

UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física



EL SABER DE MIS HIJOS
HARÁ MI GRANDEZA

**Estructura atómica y
Teoría de Funcionales de la Densidad**

TESIS

Para obtener el grado de

Licenciado en Física

Presenta:

Lauro Oliver Paz Borbón



EL SABER DE MIS HIJOS
HARA MI GRANDEZA
BIBLIOTECA DE CIENCIAS
EXACTAS Y NATURALES

Hermosillo, Sonora, México

3 de Junio del 2005

AGRADECIMIENTOS

A mi director de tesis Dr. Jorge Gaspar Armenta, por su confianza al haberme ofrecido este tema de tesis y por su guía y apoyo para desarrollarlo.

A mi comité de tesis: Dr. Jorge Gaspar Armenta, Dr. Arnulfo Castellanos M., M.C Sergio Gutiérrez L., Dr. Raúl Aceves T., por sus valiosas sugerencias y consejos.

A todos mis profesores del Departamento de Física y del DIFUS, quienes aportaron sus conocimientos para mi formación como físico.

A la Dra. Laura L. Yeomans R. y al Dr. Carlos Calcáneo R. por su decidido apoyo para la realización de actividades académicas que fomentaron mi interés por la investigación.

A todos mis compañeros de generación por su amistad.

A mis padres y hermanos por su total apoyo.

A mis queridos abuelos y a toda mi familia por alentar siempre mis propósitos de superación.

A la Universidad de Sonora, mi alma mater, a quién debo mi formación profesional.

INDICE

Contenido	Paginas
Tablas, gráficas y figuras	3
Resumen	8
Introducción	9
Capítulo 1	
Aproximación Born-Oppenheimer	15
Teoría de Thomas-Fermi	17
Capítulo 2	
Ecuaciones de Hartree	21
Método de Hartree-Fock	28
Teoría de los Funcionales de la Densidad DFT	32
Capítulo 3	
Aproximación de Densidad Local	38
Aproximación de Densidad Local de Espín	42
Aproximación de Gradiente Generalizado	45
Método de auto-consistencia	48
Capítulo 4	
Resultados	51
-Átomo Ni	55
-Átomo Cu	60
-Átomo Pd	65

-Átomo Ag	70
-Átomo Pt	75
-Átomo Au	80
-Comportamiento de la energía total respecto a Z	85
-Comparación de energías de ionización	86
Capítulo 5	
Conclusiones	87
Apéndice	
Descripción del programa fhi98PP	89
Tablas NIST	95
Funcional PW91	99
Funcional LYP	101
Funcional Wigner	102
Bibliografía	
Bibliografía consultada	103

LISTA DE TABLAS, GRÁFICAS Y FIGURAS.

Figuras.	Páginas
• Figura 1. Evolución de la teoría cuántica en una línea de tiempo.	14
• Diagrama 1. Proceso de Auto-consistencia.	49
 Gráficas.	
• Gráfica 1. Funciones de onda radiales para el átomo de níquel.	58
• Gráfica 2. Funciones de onda radiales para el átomo de níquel	59
• Gráfica 3. Funciones de onda radiales para el átomo de cobre.	63
• Gráfica 4. Funciones de onda radiales para el átomo de cobre.	64
• Gráfica 5. Funciones de onda radiales para el átomo de paladio.	68
• Gráfica 6. Funciones de onda radiales para el átomo de paladio.	69
• Gráfica 7. Funciones de onda radiales para el átomo de plata	73

• Gráfica 8.	
Funciones de onda radiales para el átomo de plata.	74
• Gráfica 9.	
Funciones de onda radiales para el átomo de platino.	78
• Gráfica 10.	
Funciones de onda radiales para el átomo de platino.	79
• Gráfica 11.	
Funciones de onda radiales para el átomo de oro.	83
• Gráfica 12.	
Funciones de onda radiales para el átomo de oro.	84

Tablas.

- Tabla 1.
Energías bajo varios tipos de funcionales para el átomo de níquel. 56
- Tabla 2.
Energías de los orbitales electrónicos para el átomo de níquel. 57
- Tabla 3.
Energías bajo varios tipos de funcionales para el átomo de cobre. 61
- Tabla 4.
Energías de los orbitales electrónicos para el átomo de cobre. 62
- Tabla 5.
Energías bajo varios tipos de funcionales para el átomo de paadio. 66
- Tabla 6.
Energías de los orbitales electrónicos para el átomo de paladio. 67
- Tabla 7.
Energías bajo varios tipos de funcionales para el átomo de plata 71
- Tabla 8.
Energías de los orbitales electrónicos para el átomo de plata. 72
- Tabla 9.
Energías bajo varios tipos de funcionales para el átomo de platino. 76
- Tabla 10.
Energías de los orbitales electrónicos para el átomo de platino. 77
- Tabla 11.
Energías bajo varios tipos de funcionales para el átomo de oro. 81

• Tabla 12.	
Energías de los orbitales electrónicos para el átomo de oro.	82
• Tabla 13.	
Comparación de energías de ionización entre DFT y NIST.	85
• Tabla 14.	
Comparación de energías de ionización entre DFT y NIST.	86
• Tabla 15	
Archivo de entrada para átomo de Au.	90
• Tabla 16.	
Archivo de entrada para átomo de Pt.	90
• Tabla 17.	
Archivo de entrada para átomo de Ag.	91
• Tabla 18.	
Archivo de entrada para átomo de Pd.	91
• Tabla 19.	
Archivo de entrada para átomo de Cu.	92
• Tabla 20.	
Archivo de entrada para átomo de Ni.	92
• Tabla 21.	
Energías calculadas por NIST para átomo de Au.	96
• Tabla 22.	
Energías calculadas por NIST para átomo de Pt.	96

- Tabla 23.
Energías calculadas por NIST para átomo de Ag. 97
- Tabla 24.
Energías calculadas por NIST para átomo de Pd. 97
- Tabla 25.
Energías calculadas por NIST para átomo de Cu. 98
- Tabla 26.
Energías calculadas por NIST para átomo de Ni. 98

RESUMEN

Esta tesis se encuentra orientada al empleo de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) para cálculos en átomos correspondientes a metales nobles y de transición, como lo son oro, plata, platino, paladio, níquel y cobre (Au, Ag, Pt, Pd, Ni y Cu respectivamente). Aquí mostramos además la evolución de ésta teoría a partir de otros métodos empleados desde los comienzos de la mecánica cuántica en la física de muchos electrones, como lo fue primeramente el método de Thomas-Fermi así como posteriormente el método de Hartree y Hartree-Fock. La parte central en este trabajo sobre la DFT es el empleo de diversos potenciales de correlación – intercambio bajo dos tipos de aproximaciones que se realizan. La primera de ellas, la Aproximación de Densidad Local (Local Density Approximation, LDA por sus siglas en inglés), así como la aproximación también local que incluye efectos de espín (LSDA). La segunda de ellas en términos no locales se le conoce como Aproximación del Gradiente Generalizado a la densidad, o General Gradient Approximation (GGA).

Se obtienen las energías totales para los estados base de estos elementos, así como las diferentes energías involucradas dentro de la energía total como lo son la energía de Coulomb, de Hartree así como la energía de correlación-intercambio. Además se obtienen los eigenvalores de la energía y sus orbitales respectivos de cada uno de éstos átomos. Los resultados obtenidos son comparados con los datos publicados por el National Institute of Standards and Technology en las tablas correspondientes.

INTRODUCCIÓN

Para entender el comportamiento de átomos y moléculas individuales además de los electrones y el núcleo dentro de estos, debemos saber como es que las partículas se mueven en respuesta a las fuerzas que actúan en ellas. Una primera aproximación al mundo microscópico fue tratada de dar en términos de la mecánica clásica newtoniana. A pesar de que esta teoría se adecua fielmente a comportamientos de objetos comunes, no lograba explicar exitosamente el comportamiento de estas pequeñas partículas. Tuvo que esperar hasta el año de 1926, cuando se propuso una ecuación para encontrar la función de onda de cualquier sistema, la ecuación de Schrödinger. Con la llegada de ésta nueva teoría, conocida como mecánica cuántica, se explicaría cabalmente este comportamiento. La fase de desarrollo en lo que respecta al marco teórico del problema de muchos cuerpos en la mecánica cuántica tuvo lugar en el periodo de tiempo comprendido entre los años 1927 a 1964. Durante esta época se desarrollaron diferentes métodos para el tratamiento de sistemas de muchos electrones; desde el histórico modelo de Thomas-Fermi [1] desarrollado en 1927 y 1928, el cual parte de un modelo clásico e innova al tomar la densidad electrónica $n(r)$ como una función clave en la construcción del potencial de interacción $V(r)$. Más adelante se daría paso al modelo de Hartree [1,2], originalmente introducido por Douglas Hartree y luego modificado por Vladimir Fock, al tomar en cuenta el principio de Pauli correctamente. Esta teoría se le conoce como Hartree-Fock [2,3], la cual forma parte de los métodos auto-consistentes SCF [4].

Esto significa emplear primeramente orbitales definidos bajo nuestro criterio para obtener una nueva serie de orbitales al aplicar el método. Estos mismos los empleamos dentro de este proceso cíclico hasta tener una convergencia aproximada. Para obtener la ecuación ello, tenemos la función de onda antisimetrizada, dada como una aproximación de orbitales atómicos por medio de un determinante de Slater [2]. La peculiaridad de este método es el incorporar la distribución o efecto de intercambio entre electrones. Las ecuaciones resultantes de Hartree-Fock dependen de los orbitales ocupados de los electrones, quedando la ecuación expresada en términos no-locales. Podemos ver este método como la piedra angular en el cálculo de la estructura electrónica de átomos y moléculas. Hay que recordar que el potencial no-local de Hartree-Fock es difícil de emplear en sistemas extendidos, es por ello que su aplicación a sólidos es limitada.

El método Interacción de Configuraciones (CI) [5] es otro método *ab-initio* en el estudio de sistemas atómicos que resultó ser muy empleado desde la época de los 70's para el cálculo de moléculas. Su principal característica es partir de una base completa para el tratamiento de correlación entre electrones. Es un método variacional que tiene la ventaja de entregar la energía de correlación del sistema analizado; sin embargo, conforme aumente nuestro número de funciones base tendremos un problema en el tiempo computacional empleado, haciendo algunas moléculas intratables mediante este método. Éste se puede ver como una expansión de la teoría de Hartree-Fock [2] a estados excitados, debido a que las funciones base de N electrones pueden ser escritas en términos de sustituciones o excitaciones del determinante de Hartree-Fock. Esto significa que el determinante de Slater lo podemos componer de diversas sustituciones de un cierto orbital spinorial por otro vacante.

Cada determinante de Slater para N electrones puede ser descrito como un juego de N orbitales spinoriales de los cuales se encuentra formado. Este tipo de orbitales ocupados se le conoce como *configuración*. Un punto muy fuerte para el empleo de éste método es su generalidad, fácil de comprender aunque un poco difícil cuando se quiere aplicar, su formalismo sirve para tratar problemas de estados excitados, a sistemas de capa abierta y sistemas que se encuentran lejos de tener un cierto equilibrio en su geometría.

Un método que desde su formulación fue empleado en cálculos de estado sólido y que posteriormente se aplicó en el cálculo de átomos, moléculas y orbitales, entre otros, es el método conocido como la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés) [6,7]. Este es un método *ab initio* el cual será empleado en el desarrollo del presente trabajo de investigación. En ésta teoría, los orbitales electrónicos son soluciones a la ecuación de Schrödinger la cual depende de la densidad de los electrones, en vez de los orbitales individuales de los electrones. La base fundamental de los cálculos en DFT están basados en el trabajo teórico desarrollado por Walter Kohn, Pierre Hohenberg y Lu. J Sham [6,7]. Esto está reportado en dos publicaciones, la primera de ellas con Hohenberg (Hohenberg y Kohn, 1964), y la siguiente con Sham (Kohn y Sham, 1965). Esto fue casi 40 años después de que E. Schrödinger (1926) publicara su primer trabajo que haría historia marcando el inicio de la teoría cuántica. A pesar de que las primeras computadoras fueron construidas hace apenas medio siglo, la mayor parte de la teoría matemática relacionada a los métodos *ab-initio* ya se encontraba en estado de alto desarrollo. Tuvo que esperarse a la llegada de las primeras computadoras para empezar a realizar los cálculos que años antes eran imposibles de llevar analíticamente y menos probables de manera numérica.

Como ya lo hemos visto, la introducción de la herramienta computacional ha beneficiado en gran medida a la física y sobre todo a la química. Las computadoras han revolucionado la forma en la que se realizan cálculos numéricos para solucionar los diferentes tipos de modelos teóricos. Al fusionar los métodos antes descritos de la mecánica cuántica con conceptos químicos, generó toda una nueva área del conocimiento que ha sabido mezclar sabiamente la química con el formalismo de la física, dando lugar a lo que hoy en día conocemos como química cuántica.

