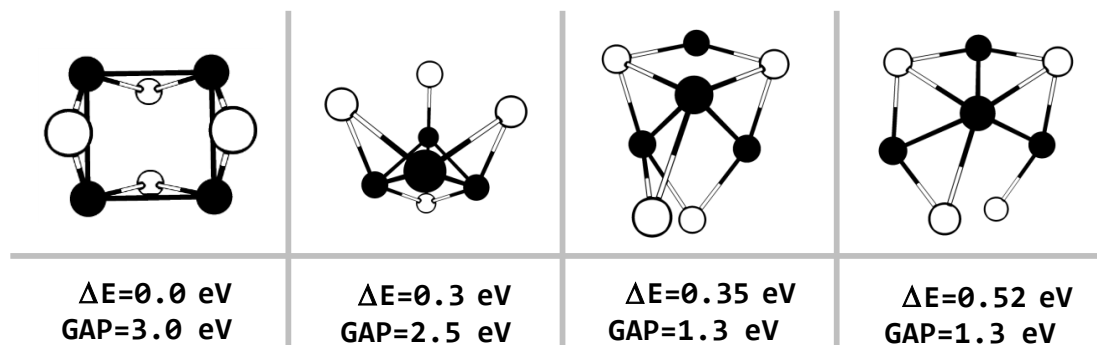
Las esferas negras corresponden a Cu y las blancas a S. La primera geometría es la más estable. Se muestra la diferencia energética respecto a ésta y el GAP.

## 4/1/LANL2DZ/B3PW91

Este experimento computacional corresponde al  $(\text{CuS})_4$  de multiplicidad 1 estudiado con la base LANL2DZ y el funcional B3PW91. Consta de 180 electrones en total de los cuales 80 son internos y 100 son externos. Mediante 120 funciones base se generan 120 orbitales moleculares:



En la Figura 3.21 se observa que de los 21 conformeros encontrados la mayoría tienen un GAP entre 1.3 y 3.0 eV. En la Figura 3.27 se muestra la geometría de los 4 conformeros más estables.

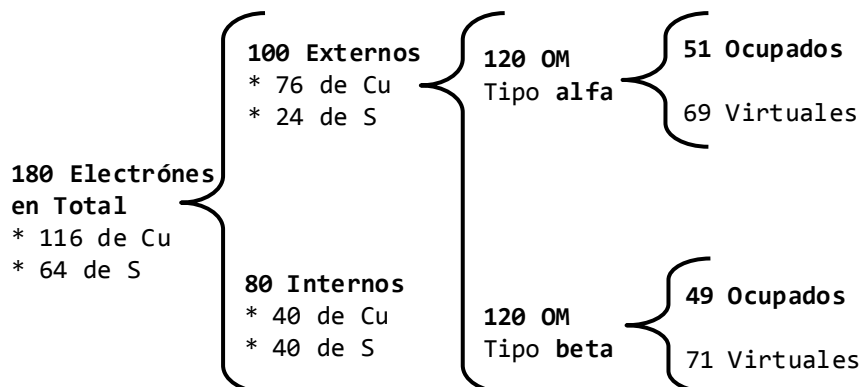


**Figura 3.27 Conformeros en 4/1/LANL2DZ/B3PW91**

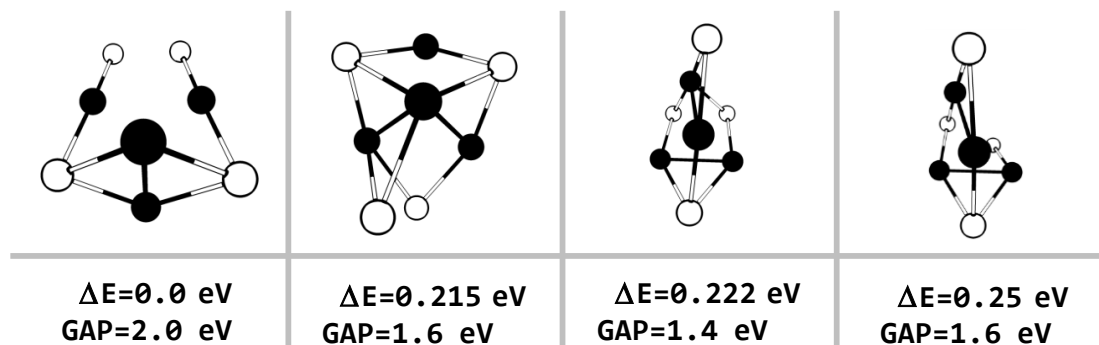
Las esferas negras corresponden a Cu y las blancas a S. La primera geometría es la más estable. Se muestra la diferencia energética respecto a ésta y el GAP.

### 4/3/LANL2DZ/B3PW91

Este experimento corresponde al  $(\text{CuS})_4$  de multiplicidad 3 estudiado con la base LANL2DZ y el funcional B3PW91. Consta de 180 electrones de los cuales 80 son internos y 100 son externos. Mediante 120 funciones base se generan 240 orbitales moleculares:



En la Figura 3.21 se observa que de los 24 conformeros encontrados cerca de la mitad tienen un GAP entre 1.3 y 3.0 eV. En la Figura 3.28 se muestra la estructura de los 4 conformeros más estables.