La parte importante de este estudio se basa en cálculos relacionados con la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) y el empleo de diferentes funcionales de correlación-intercambio [3,8,9] tales como LDA, LSDA y GGA apoyados con herramienta computacional para poder llevar a cabo los cálculos electrónicos; en ésta caso con el empleo del software *fhi98PP* [10]. Analizaremos el estado base para sistemas metálicos de la tabla periódica como lo son: Níquel, Cobre, Paladio, Plata, Platino y Oro (Ni, Cu, Pd, Ag, Pt, Au respectivamente) así como sus configuraciones electrónicas. Como bien sabemos, los metales de transición son aquellos elementos de la tabla periódica teniendo un llenado parcial de las sub-capas d y f en cualquier estado común de oxidación. El término de metales nobles se aplica a los elementos de capa llena del bloque d , o también conocidos como elementos neutros. Entre sus características principales están sus altos puntos de fusión, el contar con distintos estados de oxidación, formar componentes con color, y el ser en su mayoría paramagnéticos. La motivación para estudiar estos elementos radica por sus múltiples aplicaciones tecnológicas en diferentes áreas, desde procesos industriales de catálisis, nano-partículas, nano-alambres, interconexiones eléctricas, aleaciones de entre ellos, en arquitectura, sensores de emisiones de gases, mejoramiento de octanaje en

derivados del petróleo como la gasolina, en procesos químicos para mejorar la eficiencia de las reacciones, entre muchas otras más aplicaciones. Una característica peculiar de estos elementos radica en el comportamiento de los electrones de sus últimas capas u orbitales, los s y d , lo cual les da a estos elementos propiedades muy especiales, ya que son los que participan para la formación de enlaces químicos, entre ellos u otros elementos. De este modo, la herramienta teórica de preferencia para los cálculos energéticos en estos elementos ya sea como átomos, cúmulos y moléculas ha sido la DFT, así como para el predecir sus posibles estructuras geométricas [3,19]. La DFT produce resultados con precisión del 1% para el cálculo de estructuras de sólidos, cúmulos así como moléculas. Sin embargo, las energías de ionización atómicas muestran diferencias con respecto al experimento del orden del 10-30% [19]. Por lo anterior, el objetivo de este trabajo es el uso de DFT en átomos para comparar entre los distintos esquemas conocidos para el potencial de correlación-intercambio. Esto con el fin de emplearse en cálculos de estructuras más complejas. La motivación para el estudio de estos sistemas metálicos radica en el interés de poder fabricar con ellos materiales con propiedades bien definidas, controlables y propiedades estructurales en términos de dimensiones o escalas nanométricas, además de lo que vienen siendo sus aplicaciones prácticas en campos tales como lo son la nanoelectrónica y catálisis entre áreas diversas [11,12,13].

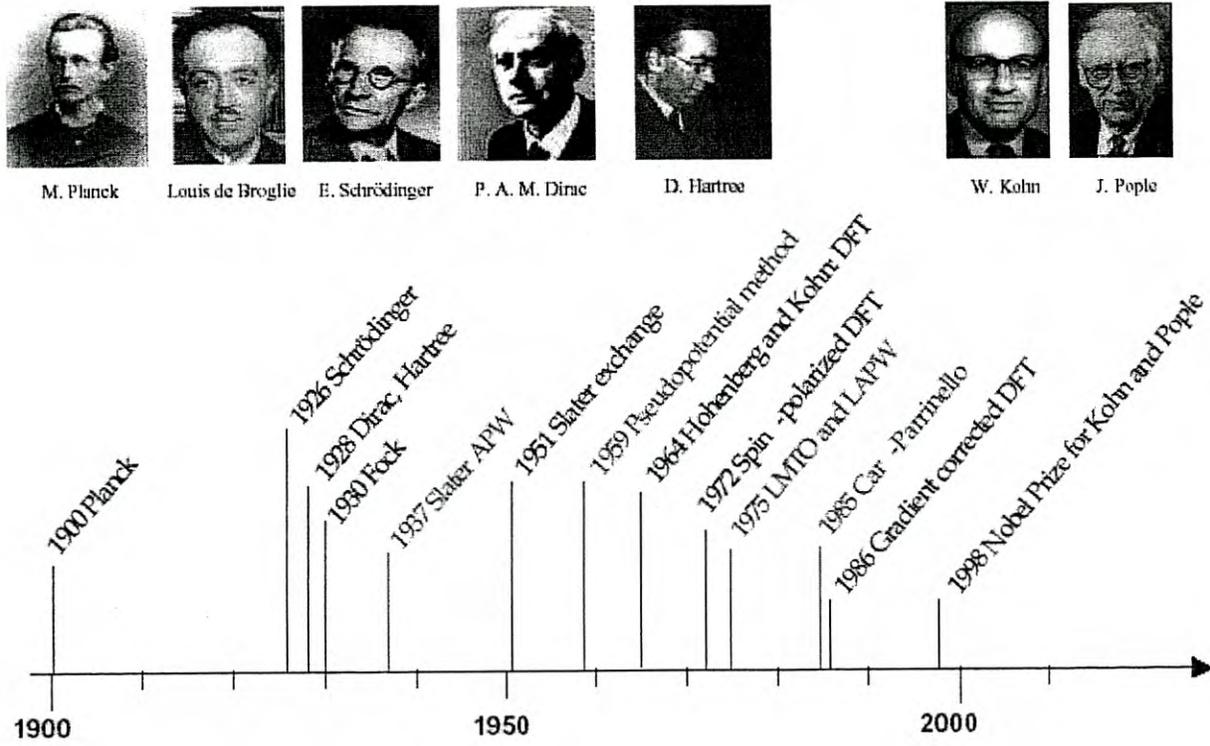


Fig. 1 Evolución de la teoría cuántica en una línea de tiempo.

Capítulo 1

1.1 Aproximación Born-Oppenheimer

Cuando hablamos del problema de muchos cuerpos en mecánica cuántica, debemos tener en cuenta que tales métodos están basados en aproximaciones sencillas realizadas con la finalidad de facilitar los cálculos numéricos al tener expresiones matemáticas no muy complicadas. Muchas de estas aproximaciones provienen de planteamientos intuitivos sobre la naturaleza de los átomos y la idea clásica que se tenía sobre ellos. Una de éstas primeras aproximaciones para el problema cuántico del átomo y sin duda de las más importantes resultó ser la introducida por Robert Oppenheimer y Max Born, en el año de 1927. Su modelo consiste en tratar el núcleo del átomo como si estuviera en reposo, debido a que éste es mucho mayor en tamaño y masa que los electrones [5,14].

Esta aproximación la podemos explicar de manera más clara si el operador Hamiltoniano de un sistema cuántico lo separamos en una parte correspondiente al Hamiltoniano electrónico así como la parte cinética de los núcleos.

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{T}_n \quad (1.1)$$

Tomando la función de onda Ψ como el producto de funciones de onda correspondientes a la parte electrónica $\Psi_e(1,2,\dots,n)$ así como para la parte de los núcleos $\Psi_n(1,2,\dots,N)$.

$$\Psi = \Psi(1, 2, \dots, n, 1, 2, \dots, N) = \Psi_e(1, 2, \dots, n) \Psi_n(1, 2, \dots, N) \quad (1.2)$$

artiendo de la ecuación de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$, sustituimos las expresiones (1.1, 1.2)

de modo que tenemos:

$$(\hat{H}_e + \hat{T}_n)\Psi_e \Psi_n = (E_e + E_n)\Psi_e \Psi_n \quad (1.3)$$

Empleando el método de separación de variables, tendremos la ecuación anterior puede ser separada en dos ecuaciones independientes, una conformada por el Hamiltoniano electrónico y otra ecuación que involucra la energía cinética de los núcleos.

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (1.4)$$

$$\hat{T}_n \Psi_n = E_n \Psi_n \quad (1.5)$$

Hay que tener en cuenta que la parte electrónica involucra los términos de energía cinética de los electrones, el potencial de interacción entre el núcleo y ellos, además del potencial repulsivo electrón-electrón. La interacción entre núcleos no es tomada en cuenta debido a su gran tamaño a comparación de los electrones. La ecuación (1.5) recoge los efectos de energía cinética de los núcleos. Estos por su velocidad respecto a los electrones, son considerados estáticos. Es por ello que esta ecuación se descarta como base de la aproximación Born-Oppenheimer

1.2 Modelo Thomas-Fermi (TF)

Al hablar del modelo de Thomas-Fermi, estamos hablando de la forma más simple de DFT. En el tratamiento de un sistema que contiene un gran número de partículas, se usan frecuentemente los métodos estadísticos, de modo que nos darán resultados aproximados al momento de ser aplicados a sistemas tales como una colección de electrones que rodean el núcleo en un átomo pesado. Es por ello que Thomas y Fermi (1927) publicaron este tratamiento al aplicar la mecánica estadística cuántica (distribución Fermi-Dirac, basada en el principio de exclusión de Pauli) a una nube o gas de electrones. Lo que estos autores realizaron fue el suponer que consideraciones estadísticas podrían ser empleadas como una aproximación a la distribución de electrones en un átomo. Thomas por su parte asumió que los electrones se encontraban distribuidos uniformemente en un espacio fase de 6 dimensiones para el movimiento de un electrón a la tasa de 2 electrones cada volumen de tamaño h^3 , donde ello es un potencial efectivo que esta determinado él mismo por la carga nuclear y su distribución de electrones.

Al analizar un átomo, tenemos que el potencial promedio que siente el i -ésimo electrón es aproximadamente igual al potencial que siente una carga de prueba externa.

$$V(r) = \int d^3r' \frac{e^2}{|r-r'|} \sum_j |\phi_j(r')|^2 - \frac{Ze^2}{r} \quad (1.6)$$

Recordando que para el potencial promedio tenemos esta misma ecuación, pero la sumatoria corre con índices $j \neq i$; aquí es poco importante este hecho, si tomamos en cuenta el gran número de electrones que hay en el átomo.

La densidad de carga electrónica la definimos como:

$$n(r) = \sum_j |\phi_j(r)|^2 \quad (1.7)$$

Uno de los puntos principales es el encontrar la dependencia de la densidad electrónica depende del potencial $V(r)$. Como una primera aproximación para las funciones de onda, el método TF emplea funciones de onda plana [1]:

$$\phi_j(r) \approx e^{(i/\hbar)p_i(r) \cdot r} \quad (1.8)$$

En donde la magnitud del momento local $p_i(r)$ está relacionado con la energía ε_i del electrón mediante la relación:

$$\varepsilon_i = \frac{p_i^2(r)}{2m} + V(r) \quad (1.9).$$

Hay que recordar que esta forma semiclásica para la onda plana es válida en las regiones donde las energías cumplen con $\varepsilon_i \gg V(r)$. Además hay que tener presente que los electrones ocupan estados hasta un nivel máximo de energía o energía de Fermi ε_F , de modo que en un determinado punto r uno de los electrones cuenta con un momento local en un rango que va de 0 a $p_F(r) = [2m(\varepsilon_F - V(r))]^{1/2}$, donde los electrones con $\varepsilon_i \gg V(r)$ tienen una mayor probabilidad de encontrarse en r . Sabemos que la densidad de los electrones en r está determinada por la densidad en r .