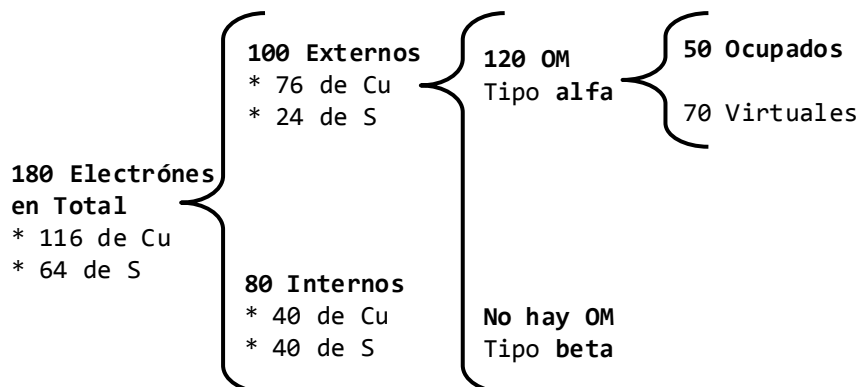


**Figura 3.28 Conformeros en 4/3/LANL2DZ/B3PW91**

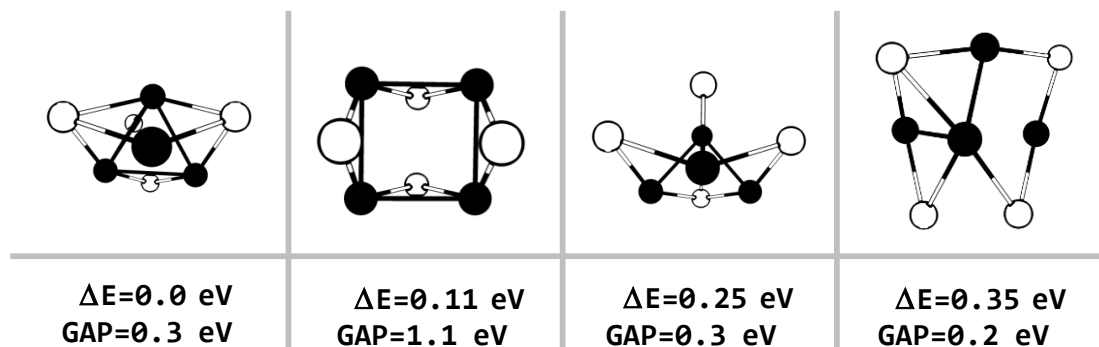
Las esferas negras corresponden a Cu y las blancas a S. La primera geometría es la más estable. Se muestra la diferencia energética respecto a ésta y el GAP.

## 4/1/LANL2DZ/PBE

Este experimento corresponde al sistema  $(\text{CuS})_4$  de multiplicidad 1 estudiado con la base LANL2DZ y el funcional PBE. Consta de 180 electrones de los cuales 80 son internos y 100 son externos. Mediante 120 funciones base se generan 120 orbitales moleculares:



En la Figura 3.21 se observa que ninguno de los 26 confórmeros encontrados poseen un GAP entre 1.3 y 3.0 eV. En la Figura 3.29 se muestra la estructura de los 4 confórmeros más estables.



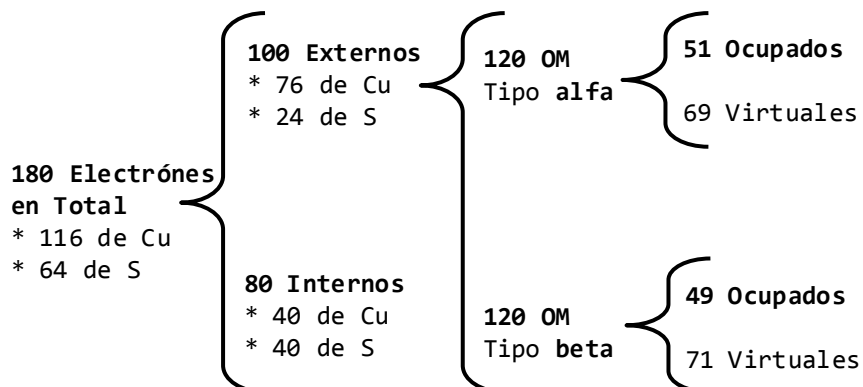
**Figura 3.29 Confórmeros en 4/1/LANL2DZ/PBE**

Las esferas negras corresponden a Cu y las blancas a S. La primera geometría es la más estable. Se muestra la diferencia energética respecto a ésta y el GAP.

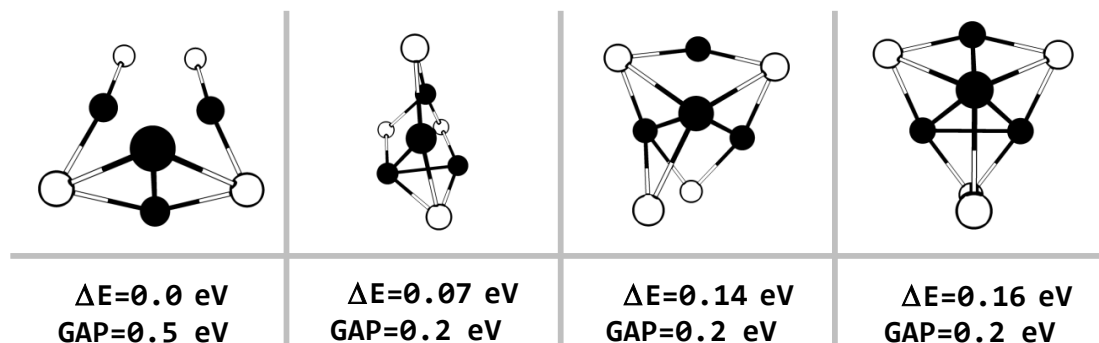


### 4/3/LANL2DZ/PBE

Este experimento corresponde al sistema  $(\text{CuS})_4$  de multiplicidad 3 estudiado con la base LANL2DZ y el funcional B3PW91. Consta de 180 electrones de los cuales 80 son internos y 100 son externos. Mediante 120 funciones base se generan 240 orbitales moleculares:



En la Figura 3.21 se observa que ninguno de los 17 confórmeros encontrados poseen un GAP entre 1.3 y 3.0 eV. En la Figura 3.30 se muestra la estructura de los 4 confórmeros más estables.

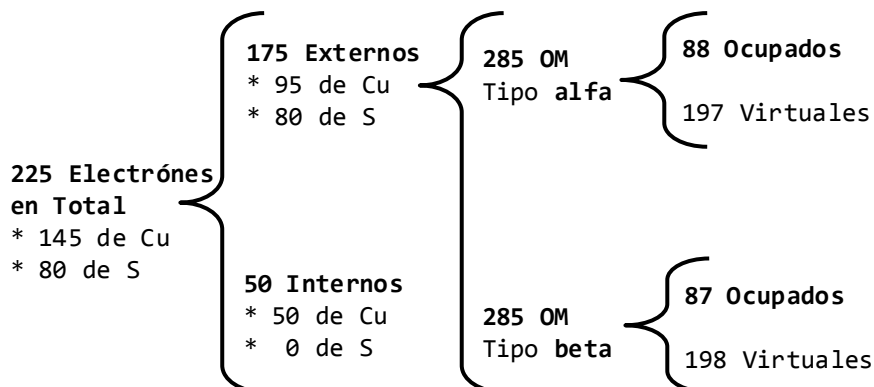


**Figura 3.30 Confórmeros en 4/3/LANL2DZ/PBE**

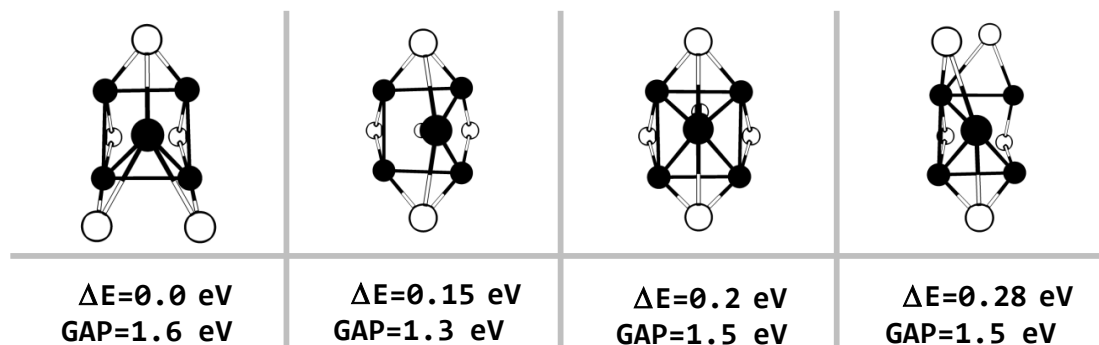
Las esferas negras corresponden a Cu y las blancas a S. La primera geometría es la más estable. Se muestra la diferencia energética respecto a ésta y el GAP.

## 5/2/SDD/B3PW91

El primer experimento computacional para el sistema  $(\text{CuS})_5$  es el de multiplicidad 2 estudiado con la base SDD y el funcional B3PW91. El sistema consta de 225 electrones en total de los cuales 50 son internos y 175 son externos. Mediante 285 funciones base se generan 570 orbitales moleculares:



En la Figura 3.31 se observa que de las 22 estructuras encontradas la mayoría posee un GAP entre 1.3 y 3.0 eV. En la Figura 3.33 se muestra la geometría de los 4 conformeros más estables.