Así cuando todos los estados de momento hasta p_F se encuentren llenos, la densidad numérica electrónica estará dada por la relación:

$$n(r) = \frac{p_F^3(r)}{3\pi^2\hbar^3} \rightarrow n(r) = \frac{[2m(\varepsilon_F - V(r))]^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3} \quad (1.10)$$

Finalmente, haciendo uso de las ecuaciones (1.10), (1.7) y (1.6) encontramos el potencial $V(r)$, así:

$$V(r) = \int d^3r' \frac{e^2}{|r-r'|} n(r') \quad (1.11)$$

$$V(r) = \int d^3r' \frac{e^2}{|r-r'|} \frac{[2m(\varepsilon_F - V(r'))]^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3} \quad (1.12)$$

Para determinar este potencial existen dos maneras principales para resolver. Una es linealizar esta ecuación y resolver analíticamente. La otra es pasar esta ecuación a su representación en forma de ecuación de Poisson. Por simplicidad, resolveremos el caso de un átomo neutro para ilustrar:

$$\nabla^2 V(r) = -4\pi e^2 n(r) \rightarrow \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} [-V(r)] = \frac{4e^2}{3\pi\hbar^3} [2m(\varepsilon_F - V(r))]^{3/2} \quad (1.13)$$

Tomando como potencial $V(r)$, donde $\phi(x)$ es una función de apantallamiento, tenemos:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \phi(x) \quad (1.14)$$

Se introduce una combinación entre la variable r y el parámetro a_0 :

$$\tilde{x} = \frac{r}{b} Z^{1/3}, \quad b = \frac{1}{2} \left(\frac{3\pi}{4} \right)^{2/3} a_0, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \quad (1.15)$$

De la ecuación integral para $V(r)$ así como su versión en ecuación de Poisson para un potencial simétrico, tenemos la siguiente ecuación diferencial:

$$x^{1/2} \frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} = \phi^{3/2}(x) \quad (1.16)$$

cuyas soluciones para la función de apantallamiento $\phi(x)$ se obtienen numéricamente:

$$\phi(x) = \begin{cases} 1 - 1.59x & \text{para } x \rightarrow 0 \\ 144 / x^3 & \text{para } x \rightarrow \infty \end{cases} \quad (1.17)$$

Debemos mencionar que para distancias pequeñas y grandes desde el núcleo atómico, el método de TF falla. Cuando tenemos distancias pequeñas de separación, el potencial $V(r)$ varía demasiado, mientras que para grandes distancias el comportamiento del potencial no cuenta con una explicación física dada. Un punto en contra de bastante peso en esta aproximación es que no se toman en cuenta las interacciones de intercambio entre los electrones, cuestión más adelante tomada en cuenta en el método de Hartree-Fock al incluir el Principio de exclusión de Pauli.



Capítulo 2

2.1 Método de Hartree

El método de Hartree está diseñado para tratar el problema de muchos átomos de un modo auto-consistente. Este método tiene como base resolver la ecuación de Schrödinger para sistemas de más de un electrón. Fue uno de los primeros métodos que caen dentro de los conocidos como de campo promedio (*mean field method*) [1]. Esto es debido a que los electrones crean un campo potencial central en el cual se mueven como si fuese un campo promedio. Para empezar a calcular primeramente generamos nuestro potencial promedio con un *ansatz* y resolvemos la ecuación de Schrödinger. Así, otro potencial promedio es generado con la ayuda de las nuevas funciones de onda obtenidas. De nueva cuenta, con el potencial recién generado volvemos a resolver la ecuación de Schrödinger para obtener nuevas funciones de onda. Realizamos así sucesivamente este procedimiento hasta obtener una convergencia satisfactoria. Esto es lo que conocemos como el método de auto-consistencia .

Para encontrar las ecuaciones de Hartree tenemos que partir del método variacional, así que la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, con las energías cinética y potencial expresadas dentro del Hamiltoniano:

$$H \Psi = E \Psi \quad (2.1)$$

Sustituimos al Hamiltoniano por la sumatoria de las energías cinéticas de los electrones de masa m más la interacción entre los electrones y el núcleo, además del tercer término que es la interacción repulsiva Coulombiana entre los electrones. Hay que recordar que la energía cinética del núcleo se descarta bajo la aproximación de Born-Oppenheimer [5], de modo que tenemos:

$$\sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \Psi - \frac{Ze^2}{r_i} \Psi \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \Psi = E \Psi \quad (2.2)$$

Teniendo en cuenta que estamos tratando con átomos pequeños, las interacciones espin-orbita y espin-espin pueden ser descartadas sin que afecten de modo sustancial la precisión de los cálculos. En el estado base, la función de onda puede ser escrita como el producto de orbitales atómicos. Dicho lo anterior, la función de onda expresada para N partículas queda descrita:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi(r_1) \psi(r_2) \psi(r_3) \dots \psi(r_N) \quad (2.3)$$

Donde la función $\Psi(r_i)$ nos está indicando la función de onda de una sola partícula, de las N existentes. Al aplicar el operador laplaciano, ∇^2 tenemos:

$$\nabla_i^2 \Psi = \psi(r_1) \psi(r_2) \dots \nabla_i^2 \psi(r_i) \dots \psi(r_N) \quad (2.4)$$

Sí las funciones de onda son ortonormales :

$$\int dr \psi_\alpha^*(r) \psi_\beta(r) = \delta_{\alpha,\beta} \quad (2.5)$$

donde los subíndices (α, β) denotan el estado de la partícula, ya sea : 1,2,..., N entonces la integral estará dada mediante la siguiente expresión:

$$\int dr \psi_i^*(r) \psi_j(r) = \int dr_1 \psi_{\alpha_i}^*(r_1) \psi_{\alpha_j}(r_1) \int dr_2 \psi_{\beta_i}^*(r_2) \psi_{\beta_j}(r_2) \dots \dots \int dr_N \psi_{\delta_i}^*(r_N) \psi_{\delta_j}(r_N) \quad (2.6)$$

Así la función de onda quedará escrita como el producto de todas estas integrales de ortonormalizacion. Todas estas integrales nos generan varias deltas por ortonormalidad:

$$\int dr \psi_{\alpha}^*(r) \psi_{\beta}(r) = \delta_{\alpha_i, \alpha_j} \delta_{\beta_i, \beta_j} \dots \delta_{\delta_i, \delta_j} \quad (2.7)$$

Considerando ahora la energía cinética del Hamiltoniano $\langle H \rangle$, tenemos la siguiente expresión:

$$\langle H \rangle_{cm} = \sum_{i=1}^N \int dr_1 dr_2 \dots dr_N \Psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \Psi \right) \quad (2.8 a)$$

$$= \sum_{i=1}^N \int dr_1 dr_2 \dots dr_N \prod_{j \neq i} \psi_{\alpha_j}^*(r_j) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \psi_{\alpha_i}^*(r_i) \nabla_i^2 \psi \right] \quad (2.8 b)$$

Lo cual nos genera el producto de estas funciones de onda:

$$\langle H \rangle_{cm} = \sum_{i=1}^N \int dr_1 dr_2 \dots dr_N \prod_{j \neq i} \prod_{k \neq i} \psi_{\alpha_j}^*(r_j) \psi_{\beta_k}^*(r_k) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \psi_{\alpha_i}^*(r_i) \nabla_i^2 \psi_{\beta_i}(r_i) \right] \quad (2.9)$$

Hay que recordar que $\psi_{\alpha_j}^*(r_j)$ es la multiplicación de orbitales individuales, mientras que la ψ representa el producto de todas las k_0 . Además, tenemos los productos con $r_j, r_i, j, k \neq i$, que nos dan las deltas $\delta_{\alpha_j \beta_k} \delta_{j k}$.

De modo que tendremos:

$$\langle H \rangle_{cin} = \sum_{i=1}^N \int dr_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \psi_{\alpha_i}^*(r_i) \nabla_i^2 \psi_{\alpha_i}(r_i) \right] \quad (2.10)$$

O bien:

$$\langle H \rangle_{cin} = \sum_{i=1}^N \int dr \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \psi_i^*(r) \nabla_i^2 \psi_i(r) \right] \quad (2.11)$$

Para definir la parte Coulombiana, tomaremos que la densidad de carga para un electrón estará dada como:

$$\langle H \rangle_{coul} = -Ze^2 \sum_{i=1}^N \int dr_1 dr_2 \dots dr_N \frac{\Psi^* \Psi}{|r_i|} \quad (2.12 a)$$

$$= -Ze^2 \sum_{i=1}^N \int dr_1 \psi_{\alpha_1}^*(r_1) \psi_{\alpha_1}(r_1) \dots \int dr_i \psi_{\alpha_i}^*(r_i) \psi_{\alpha_i}(r_i) \frac{1}{|r_i|} \dots \int dr_N \psi_{\alpha_N}^*(r_N) \psi_{\alpha_N}(r_N) \quad (2.12 b)$$

$$= -Ze^2 \sum_{i=1}^N \int dr_i \psi_{\alpha_i}^*(r_i) \psi_{\alpha_i}(r_i) \frac{1}{|r_i|} \quad (2.12 c)$$

La interacción entre electrones la podemos definir de la siguiente manera:

$$\langle H \rangle_{elec} = \frac{e^2}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^N \int dr_1 dr_2 \dots dr_N \frac{\Psi^* \Psi}{|r_i - r_j|} \quad (2.13 a)$$

$$= \frac{e^2}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^N \int dr_1 dr_2 \dots dr_N \prod_{\substack{k \neq i \\ k \neq j}} \psi_{\alpha_k}^*(r_k) \prod_{\substack{l \neq i \\ l \neq j}} \psi_{\alpha_l}(r_l) \dots \psi_{\alpha_i}^*(r_i) \psi_{\alpha_i}(r_i) \psi_{\alpha_j}^*(r_j) \psi_{\alpha_j}(r_j) \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2.13 b)$$

De modo que tendremos:

$$\langle H \rangle_{elec} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^N \int dr_i dr_j |\psi_{\alpha_i}(r_i)|^2 |\psi_{\alpha_j}(r_j)|^2 \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (2.14)$$

Quitando los subíndices en α , tenemos:

$$\langle H \rangle_{elec} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^N \int dr_i dr_j |\psi_i(r)|^2 |\psi_j(r)|^2 \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (2.15)$$

Hay que notar que los productos \prod_k, \prod_l dan un factor de 1 después de realizar la integración. Escribiendo explícitamente la segunda línea en $\langle H \rangle_{el}$ vemos:

$$\begin{aligned} \langle H \rangle_{elec} = & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int dr_1 \psi_{\alpha_1}^*(r_1) \psi_{\alpha_1}(r_1) \int dr_2 \psi_{\alpha_2}^*(r_2) \psi_{\alpha_2}(r_2) \dots \\ & \dots \int dr_i dr_j \psi_{\alpha_i}^*(r_i) \psi_{\alpha_i}(r_i) \psi_{\alpha_j}^*(r_j) \psi_{\alpha_j}(r_j) \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \int dr_N \psi_{\alpha_N}^*(r_N) \psi_{\alpha_N}(r_N) \end{aligned} \quad (2.16)$$

Los términos i-ésimo y j-ésimo no son necesariamente contiguos. Escribiendo los tres términos correspondientes del Hamiltoniano tenemos:

$$\langle H \rangle = \langle H \rangle_{cin} + \langle H \rangle_{coul} + \langle H \rangle_{elec} \quad (2.17)$$

Es decir, el hamiltoniano total quedará expresado como:

$$\begin{aligned} \langle H \rangle = & \sum_i \int dr_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \psi_i^*(r) \nabla^2 \psi_i(r) \right) - Ze^2 \sum_i \int dr_i \psi_i^*(r_i) \psi_i(r_i) \frac{1}{|r_i|} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \int dr_i dr_j |\psi_i(r_i)|^2 |\psi_j(r_j)|^2 \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \end{aligned} \quad (2.18)$$

Este es el Hamiltoniano, al cuál hace falta aplicarles una minimización de la energía [3,17].

Aplicando la constricción de normalización para cada ψ_i con un multiplicador de Lagrange

ε_i , tomando además la variación en $\delta\psi_i$ y $\delta\psi_i^*$, como variaciones independientes.