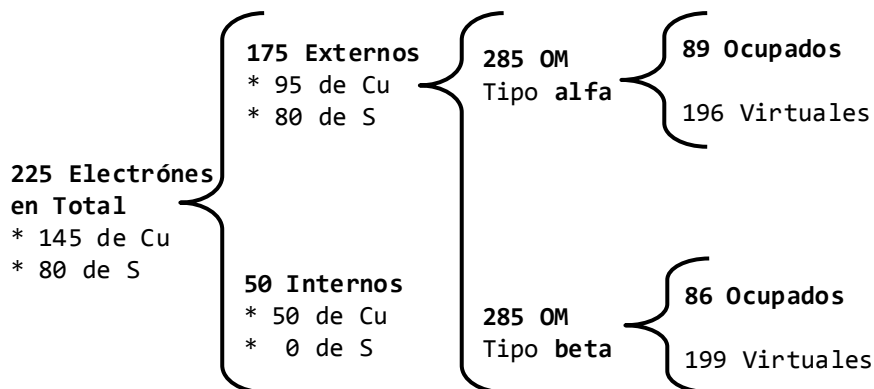


**Figura 3.33** Conformeros en 5/2/SDD/B3PW91

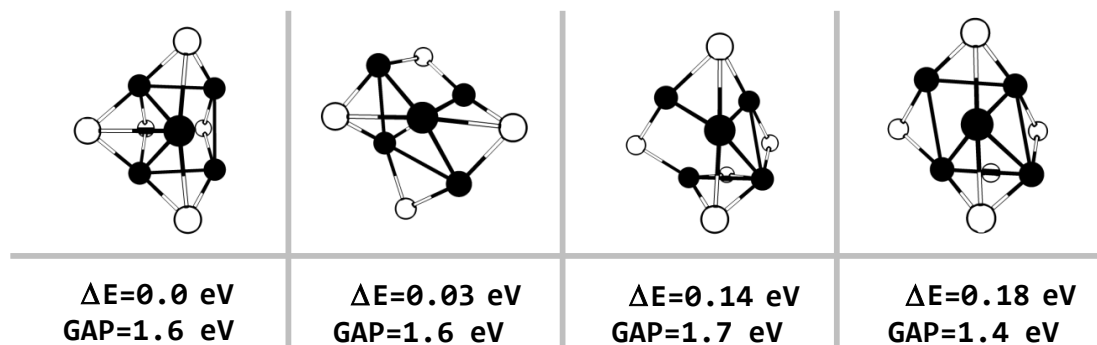
Las esferas negras corresponden a Cu y las blancas a S. La primera geometría es la más estable. Se muestra la diferencia energética respecto a ésta y el GAP.

## 5/4/SDD/B3PW91

El segundo experimento computacional para al sistema  $(\text{CuS})_5$  es el de multiplicidad 4 estudiado con la base SDD y el funcional B3PW91. El sistema consta de 225 electrones en total de los cuales 50 son internos y 175 son externos. Mediante 285 funciones base se generan 570 orbitales moleculares:



En la Figura 3.31 se observa que de las 44 estructuras encontradas cerca de la mitad posee un GAP entre 1.3 y 3.0 eV. En la Figura 3.34 se muestra la geometría de los 4 confórmeros más estables.

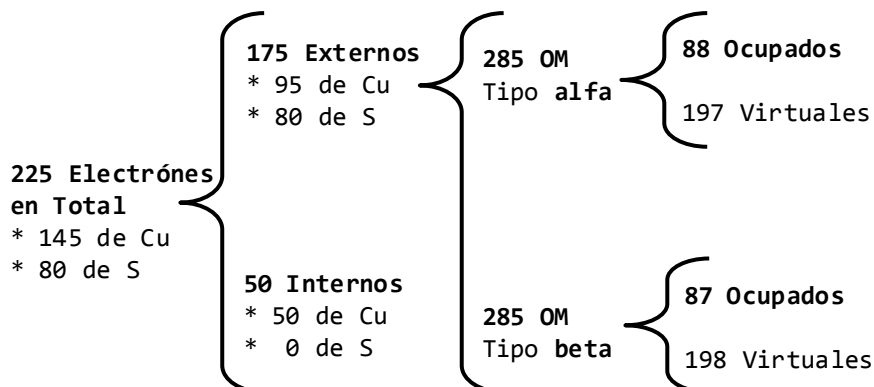


**Figura 3.34 Confórmeros en 5/4/SDD/B3PW91**

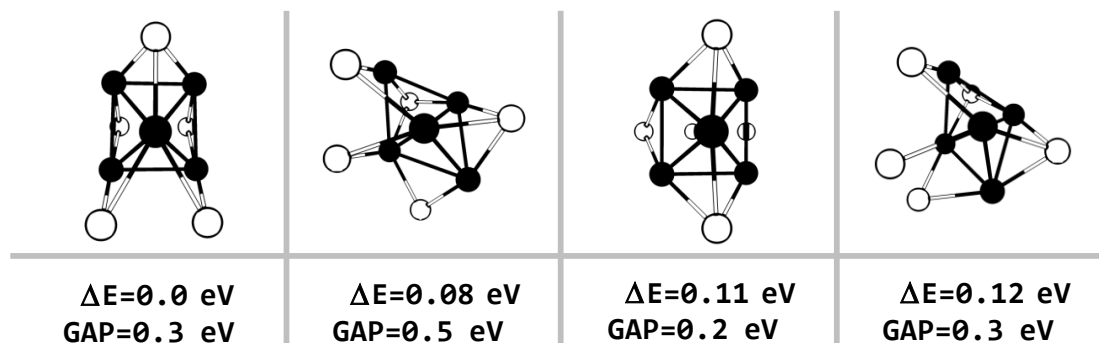
Las esferas negras corresponden a Cu y las blancas a S. La primera geometría es la más estable. Se muestra la diferencia energética respecto a ésta y el GAP.

## 5/2/SDD/PBE

El tercer experimento computacional para el sistema  $(\text{CuS})_5$  es el de multiplicidad 2 estudiado con la base SDD y el funcional PBE. El sistema consta de 225 electrones en total de los cuales 50 son internos y 175 son externos. Mediante 285 funciones base se generan 570 orbitales moleculares:



En la Figura 3.31 se observa que de las 26 estructuras encontradas ninguna posee un GAP entre 1.3 y 3.0 eV. En la Figura 3.35 se muestra la geometría de los 4 conformeros más estables.