Tomando la condición de equilibrio (o mínimo):

$$\delta_i \langle H \rangle = 0 \quad (2.19)$$

Queremos que la siguiente integral cumpla con la condición de ser estacionaria:

$$\begin{aligned} \sum_i \int dr_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \psi_i^*(r) \nabla^2 \psi_i(r) \right) - Ze^2 \sum_i \int dr_i \psi_i^*(r_i) \psi_i(r_i) \frac{1}{|r_i|} \\ + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \int dr_i dr_j |\psi_i(r_i)|^2 |\psi_j(r_j)|^2 \frac{e^2}{|r_i - r_j|} = \int dr f(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) \end{aligned} \quad (2.20)$$

Agregamos al integrando:

$$\sum_i \lambda_i \int dr \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (2.21)$$

Tratando también la cantidad del integrando como una nueva función a la cual denominaremos:

$$g(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) = f(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) + \sum_i \lambda_i \int dr \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (2.22)$$

Para satisfacer la ecuación de Euler- Lagrange del método variacional [17]:

$$\frac{\partial g}{\partial \psi_i^*} - \sum_j \frac{\partial}{\partial X_j} \frac{\partial g}{\partial \left(\frac{\partial \psi_j^*}{\partial X_j} \right)} = 0 \quad (2.23)$$

Con una ecuación para cada variable dependiente ψ_i . Dado que g no depende de la derivada parcial: $\frac{\partial \psi_j^*}{\partial X_j}$, tenemos:

$$\frac{\partial g}{\partial \psi_i^*} = 0 \quad (2.24)$$

Empleando la forma explícita para g :

$$\begin{aligned} \frac{\partial g}{\partial \psi_i^*} = & -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \psi_i(r) - \psi_i(r) \frac{Ze^2}{|r|} \\ & + \frac{1}{2} \sum_j \int dr' \frac{e^2}{|r_i - r_j|} |\psi_j(r')|^2 \psi_i(r_i) + \lambda_i \psi_i(r) = 0 \end{aligned} \quad (2.25)$$

Identificando al multiplicador de Lagrange como el eigenvalor de la energía, y a la densidad numérica electrónica como :

$$\lambda_i = -\varepsilon_i \quad (2.26)$$

además:

$$n(r) = \sum_j |\psi_j(r)|^2 \quad (2.27)$$

tendremos finalmente las ecuaciones de Hartree:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \psi_i(r) - \psi_i(r) \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \int dr' \frac{e^2 n(r')}{|r - r'|} \psi_i(r_i) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.28)$$

Donde el último término del lado derecho nos indica que se trata de la contribución de la interacción de los electrones con el núcleo atómico. Por comparación, ambas funciones de onda son iguales.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \int dr' \frac{e^2 n(r')}{|r_i - r'|} \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.29)$$

2.2 MÉTODO DE HARTREE - FOCK

La teoría de Hartree-Fock viene siendo la base fundamental para muchos métodos en el cálculo de estructuras electrónicas. Esta teoría representa una mejora al método de Hartree mencionado en el capítulo anterior debido a la inclusión del término de intercambio electrónico, debido esto al principio de exclusión de Pauli. Recordando la aproximación a la función de onda en el método de Hartree como el producto de orbitales atómicos :

$$\Psi(1,2,\dots,N) \rightarrow \psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_N(N) \quad (2.32)$$

donde las funciones $\psi_i(i)$ representan funciones para las coordenadas tridimensionales para el i -ésimo electrón. Recordando el principio de exclusión de Pauli, que nos indica que la función de onda total deberá ser antisimétrica para el intercambio de partículas, es claro ver que la representación de la función de onda en términos del producto de orbitales atómicos no cumple con esta condición. En la teoría de Hartree-Fock aún no estamos considerando efectos de correlación entre los electrones, sin embargo, sí tomamos en cuenta los efectos de intercambio debido a la inclusión del espín. Para ello, empleamos un determinante de Slater que nos asegure que la función de onda que estamos manejando sea antisimétrica en su totalidad. Para N electrones este determinante es descrito de la siguiente manera [1,2,3,5,14]:

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \dots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.33)$$

Las funciones de onda de las partículas son ortonormales, de modo que cumplen con la relación de ortonormalidad:

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.34)$$

La descripción del Hamiltoniano será mediante una descripción de la energía cinética de las partículas además de su energía potencial o de interacción (en este caso mediante una interacción Coulombiana) más el término de intercambio electrónico. La descripción queda representada del siguiente modo:

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle = & \sum_i \int d^3r \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 |\psi_i(\vec{r})|^2 + \frac{Ze^2}{r} |\psi_i(\vec{r})|^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \int d^3r d^3r' |\psi_i(\vec{r})|^2 |\psi_j(\vec{r}')|^2 \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \\ & - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \delta_{s_i s_j} \int d^3r d^3r' \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}') \psi_j^*(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}) \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \end{aligned} \quad (2.35)$$

Estas deltas nos indican que la sumatoria es solamente sobre j con el mismo número cuántico que i . Se aplica el criterio de minimización de la energía:

$$\delta_i \langle H \rangle = 0 \quad (2.37)$$

Se usa el método de los multiplicadores de Lagrange:

$$\sum_i \lambda_i \int dr \psi_i^*(r) \psi_i(r) + \langle \hat{H} \rangle = \int dr [f(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) + \sum_i \lambda_i \psi_i^*(r) \psi_i(r)] \quad (2.38)$$

que lleva a las ecuaciones de Euler-Lagrange [17]:

$$\frac{\partial g}{\partial \psi_i^*} - \sum_j \frac{\partial}{\partial X_j} \frac{\partial g}{\partial \psi_i / \partial X_j} = 0 \quad (2.39)$$

Realizando los cálculos tendremos:

$$\frac{\partial}{\partial \psi_i^*} \left[\sum_{i'} \psi_{i'}^*(r) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right) \psi_i(r) \right] = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right] \psi_i(r) \quad (2.40)$$

$$\frac{\partial}{\partial \psi_i^*} \left[\frac{1}{2} \sum_{i' \neq j} \int dr' \frac{e^2}{|r-r'|} \psi_{i'}^*(r) \psi_i(r) |\psi_j(r')|^2 \right] = \frac{1}{2} \sum_{i' \neq j} \int dr' \frac{e^2}{|r-r'|} \psi_i(r) |\psi_j(r')|^2 \quad (2.41)$$

$$\frac{\partial}{\partial \psi_i^*} \left[-\frac{1}{2} \sum_{i' \neq j} \int dr' \frac{e^2}{|r-r'|} \psi_{i'}^*(r) \psi_i^*(r') \psi_j^*(r') \psi_j(r) \right] = \frac{1}{2} \sum_{i' \neq j} \int dr' \frac{e^2}{|r-r'|} \psi_i(r') \psi_j^*(r') \psi_j(r) \quad (2.42)$$

De modo que finalmente tenemos:

$$\frac{\partial}{\partial \psi_i^*} \left[\sum_{i'} \lambda_i \psi_{i'}^*(r) \psi_i(r) \right] = \lambda_i \psi_i(r) \quad (2.43)$$

Sumando términos llegamos a la siguiente expresión para ésta ecuación:

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right] \psi_i(r) + \frac{1}{2} \int dr' \frac{e^2 n(r')}{|r-r'|} \psi_i(r) \\ & - \frac{1}{2} \sum_j \int dr' \frac{e^2}{|r-r'|} \psi_i(r') \psi_j^*(r') \psi_j(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \end{aligned} \quad (2.44)$$

que se llaman ecuaciones de Hartree-Fock. Comparando con la ecuación auto-consistente

(2.29) de Hartree:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} + \frac{1}{2} \int dr' \frac{e^2 n(r')}{|r-r'|} \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.29)$$

Nos podemos dar cuenta de la ventaja que representa el emplear el método de Hartree-Fock sobre el método de Hartree, pues este último no toma en cuenta el principio de Pauli, que es fundamental para expresar la interacción entre electrones. A este término también se le conoce como energía de intercambio primordial cuando hablamos de los funcionales de correlación-intercambio en DFT, como veremos más adelante.

En el método de Hartree-Fock, la función de onda que describe de manera más precisa la naturaleza del sistema es obtenida bajo la aproximación de orbitales atómicos en términos de un determinante de Slater. Esta es una función de onda más completa al incluir el principio de Pauli y efectos de intercambio electrónico. De este modo, mediante el método de Hartree-Fock tendremos un mejor cálculo para la energía del estado base del sistema analizado. Como ya vimos anteriormente el proceso para la determinación de la energía involucra la solución de un sistema de ecuaciones de Schrödinger acopladas mediante un método iterativo (es decir, un proceso de auto-consistencia) análogo al método de Hartree.

2.3 TEORÍA DE LOS FUNCIONALES DE LA DENSIDAD (DFT)

Cuando hablamos de los métodos *ab initio*, la primera derivación formal fue la realizada por Hartree [1]. Así se dio paso a un planteamiento más completo con las ampliaciones realizadas por Vladimir Fock al incluir efectos de intercambio entre los electrones, por eso se llama método de Hartree-Fock [2,3,5]. Hay que recordar también que una derivación muy rudimentaria para la energía electrónica en términos de la función de densidad electrónica $n(r)$ fue dada por el modelo de Thomas-Fermi (1927) [1,14]. Este modelo toma la energía de un gas de electrones no homogéneo como una funcional de la densidad. Este modelo es la forma más primitiva de DFT (*Density Functional Theory*), o teoría de los funcionales de la densidad. La formulación moderna de la DFT fue plasmada en las publicaciones realizadas por Kohn, Sham y Hohenberg en 1964 y 1965 [6,7]. En estos trabajos se expresan las propiedades del estado base, como energías totales, posiciones de equilibrio y momentos magnéticos en términos de la densidad electrónica $n(r)$:

$$n(r) = \sum_{k=1}^N |\psi_k(r)|^2 \quad (2.45)$$

Cabe remarcar la densidad electrónica $n(r)$ dada como la sumatoria sobre los estados ocupados de los cuadrados de la función de onda de los electrones, como en la ecuación anterior.

Además, al integrar la densidad en todo el espacio nos da el número total de electrones N del sistema:

$$\int d^3r n(r) = N \quad (2.46)$$

A su vez, la densidad de carga electrónica $\rho(r)$ está dada mediante la relación:

$$\rho(r) = e n(r) \quad (2.47)$$

Esto es con el fin de hacer una clara diferenciación entre la densidad electrónica y la densidad de carga electrónica. Ahora bien, al hablar de las razones por las cuales la DFT ha sido ampliamente empleada en épocas recientes es que toma en cuenta dos factores muy importantes en un sistema atómico, como son los efectos de intercambio y correlación electrónicos (el primero de ellos debido a que toma en cuenta el principio de exclusión de Pauli, mientras el segundo se refiere a los efectos de correlación dinámica de los electrones), y su vez, exige un tiempo computacional menos demandante que CI por ejemplo [5]. Otro punto a favor en el uso de DFT ha sido los cálculos en metales, en cuyo caso los resultados obtenidos para los orbitales d están más acordes a lo obtenido experimentalmente contrastados con el empleo del método de Hartree-Fock. Además el tiempo computacional requerido para obtener precisión en los cálculos es aproximadamente similar que en la teoría de HF.

Hay que recordar aquí un punto matemático importante, que la energía esta expresada como una funcional de la densidad electrónica. Para darnos una idea de lo que es una funcional podemos pensar primero en una función como una regla para pasar de una variable la cuál puede ser un escalar o un vector, a un número, como $f(x)$ o $f(\mathbf{r})$. Por ejemplo, la función x^2 y el producto escalar $\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}$ son funciones de un escalar y de un vector respectivamente. En este sentido, una función hace un mapeo. De un modo similar una funcional es una regla para ir de una función a un número. El argumento de una funcional es encerrado comúnmente en brackets cuadrados para distinguirlo de una función. Así, por ejemplo, $F[f]$ es una funcional de una función f [18].

La teoría de las funcionales de la densidad está fundamentada en los teoremas principales propuestos por Hohenberg y Kohn. El lema básico de la DFT es el que *la densidad del estado base $n(r)$ de un sistema ligado de electrones interactuantes bajo un potencial externo $V(r)$ determina a éste potencial de forma única* [19]. Aquí no pondré la demostración a este teorema, simplemente diré que su comprobación conlleva a que la densidad $n(r)$ determina el número de electrones N así como el potencial $V(r)$; dándonos así el hamiltoniano completo H y N para el sistema electrónico. Como vemos, $n(r)$ determina implícitamente todas las propiedades derivables de H a través de la solución de la ecuación de Schrödinger independiente o dependiente del tiempo. La prueba formal del método no fue dada hasta el año de 1964 por Hohenberg y Kohn, manejaban el caso del estado base para un gas de electrones no-interactuantes dentro de un potencial externo $v(r)$. Para una función dada $n(r)$ tendremos un valor correspondiente de la energía E . Dada esta situación, demostraban que existe una funcional universal para la densidad

$F[n(r)]$ independiente de $v(r)$, de tal modo que la expresión $E \equiv \int v(r)n(r)dr + F[n(r)]$ tiene un valor mínimo de la energía correcta del estado base asociada a $v(r)$ [6,7,19]. El detalle aquí, es que hace ver la forma explícita de la dependencia entre la funcional de la energía con la densidad electrónica. Para ello la DFT ha ido evolucionado con la derivación de un juego de ecuaciones de un solo electrón donde la teoría de la densidad electrónica puede ser aplicada. Si expresamos la energía electrónica del estado base, como lo hicieron Kohn y Sham, para un sistema de N electrones, tendremos [20]:

$$E = T[n] + \int v(r)n(r)dr + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr + E_{XC}[n] \quad (2.49)$$

Donde del lado derecho de la ecuación tenemos que $T[n]$ nos indica la energía cinética de los electrones; el segundo término nos describe un potencial externo, en este caso la interacción núcleo-electrón. El siguiente término es la interacción repulsiva entre las dos densidades electrónicas y por último está el término de correlación intercambio E_{XC} . En la DFT un Hamiltoniano para un orbital con espín de un solo electrón esta dada como las ecuaciones obtenidas por Kohn y Sham. Estas son derivadas al aplicar el principio variacional (ecuaciones de Euler-Lagrange) a la energía electrónica $E[\rho]$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_n \frac{Z_n}{|r-R_n|} + \int d^3r' n(r') \frac{e^2}{|r-r'|} + V_{XC}[n(r)] \right] \psi_k(r) = \varepsilon_k \psi_k(r) \quad (2.49)$$

donde los primeros 3 términos de lado izquierdo son los mismos que en Hartree. Vemos que en esta ecuación entran en juego la energía cinética de los electrones, la energía electrostática entre los electrones y el núcleo, la energía electrostática repulsiva entre el electrón y el campo generado por la densidad total de electrones $n(r)$, más un cuarto

término con el potencial de correlación-intercambio electrónico. La energía de correlación E_C la podemos definir en términos de la energía exacta E_{exacta} y la energía de Hartree-Fock E_{HF} [3,19] (la cual incluye todas las energías antes vistas como lo son : energía cinética, energía coulombiana, energía de Hartree, así como la energía de intercambio electrónico) dada por:

$$E_C = E_{exacta} - E_{HF} \quad (2.50)$$

El resultado principal de esta teoría radica en que existe una forma para este potencial, dependiente solamente de la densidad electrónica $n(r)$, la cual lleva a la energía del estado base (exacta), ecuación (2.44). La forma de este potencial no se conoce, pero para su obtención, es necesario llevar a cabo varias aproximaciones como se verá mas adelante. Usualmente la energía cinética no es evaluada directamente, de modo que la energía total para un sistema de muchos electrones la podemos escribir como [3,6,7,9]:

$$E[n] = \sum_{k=1}^N \varepsilon_k - \frac{\hbar^2}{2m} \int d^3r d^3r' n(r) \frac{1}{|r-r'|} n(r') + E_{xc}[n] - \int d^3r V_{xc}[n(r)]n(r) \quad (2.51)$$

donde el término E_{xc} es el de correlación-intercambio, y ε_k son los eigenvalores de la ecuación. Sabemos además, que el potencial de correlación-intercambio está relacionado con esta energía mediante la derivada funcional con respecto a la densidad. Esto significa tomar:

$$V_{xc}[n(r)] = \frac{\delta}{\delta n(r)} E_{xc} \quad (2.52)$$

De modo que si sabemos la forma de E_{XC} , el potencial V_{XC} se obtiene fácilmente. Más adelante veremos como estas funcionales son obtenidas mediante diversos cálculos y parametrizaciones. Hay que recordar aquí el significado físico de la herramienta matemática que estamos manejando. Una parte primordial se relaciona con los eigenvalores de Kohn-Sham de la ecuación auto-consistente, donde estos tienen como única función ser los parámetros de Lagrange que complementan las constricciones de ortogonalidad de los orbitales [9,16].

Al hacer una comparación entre estos tres diferentes métodos vemos que todos ellos tienen algo en común, específicamente el de la DFT y el de Hartree-Fock. Al analizarlos, vemos que ambos tienen como fondo al potencial de Hartree, la energía cinética de los electrones y a un potencial externo arbitrario, generalmente el potencial de interacción núcleo-electrón. En el caso de HF tomamos en cuenta el término de intercambio entre electrones con espín paralelo; es decir, que se evitan entre sí por resultado del principio de exclusión de Pauli. Hay que recordar que spines opuestos (parejas de electrones) no sienten esta interacción. Para el caso de DFT tenemos un nuevo término que nos describe los efectos de correlación dinámica e intercambio electrónico, es decir, el potencial V_{XC} . De este modo la DFT nos proporciona una mejor descripción y entendimiento de la naturaleza del sistema electrónico que estamos analizando por encima de los métodos de Hartree, y Hartree-Fock.

Capítulo 3

3.1 Aproximación de densidad local (LDA)

Como mencionamos anteriormente, el método descrito por Kohn y Sham es una aproximación que nos lleva a un resultado exacto. Esto teniendo en cuenta que la única aproximación realizada para esta descripción fue la aproximación de Born-Oppenheimer [5] que involucra fijar los núcleos atómicos en comparación con el movimiento de los electrones. Hemos hablado del potencial de correlación-intercambio $V_{XC}[n]$, pero aun desconocemos una expresión para éste. Para obtenerla necesitamos aproximaciones en la teoría. La primera de ellas es la Aproximación de Densidad Local (LDA – Local Density Approximation), la cual postula que la funcional de la energía E_{XC} puede ser expresada como sigue [3,4,6,7,9,19]:

$$E_{xc}^{LDA} = \int d^3r \varepsilon_{XC}[n(r)] n(r) \quad (3.1)$$

En la ecuación anterior el término $\varepsilon_{XC}[n(r)]$ nos indica la energía de correlación-intercambio para el gas de electrones homogéneo en términos de la densidad electrónica $n(r)$. Esto significa que cada volumen contribuye a la E_{XC} en una cantidad igual a la $\varepsilon_{XC}[n(r)]$ de un volumen idéntico lleno de un gas de electrones homogéneo, que tenga la misma densidad en todo su espacio como si fuese el material original en este volumen.

Este gas de electrones puede ser definido en términos de N electrones confinados en un cubo de volumen V donde exista una carga positiva suficiente para tener al sistema neutro. El gas es entonces definido como el límite cuando $N \rightarrow \infty$, y $V \rightarrow \infty$, en el cuál el cociente entre N/V se mantiene finito. Nada de esto nos indica que esta aproximación tenga que ser de esta forma, simplemente es una aproximación para la expresión de la energía del sistema [21]. Por construcción, se espera que LDA trabaje bien para sistemas altamente homogéneos. Sorprendentemente parece ser que esta aproximación además se adapta muy bien a situaciones realistas, en donde la densidad no permanece constante, sino que varía en el espacio.

Las limitaciones que tendríamos en una formulación local de correlación-intercambio son varias. En la literatura encontramos citas para la sobreestimación de la LDA para las energías de enlace de las moléculas y sólidos, mientras que en su defecto subestima las magnitudes de las energías totales. En sistemas atómicos la LDA también tiende a sobreestimar la energía a primera ionización y subestimar las transferencias de energía entre los estados *sp* y *sd*. Otros detalles encontrados en diversas citas bibliográficas para los cálculos LDA, nos indican que esta aproximación predice una fase fcc no magnética de un bulk de hierro en vez de una fase bcc ferromagnética correcta. En bulks de sólidos, LDA tiende a sobreestimar el modulo de bulk y subestimar las constantes de equilibrio de red [22].

Volviendo a la expresión para la energía de correlación-intercambio, vemos que el potencial de correlación intercambio estará dado como la variación respecto a la densidad :

$$V_{xc}^{LDA}[n(r)] = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[n(r)]}{\delta n(r)} = \varepsilon_{xc}[n(r)] + n(r) \frac{d \varepsilon_{xc}}{d n(r)} \quad (3.2)$$

Si separamos el término ε_{xc} , como la suma de una parte de correlación y otra de intercambio, tendremos que ambos pueden ser encontrados como la suma de ambos términos $\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c$, donde ambos términos están dados como [9]:

ε_x → Se calcula de forma exacta a partir del gas de electrones homogéneo en la aproximación de Hartree-Fock.

$$\varepsilon_x[n(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} [n(r)]^{1/3} \quad (3.3)$$

$$E_x^{LDA} = \int n(r) \varepsilon_x dr = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int [n(r)]^{4/3} dr \quad (3.4)$$

ε_c → se utilizan varias parametrizaciones diferentes a partir de resultados de cálculos Monte Carlo en su mayoría, donde los más destacados fueron los realizados por Ceperley y Alder en 1980 [23], además por Vosko, Wilk y Nusair en 1980 [24], así como los calculados por Lee, Yang y Parr en 1988 [25] entre varias otras más.

Podemos además escribir el potencial de correlación-intercambio en la aproximación LDA como la suma de una parte de intercambio más una parte de correlación. Así tendremos :

$$V_{xc}^{LDA} = V_x^{LDA} + V_c^{LDA} \quad (3.5)$$

Donde previamente ya se había encontrado el término de intercambio:

$$V_x^{LDA} = -\left[\left(\frac{3}{\pi}\right) n(r)\right]^{1/3} \quad (3.6)$$

Como mencionamos anteriormente, los potenciales para la energía de correlación están en constante desarrollo, entre los más importantes podemos mencionar el trabajo realizado por Perdew y Wang [26,27], las contribuciones hechas por Vosko, Wilk, Nusair (VWN) [24], además de los potenciales desarrollados por Lee, Yang y Parr (LYP) [25].

$$V_c^{LDA} = V_c^{VWN}, \quad V_c^{PW91}, \quad V_c^{LYP}, \quad etc.. \quad (3.7)$$

Recordemos además que la energía de correlación la definimos en términos de las interacciones instantáneas de los electrones. Como los electrones se repelen entre sí, tienden a alejarse unos de los otros. Por ejemplo, en el caso del helio, si un electrón está cerca del núcleo, en un determinado instante es energéticamente mas favorable que el otro electrón esté lejos del núcleo en ese mismo instante. Es por ello que generalmente se habla de un *hueco de Coulomb*, que rodea cada electrón en el átomo. Este hueco define una región en la cual la probabilidad de encontrar a otro electrón es pequeña. Los movimientos de los electrones están correlacionados entre sí, de modo que podemos hablar de una correlación electrónica.

3.2 Aproximación de densidad local con espín (local spin density) LSDA

En esta aproximación local se incluyen los efectos de espín de las partículas, cosa que no se había tomado en cuenta en la aproximación LDA. Mientras en la LDA los electrones con espín opuesto, apareados entre sí, tienen el mismo orbital espacial Kohn-Sham, la LSDA o llamada también LSD, permite que tales electrones tengan diferentes orbitales espaciales, ya sea sin considerar efectos de espín, así como espín \uparrow y espín \downarrow . Generalmente, cuando hablamos de la aproximación de densidad de espín local, estamos hablando de una parametrización de Perdew, Zunger. [28]. Para estas aproximaciones se interpola entre diferentes resultados como función de densidad $n(r)$ como la polarización

$$\zeta(r) = \frac{n \uparrow (r) - n \downarrow (r)}{n(r)} \quad \text{así tenemos :}$$

$$n(r) = n \uparrow (r) + n \downarrow (r) \quad (3.8)$$

donde la energía de correlación-intercambio la podemos expresar como la integral en todo el espacio. Tomando en cuenta estas dos contribuciones, espín y polarización, tendremos entonces la siguiente expresión para cuando no existe polarización [29]:

$$E_{XC}^{LSD}[n(r) \uparrow, n(r) \downarrow] = \int dr n(r) \varepsilon_{XC}[n(r) \uparrow, n(r) \downarrow] \quad (3.9)$$

Para cuando exista polarización, tendremos:

$$E_{XC}^{LSD}[n, \zeta] = \int dr n(r) \varepsilon_{XC}[n(r), \zeta(r)] \quad (3.10)$$

Para obtener el potencial de correlación-intercambio V_{XC}^{LSD} realizamos la derivada parcial de la energía E_{XC}^{LSD} respecto a la densidad electrónica :

$$V_{XC}^{LSD\pm} = \frac{\partial}{\partial n_{\pm}(r)} [n(r) \varepsilon_{XC}(n(r), \zeta(r))] \quad (3.11)$$

De este modo tenemos que el potencial V_{XC}^{LSD} será [9]:

$$V_{XC}^{LSD\pm} = \varepsilon_{XC}(n(r), \zeta(r)) + n(r) \frac{\partial \varepsilon_{XC}(n, \zeta)}{\partial n(r)} \pm (1 \mp \zeta) \frac{\partial \varepsilon_{XC}(n, \zeta)}{\partial \zeta(r)} \quad (3.12)$$

La contribución de los efectos de correlación a la energía del gas homogéneo de electrones, incluyendo los efectos espinoriales y de polarización. El término r_s hace referencia al radio de Bohr.

$$V_{\sigma}^{XC} = -\frac{0.611}{r_s} \left[\beta(r_s) \pm \frac{1}{3} \frac{\delta(r_s) \zeta}{1 \pm 0.297 \zeta} \right] \quad (3.13)$$

donde \pm hace referencia al spin \uparrow y al spin \downarrow . Las funciones $\beta(r_s)$ y $\delta(r_s)$ están dadas como:

$$\beta(r_s) = 1 + 0.0545 r_s \ln \left(1 + \frac{11.4}{r_s} \right) \quad (3.14)$$

$$\delta(r_s) = 1 - 0.036 r_s + 1.36 \frac{r_s}{(1 + 10 r_s)} \quad (3.15)$$

Existen otros términos generados por diferentes parametrizaciones para V_{XC}^{LSD} generados por Gunnarson y B.I. Lundqvist [30]. Además la LSDA emplea el hecho de que la energía de correlación-intercambio para un gas homogéneo de electrones depende solamente de la densidad y de la magnetización paralela a un campo magnético uniformemente aplicado H, el cual estabiliza al estado polarizado espinorial. De este modo, solamente dos cantidades son ocupadas para describir la energía del sistema.