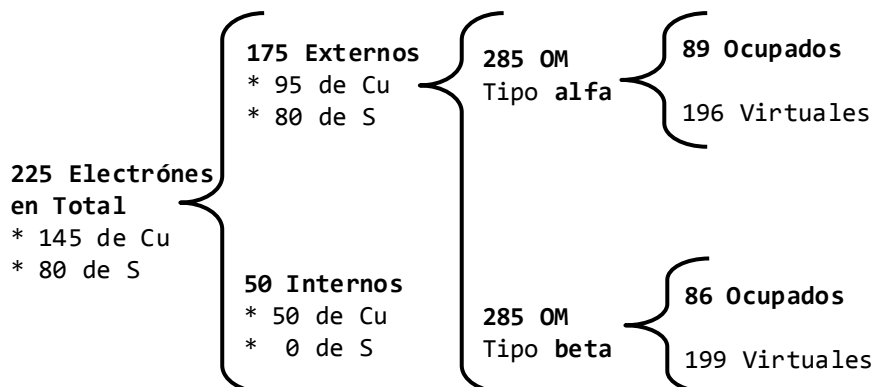


**Figura 3.35 Conformeros en 5/2/SDD/PBE**

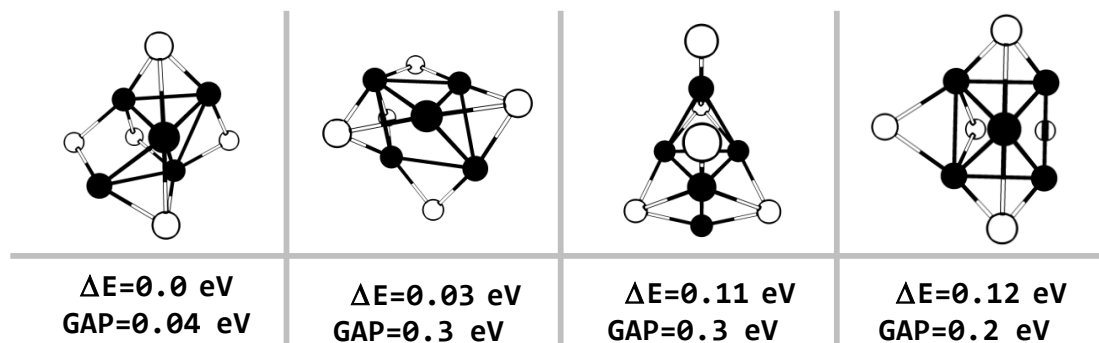
Las esferas negras corresponden a Cu y las blancas a S. La primera geometría es la más estable. Se muestra la diferencia energética respecto a ésta y el GAP.

## 5/4/SDD/PBE

El cuarto experimento computacional para el sistema  $(\text{CuS})_5$  es el de multiplicidad 4 estudiado con la base SDD y el funcional PBE. El sistema consta de 225 electrones en total de los cuales 50 son internos y 175 son externos. Mediante 285 funciones base se generan 570 orbitales moleculares:



En la Figura 3.31 se observa que de las 24 estructuras encontradas ninguna posee un GAP entre 1.3 y 3.0 eV. En la Figura 3.35 se muestra la geometría de los 4 conformeros más estables.

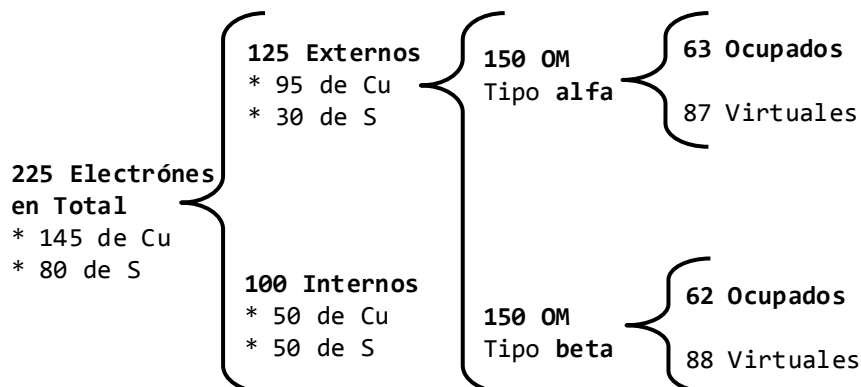


**Figura 3.36** Conformeros en 5/4/SDD/PBE

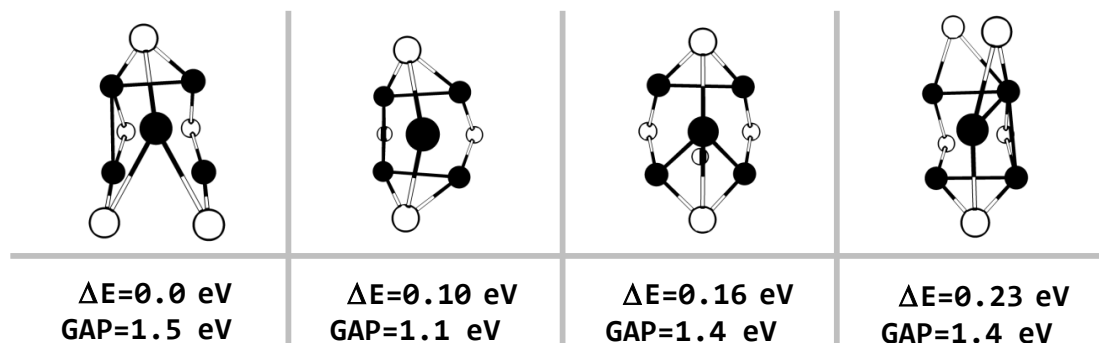
Las esferas negras corresponden a Cu y las blancas a S. La primera geometría es la más estable. Se muestra la diferencia energética respecto a ésta y el GAP.

## 5/2/LANL2DZ/B3PW91

Este experimento corresponde al sistema  $(\text{CuS})_5$  de multiplicidad 2 estudiado con la base LANL2DZ y el funcional B3PW91. El sistema consta de 225 electrones en total de los cuales 100 son internos y 125 son externos. Mediante 150 funciones base se generan 300 orbitales moleculares:



En la Figura 3.31 se observa que de las 25 estructuras encontradas la mayoría posee un GAP entre 1.3 y 3.0 eV. En la Figura 3.36 se muestra la geometría de los 4 confórmeros más estables.

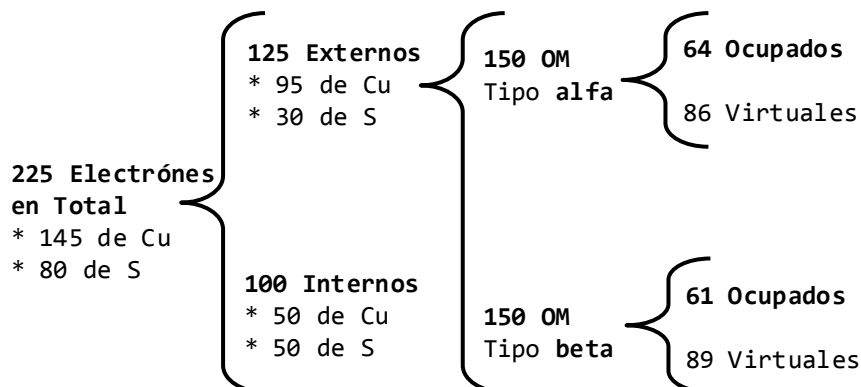


**Figura 3.37 Confórmeros en 5/2/LANL2DZ/B3PW91**

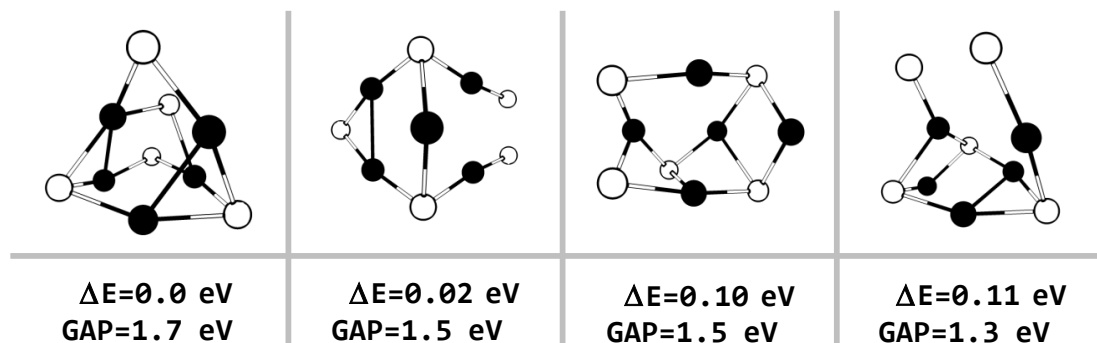
Las esferas negras corresponden a Cu y las blancas a S. La primera geometría es la más estable. Se muestra la diferencia energética respecto a ésta y el GAP.

## 5/4/LANL2DZ/B3PW91

Este experimento corresponde al sistema  $(\text{CuS})_5$  de multiplicidad 4 estudiado con la base LANL2DZ y el funcional B3PW91. El sistema consta de 225 electrones en total de los cuales 100 son internos y 125 son externos. Mediante 150 funciones base se generan 300 orbitales moleculares:



En la Figura 3.31 se observa que de las 34 estructuras encontradas cerca de la mitad posee un GAP entre 1.3 y 3.0 eV. En la Figura 3.38 se muestra la geometría de los 4 confórmeros más estables.