Como aproximación básica, tenemos la correlación electrónica $\varepsilon_c(n \uparrow, n \downarrow)$ para la cual podemos emplear los resultados encontrados por Ceperley y Alder [23] realizando ajustes en el límite de altas densidades [28] Las energías de correlación pueden ser ajustadas con un error del 1% por simples expresiones como lo son:

$$\varepsilon_c(n/2, n/2) = 0.0311 \ln r_s - 0.048 + 0.0034 r_s \ln r_s - 0.0116 r_s \quad (3.16)$$

$$\varepsilon_c(n, 0) = 0.01555 \ln r_s - 0.0269 + 0.0013 r_s \ln r_s - 0.0048 r_s \quad (3.17)$$

Las primeras dos constantes en cada uno de las ecuaciones reproduce el límite exacto de altas densidades, mientras que los siguientes dos términos son encontrados al realizar un ajuste a $r_s = 1$ y 5. Parametrizaciones más elaboradas son válidas para todas las r_s , dadas por J.P Perdew, A. Zunger [28] y por S.H Vosko, L. Wilk, M. Nusair, [24]. La literatura nos dice que para moléculas de capa abierta y geometrías moleculares próximas a la disociación, la aproximación de densidad de espín local nos da mejores resultados que LDA [26].

3.3 Aproximación del Gradiente Generalizado GGA

Cuando queremos realizar una aproximación más acorde a la verdadera naturaleza de la densidad electrónica de un material, debemos tener en cuenta que la contribución correlación-intercambio en un volumen infinitesimal no solamente depende de la densidad de este volumen, sino además de la densidad de los volúmenes de los vecinos cercanos. De este modo esperaríamos que al introducir gradientes en la densidad electrónica tuviésemos resultados más precisos. A este tipo de aproximación se le conoce como Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) o bien *Generalized Gradient Approximation* en inglés. Méritos concernientes a esta aproximación incluyen la facilidad con la cual una funcional puede ser implementada en un código ya existente y el bajo costo computacional a la hora de realizar cálculos involucrando los gradientes de las densidades. Definiendo matemáticamente la energía de correlación-intercambio para sistemas que toman en cuenta el espín sin polarización, esta puede ser escrita como [3,9,29]:

$$E_{xc}^{GGA}[n(r)] = \int d^3r f(n(r), \nabla n(r)) \quad (3.18)$$

Si expresamos la energía en términos de las densidades espinoriales $n \uparrow$ y $n \downarrow$ para densidades lentamente variables, tendremos:

$$E_{xc}^{GGA}[n \uparrow, n \downarrow] = \int d^3r f(n \uparrow, n \downarrow, \nabla n \uparrow, \nabla n \downarrow) \quad (3.19)$$

Por su parte, el potencial de correlación-intercambio lo podemos expresar también en términos de esta expansión de gradientes:

$$V_{xc}[n(r)] = V_{xc}[n(r), \nabla n(r), \nabla(\nabla n(r)), \dots] \quad (3.20)$$

Usualmente, la energía de correlación-intercambio E_{XC}^{GGA} la expresamos como la suma de una parte de intercambio y otra parte de correlación, del mismo modo que se venia haciendo para el caso de LDA y LSDA:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (3.21)$$

Se cuenta con distintas funcionales para la energía de intercambio en GGA en los que destacan los desarrollados por Perdew y Wang en 1986 (PW86), otro por Becke en 1988 (B88). Actualmente uno de los más empleados es el funcional PW91, que es una mejora del realizado en 1986 por ellos mismos. A continuación expongo la forma explícita de la funcional de intercambio dada por Becke en 1988, (B88) [3,21] en orden de tener una idea clara acerca de una funcional de intercambio en GGA:

$$E_X^{B88} = E_X^{LSD} - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \frac{(n^\sigma)^{4/3} \chi_\sigma^2}{1 + 6b\chi_\sigma \sinh^{-1} \chi_b} dr \quad (3.22)$$

los parámetros están dados como: $\chi_\sigma \equiv \frac{|\nabla n^\sigma|}{(n^\sigma)^{4/3}}$, $\sinh^{-1} x = \ln \left[x + (x^2 + 1)^{1/2} \right]$ y el valor de

$b = 0.0042 a.u$ (unidades atómicas). Donde además, la expresión para E_X^{LSD}

$$E_X^{LSD} = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \int \left[(n^\alpha)^{4/3} + (n^\beta)^{4/3} \right] dr \quad (3.23)$$

Cálculos recientes incorporando la GGA sugieren que a pesar de que no existe funcional alguna que conlleve a una mejora sobre la LDA, los recientes funcionales empleados han mostrado cierta ventaja. Entre ellas esta el hecho de que tiende a mejorar los

cálculos para las energías totales, energías de ionización, energías de enlaces y frecuencias vibracionales de moléculas. Además la GGA expande y suaviza los enlaces, un efecto que muchas veces corrige la predicción realizada por la LSDA. Constantes de red, modulo de bulk, y energías de cohesión para metales simples o algunos de los metales de transición, particularmente los de la serie $3d$, se encuentran entre las mejoras encontradas en los cálculos cuando la GGA es empleada. Para facilitar cálculos prácticos, ε_{xc} y f deberán ser funciones analíticas parametrizadas. La energía de correlación-intercambio por partícula en un gas uniforme de electrones $\varepsilon_{xc}[n \uparrow, n \downarrow]$ esta bien establecida por un artículo de Perdew y Wang, en 1992, pero la expresión para $f(n \uparrow, n \downarrow, \nabla n \uparrow, \nabla n \downarrow)$ aun es cuestión de debate.

Otra ventaja es que tenemos una sola funcional de correlación-intercambio para la LDA, dado que existe una definición única para ε_{xc} pero hay libertad a la hora de incorporar el gradiente de la densidad, de modo que tenemos muchas versiones de GGA (aquí entran las diferentes versiones como lo son PW91, PBE, Becke, Lee/Yang/Parr empleadas en este trabajo) [25,26,27,31]. Lo que generalmente se hace en la práctica, es ajustar uno de estos candidatos de funcionales de GGA de pocos parámetros libres a un gran juego de datos experimentales sobre átomos y moléculas. Los mejores valores de estos parámetros son fijados de modo que la funcional está lista para ser usada rutinariamente en sólidos. Es por ello que al realizar un cálculo en GGA, estrictamente hablando no estamos realizando un cálculo de primeros principios o ab-initio, ya que información experimental esta siendo usada. Sin embargo, sí existen funcionales GGA de parámetros libres [25].

3.4 El método de auto-consistencia.

El más importante de los métodos aproximados para resolver la ecuación de Schrödinger para muchos electrones es el llamado método auto-consistente (o bien, Self-Consistence Field SCF). Como sabemos, ésta ecuación no puede ser resuelta analíticamente, de modo que tenemos que emplear métodos numéricos. La idea principal de éste método radica en tomar a cada electrón que se encuentre en el átomo como si estuviese en movimiento dentro de un “campo auto-consistente”, debido esto a un núcleo ligado con el resto de los electrones [4].

A continuación se mostrará en forma esquemática como es que se lleva a cabo el proceso de auto-consistencia para la resolución de las ecuaciones de Kohn y Sham. Como un primer paso, una densidad n_0 es estimada, y un Hamiltoniano H_{KS1} es construido. Este Hamiltoniano de Kohn y Sham esta expresado como la suma de los términos de energía cinética \hat{T}_0 además de la energía potencial de Hartree \hat{V}_H , energía de correlación-intercambio \hat{V}_{XC} y el potencial externo \hat{V}_{ext} .

$$H_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{XC} + \hat{V}_{ext} \quad (2.30)$$

Es decir, el Hamiltoniano está dado como:

$$H_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + V_{XC} + V_{ext} \quad (2.31)$$

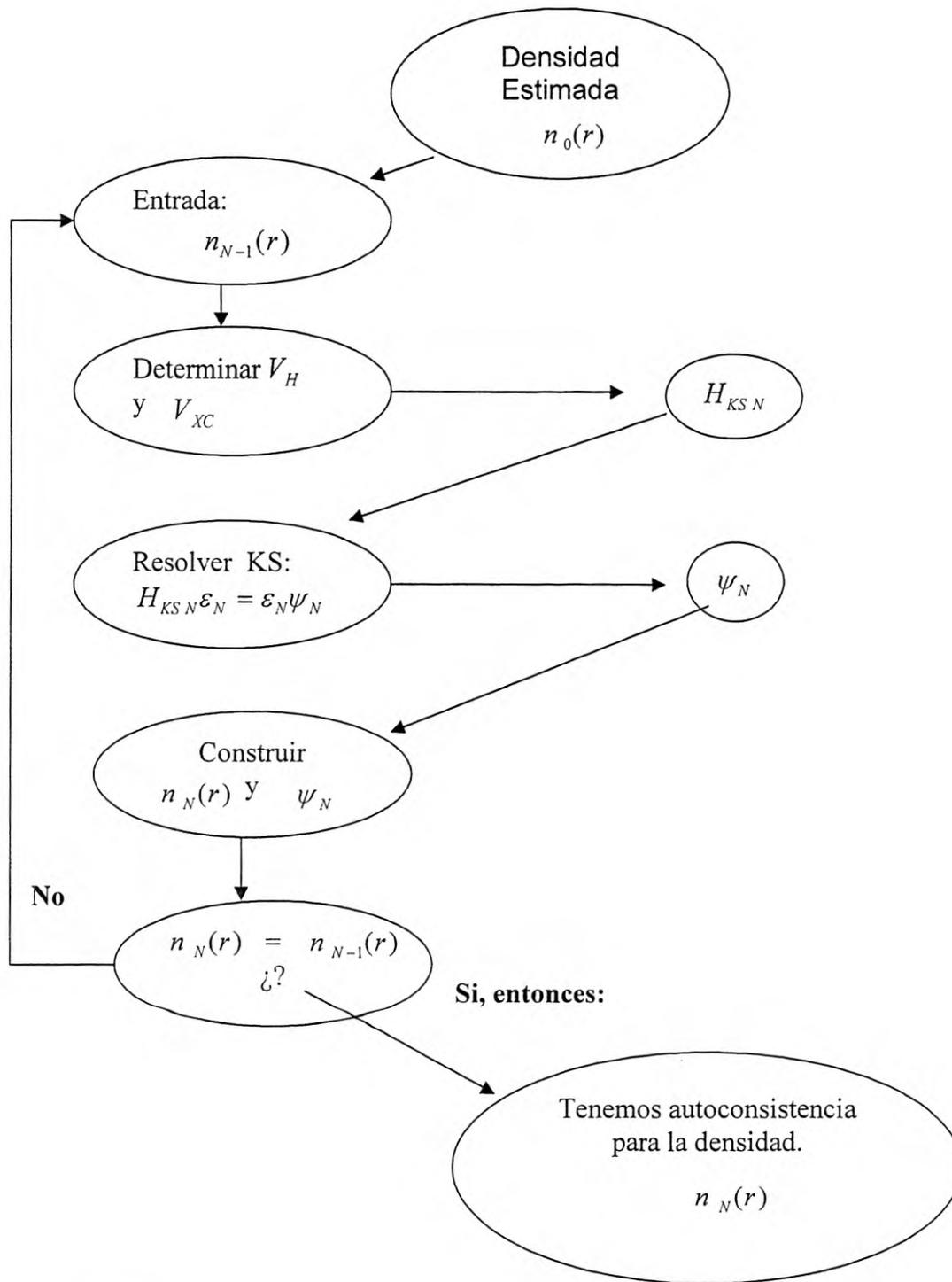


Diagrama 1

Proceso de auto-consistencia en N -iteraciones para resolver las ecuaciones de Kohn and Sham.

De este diagrama podemos deducir que el problema de eigenvalores está resuelto, de modo que un nuevo juego de ψ_1 para una densidad n_1 puede ser deducida. Lo mas probable es que la densidad n_0 difiera de la densidad n_1 , de modo que empleamos esta nueva densidad para calcular un H_{KS2} , la cual nos llevará a encontrar una nueva densidad n_2 , etc.. Este procedimiento puede ser seguido de tal modo que la serie converja a una densidad específica n_{final} la cuál nos genere un Hamiltoniano $H_{KS\ final}$, el cuál tenga como solución a la misma densidad n_{final} . Así decimos que la densidad final es consistente con el Hamiltoniano.