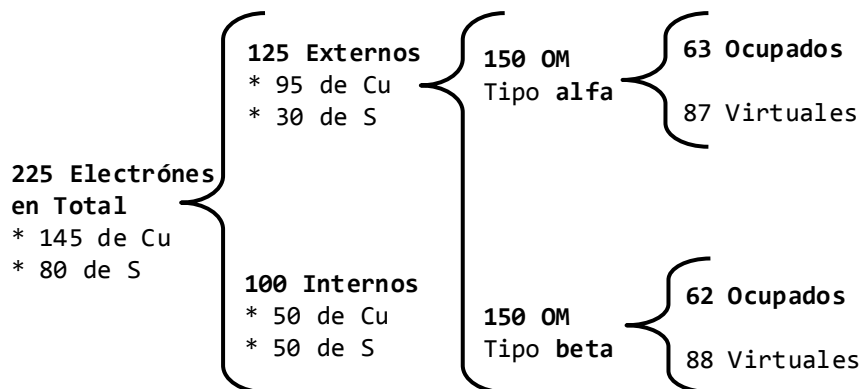


**Figura 3.38 Confórmeros en 5/4/LANL2DZ/B3PW91**

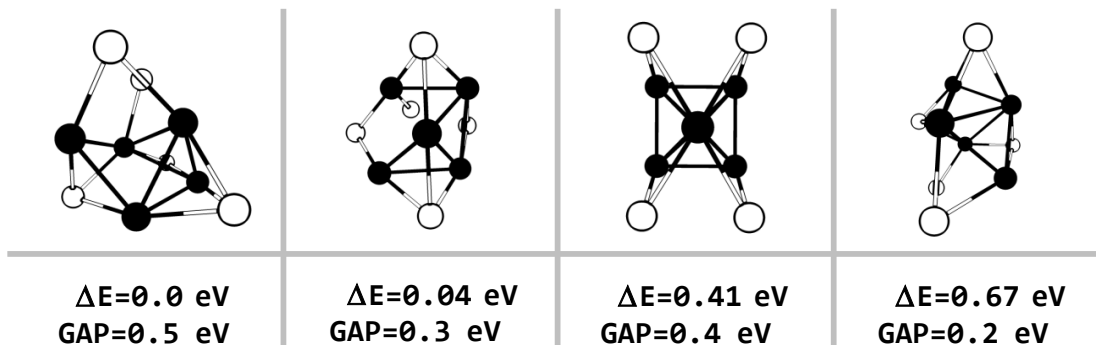
Las esferas negras corresponden a Cu y las blancas a S. La primera geometría es la más estable. Se muestra la diferencia energética respecto a ésta y el GAP.

## 5/2/LANL2DZ/PBE

Este experimento corresponde al sistema  $(\text{CuS})_5$  de multiplicidad 2 estudiado con la base LANL2DZ y el funcional PBE. El sistema consta de 225 electrones en total de los cuales 100 son internos y 125 son externos. Mediante 150 funciones base se generan 300 orbitales moleculares:



En la Figura 3.31 se observa que de las 31 estructuras encontradas ninguna posee un GAP entre 1.3 y 3.0 eV. En la Figura 3.39 se muestra la geometría de los 4 confórmeros más estables.



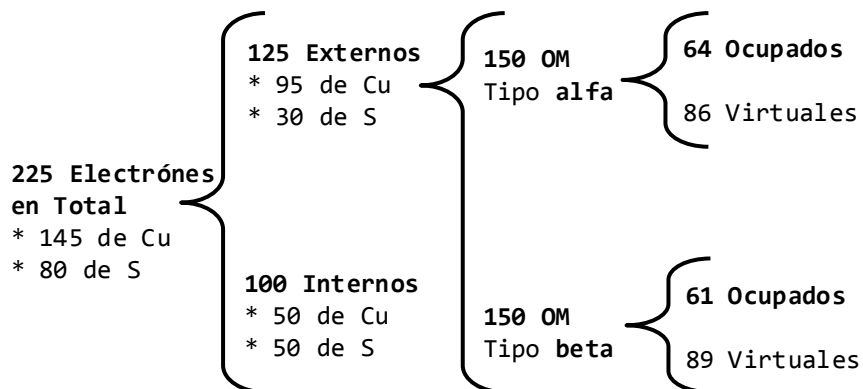
**Figura 3.39 Confórmeros en 5/2/LANL2DZ/PBE**

Las esferas negras corresponden a Cu y las blancas a S. La primera geometría es la más estable. Se muestra la diferencia energética respecto a ésta y el GAP.

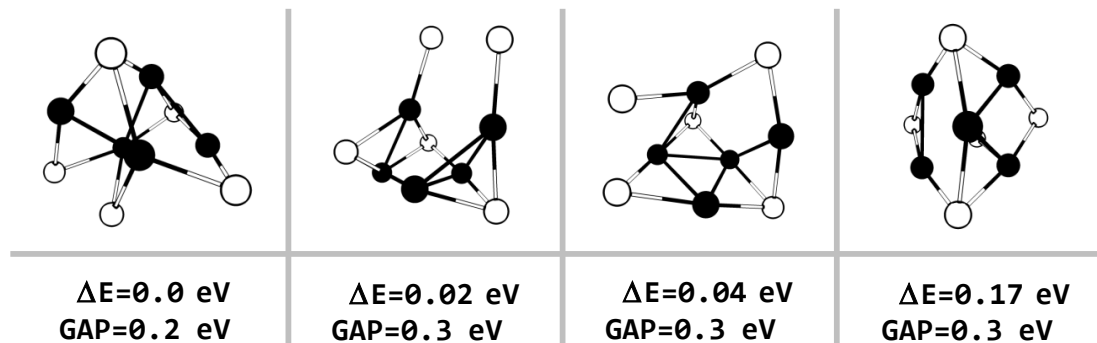


## 5/4/LANL2DZ/PBE

Este experimento corresponde al sistema  $(\text{CuS})_5$  de multiplicidad 4 estudiado con la base LANL2DZ y el funcional PBE. El sistema consta de 225 electrones en total de los cuales 100 son internos y 125 son externos. Mediante 150 funciones base se generan 300 orbitales moleculares:



En la Figura 3.31 se observa que de las 23 estructuras encontradas ninguna posee un GAP entre 1.3 y 3.0 eV. En la Figura 3.40 se muestra la geometría de los 4 confórmeros más estables.



**Figura 3.40 Confórmeros en 5/4/LANL2DZ/PBE**

Las esferas negras corresponden a Cu y las blancas a S. La primera geometría es la más estable. Se muestra la diferencia energética respecto a ésta y el GAP.

# Bibliografía

- **Castillon-Barraza 2011:** Castilón-Barraza F. F. *et al.* Advance Science Letters. Volumen 4, Number 2, 2011, pp 596-601(1). *Synthesis and Characterization of Copper Sulfide Nanoparticles Obtained by the Polyol Method.*
- **Chen 2010:** X. Chen *et al.* Chem. Rev. 2010, 110, 6503–6570. *Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation.*
- **Christensen 2008:** C. H. Christensen *et al.* The Journal of Chemical Physics 128, 182503 (2008). *A molecular view of heterogeneous catalysis.*
- **Crabtree 2011:** G. Crabtree *et al.* Annu. Rev. Condens. Matter Phys. 2011. 2:1-15. *Controlling the Functionality of Materials for Sustainable Energy.*
- **Frame 2008:** F. A. Frame *et al.* Chem. Commun., 2008, 2206-2208. *First demonstration of CdSe as a photocatalyst for hydrogen evolution from water under UV and visible light.*
- **Fujishima 1972:** A. Fujishima *et al.* Nature 238, 37 (1972).
- **Gill 2008:** R. Gill *et al.* Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 7602-7625. *Semiconductor Quantum Dots for Bioanalysis.*
- **Kudo 2003:** A. Kudo. Catalysis Surveys from Asia, Vol. 7, No. 1, April 2003. *Photocatalyst materials for water splitting.*
- **Kudo 2007:** A. Kudo. Pure Appl. Chem., Vol. 79, No. 11, pp. 1917–1927, 2007. *Photocatalysis and solar hydrogen production.*
- **Kundo 2014:** J. Kundo *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6, 1823-1834. *Controlled Synthesis and Catalytic Activity of Copper Sulfide Nanostructured Assemblies with Different Morphologies.*

- **Lundqvist 2006:** M. J. Lundqvist *et al.* International Journal of Quantum Chemistry, Vol 106, 3214–3234 (2006). *DFT Study of Bare and Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub> Clusters and Nanocrystals.*
- **Michalska 2005:** D. Michalska *et al.* Chemical Physics Letters, 403 (2005), 211–217. *The Prediction of Raman Spectra of Platinum (II) Anticancer Drugs by DFT.*
- **Mohapatra 2007:** S. K. Mohapatra *et al.* J. Phys. Chem. C, 2007, 111 (24), pp 8677–8685. *Design of a Highly Efficient Photoelectrolytic Cell for Hydrogen Generation by Water Splitting: Application of TiO<sub>2</sub>-xCx Nanotubes as a Photoanode and Pt/TiO<sub>2</sub> Nanotubes as a Cathode.*
- **Munce 2007:** C. G. Munce *et al.* Colloids and Surfaces A: Physicochem, 295 (2007) 152–158. *A Raman spectroelectrochemical investigation of chemical bath deposited Cu<sub>x</sub>S thin films and their modification.*
- **Nguyen 2010:** Nguyen *et al.* J. Phys. Chem. C 2010, 114, 16197–16209. *Understanding Structural and Optical Properties of Nanoscale CdSe Magic-Size Quantum Dots: Insight from Computational Prediction.*
- **Norskov 2009:** J. K. Norskov *et al.* Nature Chemistry Vol 1 April 2009. *Towards the computational design of solid catalysts.*
- **Nozik 2010:** A. J. Nozik *et al.* Chem. Rev. 2010, 110, 6873–6890. *Semiconductor Quantum Dots and Quantum Dot Arrays and Applications of Multiple Exciton Generation to Third-Generation Photovoltaic Solar Cells.*
- **O’Boyle 2008:** N. M. O’boyle *et al.* Journal of Computational Chemistry, volumen 29, issue 5, 2008, 839-845. *A library package independent computational chemistry algorithms.*
- **Park 2006:** J. H. Park *et al.* Nano Lett., 2006, 6 (1), pp 24–28. *Novel Carbon-Doped TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays with High Aspect Ratios for Efficient Solar Water Splitting.*
- **Park 2006:** J. H. Park *et al.* Nano Lett., 2006, 6 (1), pp 24–28. *Novel Carbon-Doped TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays with High Aspect Ratios for Efficient Solar Water Splitting.*
- **Raevskaya 2003:** A. E. Raevskaya *et al.* Theoretical and Experimental Chemistry, Vol 39, No. 5, 2003. *Synthesis and Photophysical Properties of CuS Nanoparticles Stabilized by Sodium Polyphosphate.*
- **Schlegel 1982:** H. B. Schlegel. J. Comput. Chem., 1982, 3, 214-218. *Optimization of equilibrium geometries and transition structures.*
- **Sheetz 2011:** R. M. Sheetz *et al.* Physical Review B 84, 075304 (2011). *Visible-light absorption and large band-gap bowing of GaN<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> from first principles.*

- **Sun 2010:** X. Sun *et al.* Catal. Lett. (2010) 135:219–225. *Preparation and Characterization of Ce/N-Codoped TiO<sub>2</sub> Particles for Production of H<sub>2</sub> by Photocatalytic Splitting Water Under Visible Light.*
- **Toshima 1998:** N. Toshima *et al.* New J. Chem., 1998, pp 1179-1201. *Bimetallic nanoparticles - novel materials for chemical and physical applications.*
- **Zou 2001:** Z. Zou *et al.* Nature 414, 625-627, 2001. *Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst.*