EL SABER DE MIS HEJOS
HARA MI GRANDEZA
BIBLIOTECA DE CIENCIAS
EXACTAS Y NATURALES

Capítulo 4

RESULTADOS

A continuación se presentan los cálculos para las energías de cada uno de los metales antes mencionados empleando el programa **fhi98PP**, el cuál nos permite realizar cálculos basados en DFT bajo distintos potenciales de correlación-intercambio. Para cada elemento, se selecciono su configuración electrónica definida como la más estable según la literatura consultada [49]. La configuración electrónica, así como la selección del potencial V_{XC} fue introducida en el archivo de entrada del programa, descrita en la parte del apéndice de esta tesis. Se obtuvo la energía total E_{Total} referente al estado base así como: energía cinética E_{KIN} , relativa al movimiento de los electrones; la energía de Coulomb $E_{Coulomb}$, o energía electrostática, de signo negativo originada debido a las interacciones atractivas entre el núcleo y los electrones; la energía de Hartree $E_{Hartree}$, definida como una cantidad positiva la cuál corresponde al equivalente clásico de la energía de Coulomb para la interacción entre dos densidades de carga; así como la energía de correlación-intercambio E_{XC} , originada como la suma entre la parte de intercambio electrónico E_X y los efectos de correlación electrónica E_C , donde fueron empleadas las distintas aproximaciones discutidas anteriormente. La energía total de cada átomo estará dada como la suma de todas éstas energías involucradas, como se ve en la siguiente expresión:

$$E_{Total} = E_{KIN} + E_{Hartree} + E_{Coulomb} + E_{XC} \quad (4.1)$$

Si ordenamos estas energías en base su valor, tenemos que la energía de Coulomb es la predominante en el átomo, seguida por la energía cinética y energía de Hartree. Finalmente la energía de correlación-intercambio contribuye en menor parte a la energía total, como se indica:

$E_{Coulomb}$ → Negativa por ser una fuerza atractiva entre el núcleo atómico Z y los electrones.

E_{KIN} → Positiva ya que es debida al movimiento de los electrones.

$E_{Hartree}$ → Positiva debido a las repulsiones electrónicas entre las densidades.

E_{XC} → Energía de correlación-intercambio

Además se realizaron cálculos para cada uno de los orbitales de cada átomo, bajo diferentes aproximaciones y distintos funcionales de correlación-intercambio, de modo similar al caso de las energías. Estos valores son presentados en sus respectivas tablas para cada elemento, que nos permiten analizar el comportamiento de los electrones más ligados al núcleo, así como ver que sucede con la energía para los electrones de las capas superiores. Las gráficas muestran el comportamiento de las funciones de onda radiales para los orbitales de cada átomo. Son presentadas en dos partes por cada elemento, la primera de ellas mostrando los orbitales más cercanos al núcleo mientras que la segunda muestra las capas menos ligadas al núcleo, enfocándonos principalmente en las últimas capas s y d , las cuales para estos metales resultan más ser las de interés. Se muestran también tablas donde analizamos el comportamiento de la energía total respecto al incremento en el número atómico así como una comparación entre las energías de ionización obtenidas en nuestros cálculos empleando DFT y las publicadas en la literatura con base experimental.

La metodología seguida para realizar los cálculos de la energía correspondientes a cada elemento fue el tomar la ecuación de Kohn-Sham (2.49) como punto de partida.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_l \frac{Z_l e^2}{|r - R_l|} + \int d^3 r' (r') \frac{e^2}{|r - r'|} + V_{XC}[n(r)] \right] \psi_k(r) = \varepsilon_k \psi_k(r) \quad (2.49)$$

Esta ecuación la resolvemos de modo autoconsistente para cada átomo con la ayuda del programa fhi98PP. Hay que recordar que el potencial de correlación-intercambio $V_{XC}[n(r)]$ se sustituye aquí bajo las diferentes aproximaciones como LDA, LSDA y GGA. Recordando que el potencial lo construimos con simetría esférica:

$$V(\vec{r}) = V(r) \quad (4.2)$$

de modo que solamente tenemos que resolver la parte radial de la ecuación de Kohn-Sham, dado que la parte angular queda expresada por los esféricos armónicos, así como la densidad:

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (4.3)$$

$$n(r) = \sum_{n,l,m} |\psi_{n,l,m}|^2 \quad (4.4)$$

Recordando la definición para los tres números cuánticos:

$n \rightarrow$ Número cuántico principal. Sus valores van de 1, 2, ...

$l \rightarrow$ Número cuántico de momento angular. Sus valores corren de 0, 1, 2, ..., $n-1$

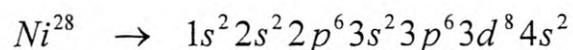
$m \rightarrow$ Número cuántico magnético. Toma los $2l+1$ valores $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

Cabe mencionar aquí para proceso de auto-consistencia escogemos una densidad inicial, la cuál puede ser una superposición de densidades de carga atómicas, combinaciones de orbitales tipo Slater (STO), funciones de onda gaussianas, hasta la densidad de carga uniforme de un gas de electrones de radio igual al átomo que hayamos escogido [18]. La auto-consistencia dependerá de que tan buena haya sido nuestra aproximación para la densidad. En el caso del programa **fhi98PP** la densidad inicial se da en términos de la encontrada en el método de Thomas-Fermi (Ec. 1.10). El criterio de convergencia empleado es en términos de la energía total. Esto es al resolver la ecuación de Kohn y Sham (2.49) la diferencia entre la energía de la $n-1$ corrida (E_{n-1}) deberá ser igual en un cierto rango de valor (generalmente en el rango de 1microHartree) a la energía de la n -ésima corrida (E_n). Es decir, cuando se cumpla: $E_{n-1} \cong E_n$ podemos decir que hemos encontrado la convergencia el método de autoconsistencia.

4.1 Níquel

El níquel es un metal que cuenta con un brillo lustroso color blanco. Es un metal duro con propiedades ferromagnéticas, el cuál puede ser fácilmente moldeado a una amplia variedad de formas de productos. Es un metal frecuentemente empleado como constituyente de varias aleaciones entre las cuales la más común corresponde a la del acero inoxidable. El platino cuenta con excelentes propiedades para servir de recubrimiento de modo que es empleado frecuentemente en aplicaciones de ingeniería para recubrir estructuras. Las propiedades de dureza y color del níquel pueden ser cambiadas por medio de aleaciones con cromo u oro. Su aleación con aluminio, cobalto y hierro forman alnico, un material fuertemente ferromagnético empleado en la elaboración de fuertes magnetos permanentes. Es empleado como recubrimiento en otros metales por su alta resistencia a la corrosión. Sabemos además de su empleo para la fabricación de monedas, cuchillos, tenedores, cucharas (acero inoxidable) y baterías recargables [46,47,48].

Todo esto lo hace un metal interesante para realizar cálculos bajo la DFT para su átomo. Siguiendo el procedimiento antes mencionado, su configuración electrónica más estable encontrada en la literatura y dada como parte del archivo de entrada del programa **fhi98PP**, para el átomo de níquel tenemos:



Se realizaron diversas corridas en el programa empleando potenciales de correlación-intercambio distintos. Las energías y eigenvalores fueron obtenidas después de resolver por autoconsistencia la ecuación de Kohn y Sham (Ec. 2.49). La siguiente tabla cada renglón corresponde a una corrida del programa, mostrando los valores encontrados para las energías totales, cinética, de Coulomb, de Hartree, así como de correlación-intercambio.

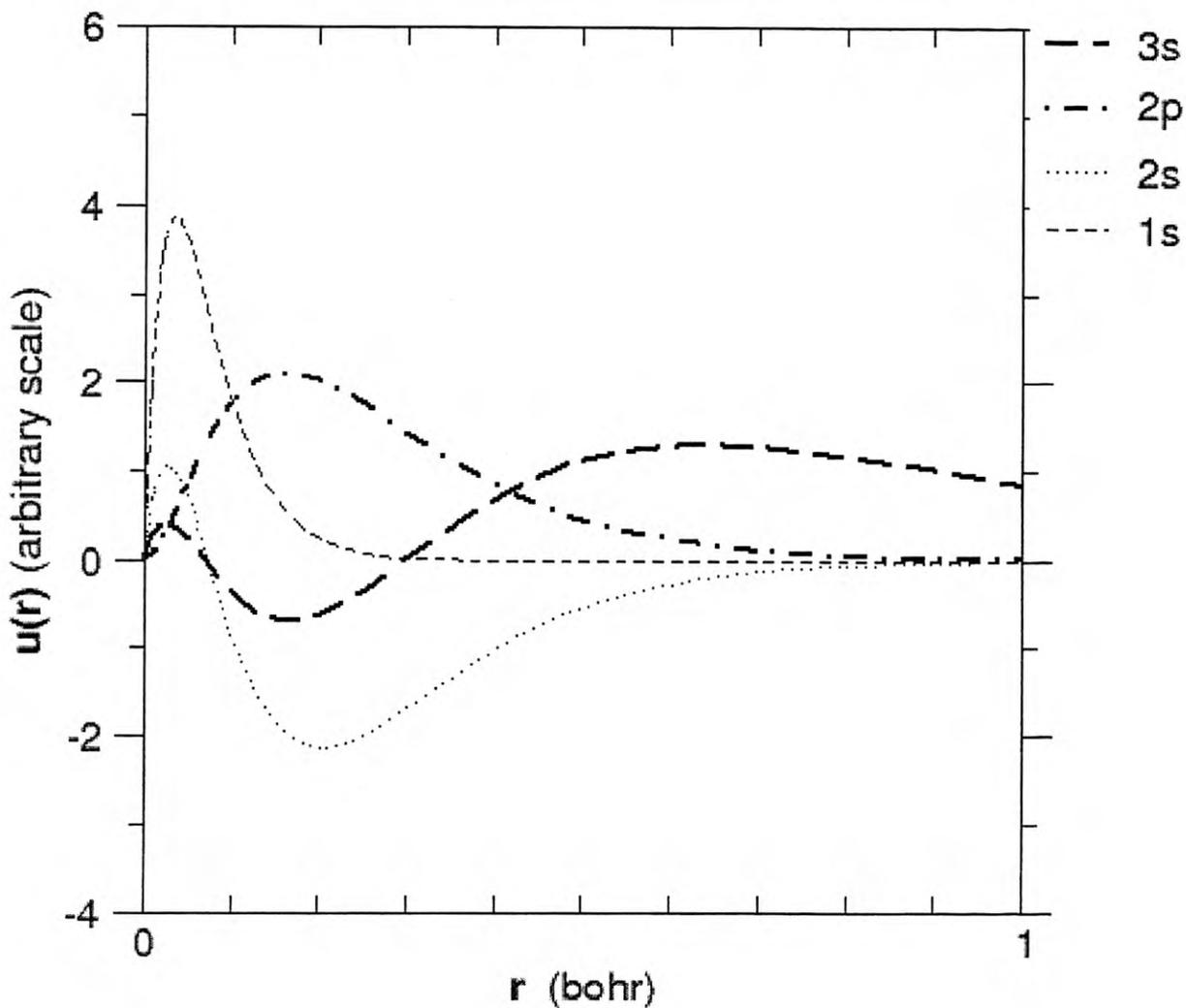
Funcional de Correlación-Intercambio V_{XC}	Energía Total E_{TOT}	Energía de Correlación-Intercambio E_{XC}	Energía Cinética E_{KIN}	Energía de Coulomb $E_{Coulomb}$	Energía de Hartree $E_{Hartree}$
LDA Wigner ^[50,51]	-1517.10834	-59.70813	1537.83437	-3644.69617	649.46159
SLDA Ceperley/Alder, Perdew/Wang 1991 ^[23,27]	-1518.06007	-60.70511	1538.47145	-3646.12361	650.29719
LDA Ceperley/Alder, Perdew/Zunger 1980 ^[23,28]	-1518.06058	-60.70556	1538.48222	-3646.13123	650.29398
LDA Exchange only ^[3,18]	-1515.63576	-58.22236	1537.74334	-3644.29740	649.14066
SGGA Perdew/Wang 1991 ^[26]	-1520.92083	-63.62164	1542.00935	-3649.98961	650.68106
GGA Becke, Lee/Yang/Parr 1988 ^[25]	-1520.88643	-63.57770	1542.08738	-3649.90348	650.50737

Tabla 1. Tabla correspondiente a varios cálculos para la energía total (Ec. 4.1) del átomo de níquel empleando distintos potenciales $V_{XC}[n]$ (primera columna lado izquierdo, referencias en superíndices). Se muestra además los valores de las siguientes energías: cinética E_{KIN} , de Coulomb $E_{Coulomb}$, de Hartree $E_{Hartree}$ y de correlación-intercambio E_{XC} . Las unidades están dadas en Hartrees.

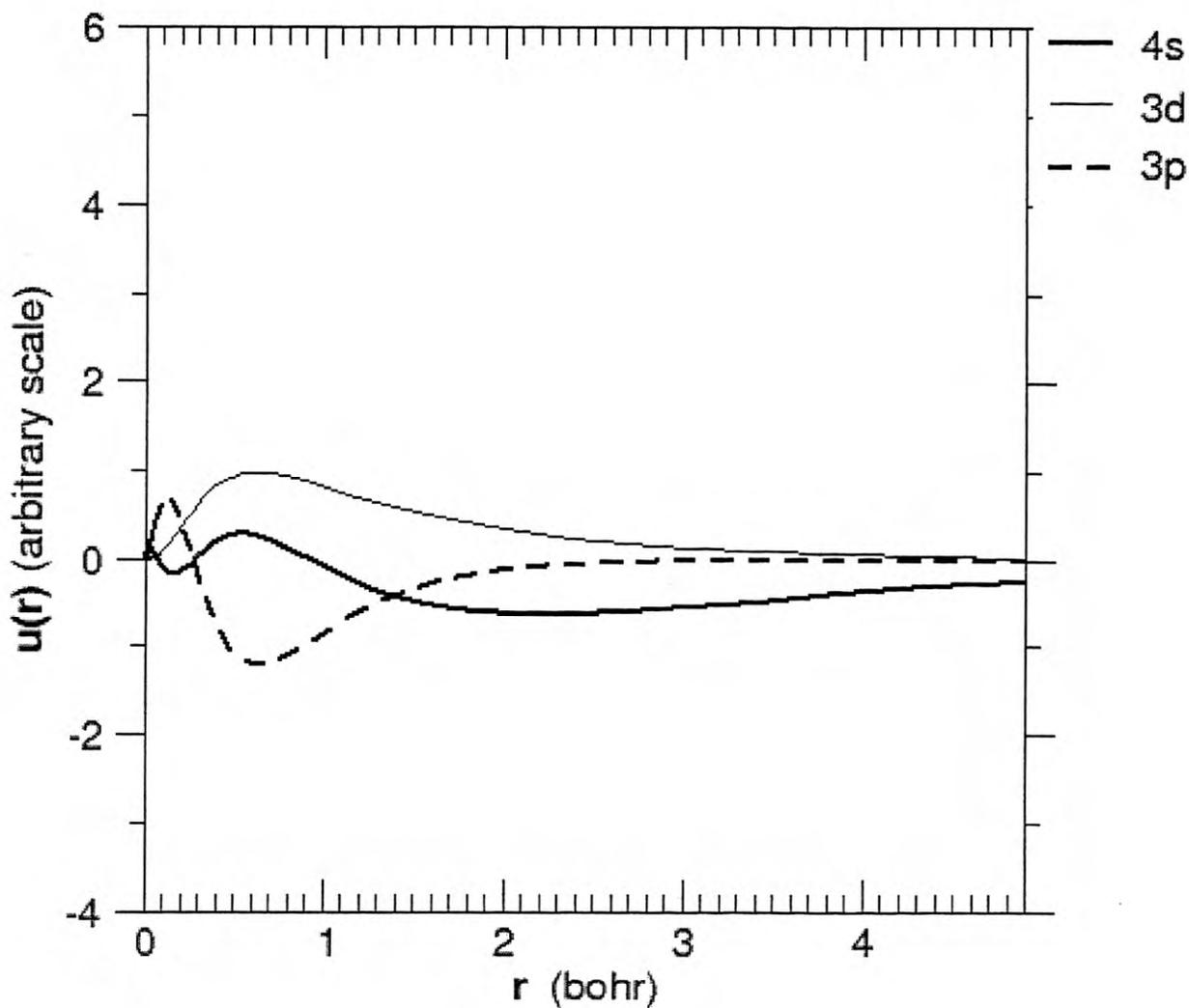
Número cuántico principal n	Número cuántico angular l	Ocupación de electrones	LDA Wigner ^[50,51]	SLDA Ceperley/Alder, Perdew/Wang 1991 ^[23,27]	LDA Ceperley/Alder, Perdew/Zunger 1980 ^[23,28]	SGGA Perdew/Wang 1991 ^[26]	LDA Exchange only ^[3,18]
1	0	2	-301.1239	-301.1650	-301.1665	-301.8583	-301.0816
2	0	2	-35.9907	-36.0080	-36.0086	-36.0897	-35.9484
2	1	6	-31.0029	-31.0221	-31.0227	-31.0564	-30.9607
3	0	2	-4.0522	-4.0608	-4.0608	-4.0813	-4.0094
3	1	6	-2.6104	-2.6188	-2.6187	-2.6253	-2.5676
3	2	8	-0.3298	-0.3359	-0.3358	-0.3291	-0.2871
4	0	2	-0.2183	-0.2153	-0.2156	-0.2096	-0.1787

Tabla 2. Comparación por columnas de los eigenvalores de los niveles electrónicos del átomo de níquel entre varios potenciales de correlación-intercambio (referencias en superíndices). Las tres primeras columnas representan los números cuánticos n , l así como los electrones que llenan esa capa. Podemos ver que conforme nos alejamos del núcleo, la energía tiende a disminuir y las diferencias entre LDA, LSDA y GGA se hacen presentes. Las unidades están dadas en Hartrees.

En las gráficas siguientes se muestran las funciones de onda radiales para el átomo de níquel. Aquí cada línea punteada representa un orbital diferente en la gráfica. Para el átomo de níquel podemos ver para las capas $3d$ y $4s$ (encontradas a distancias mayores a 2 radios de Bohr del núcleo) la densidad de probabilidad de encontrar electrones aún permanece distinta de cero, a diferencia del resto de las capas consideradas como internas.



Gráfica 1. Gráfica correspondiente a las funciones de onda radiales (Ec. 4.3) para distintos orbitales del átomo de níquel. Se muestran los primeros cuatro orbitales más ligados al núcleo (distancia menor a 1 Bohr), los cuales cuentan con una energía mucho mayor en comparación a los estados menos ligados.

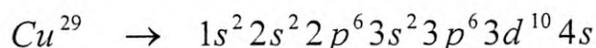


Gráfica 2. Gráfica correspondiente a las funciones de onda radiales (Ec. 4.3) para distintos orbitales del átomo de níquel. Se muestran los últimos 3 orbitales (distancias mayores a 3 Bohr para capa d y s) los cuales cuentan con una energía muy pequeña en comparación a los estados más ligados. Estas últimas dos capas le dan sus propiedades metálicas específicas a este elemento así como a su vez participan en la formación de enlaces con otros átomos.

4.2 Cobre

Otro de los metales que consideramos fue el cobre. Este es un metal noble, el cuál es considerado como uno de los mejores metales conductores de electricidad así como de calor, motivo por el cuál es fuertemente empleado en la industria eléctrica en cableado para conexiones debido a su alta conductividad así como su bajo costo. Del cobre podemos comentar que es un metal de color rojizo, con un característico lustre metálico. Entre sus propiedades se encuentran su gran maleabilidad (fabricación de hojas de cobre muy delgadas) así como ductilidad (cableado con diámetros muy pequeños), además de sus bien conocidas aleaciones como lo son el bronce y el latón. Podemos mencionar además sus aplicaciones en electroimanes, motores eléctricos, en circuitos integrados, lentes de cristales de cobre en radiología para la detección de células cancerígenas. Como vemos, es un metal con una amplia variedad de aplicaciones tecnológicas lo cuál lo hacen hacer de él, motivo de interés para su estudio [35,36,37]. Del mismo modo que el oro, para el cobre también llevamos a cabo cálculos concernientes al estudio de sus propiedades atómicas como lo son su energía para el estado base, así como las energías mencionadas anteriormente.

Como sabemos, para el cobre su configuración electrónica más estable nos indica que tiene un lleno en la capa d , con un electrón de valencia en su última capa la $4s$. Esta fue la configuración dada en el archivo de entrada del programa para el cobre:



Funcional de Correlación-Intercambio V_{XC}	Energía Total E_T	Energía de Correlación-Intercambio E_{XC}	Energía cinética E_{KIN}	Energía de Coulomb $E_{Coulomb}$	Energía de Hartree $E_{Hartree}$
LDA Wigner ^[50,51]	-1651.24565	-63.83084	1675.46336	-3979.51374	716.63557
SLDA Ceperley/Alder, Perdew/Wang 1991 ^[23,27]	-1652.26352	-64.90170	1676.13373	-3981.14059	717.64503
LDA Ceperley/Alder, Perdew/Zunger 1980 ^[23,28]	-1652.26402	-64.90203	1676.14560	-3981.14718	717.63960
LDA Exchange only ^[3,18]	-1649.71288	-62.28262	1675.37472	-3979.06162	716.25663
SGGA Perdew/Wang 1991 ^[26]	-1655.25582	-67.95181	1679.84129	-3985.22077	718.07547
GGA Becke, Lee/Yang/Parr 1988 ^[23]	-1655.20831	-67.88982	1679.91446	-3985.02680	717.79385

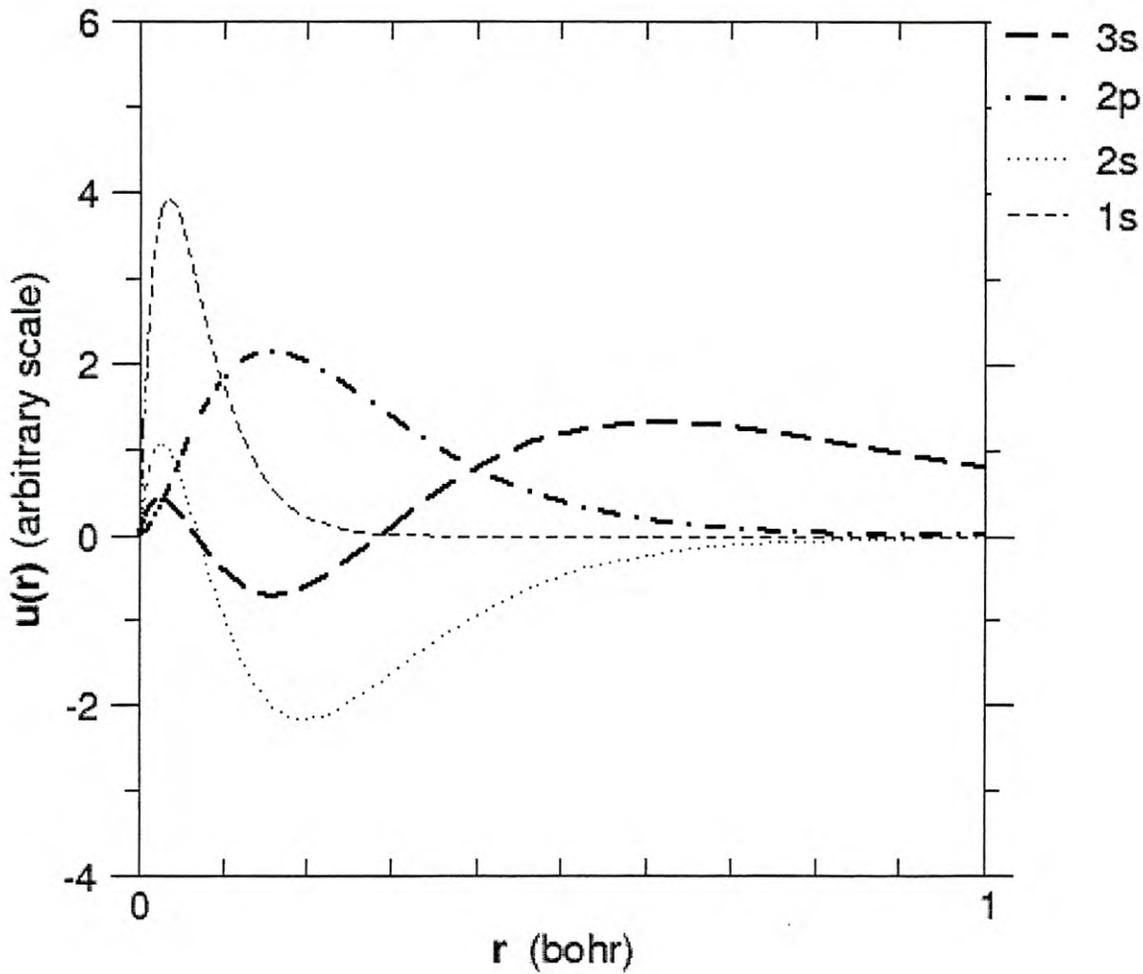
Tabla 3. Tabla correspondiente a varios cálculos para la energía total (Ec. 4.1) del átomo de cobre empleando distintos potenciales $V_{XC}[n]$ (primera columna lado izquierdo, referencias superíndices). Se muestra además los valores de las siguientes energías: cinética E_{KIN} , de Coulomb $E_{Coulomb}$, de Hartree $E_{Hartree}$ y de correlación-intercambio E_{XC} . Las unidades están dadas en Hartrees.

Ahora bien, para esta misma configuración electrónica del átomo de cobre, fueron calculados los valores correspondientes a sus orbitales empleando 5 diferentes funcionales de la densidad:

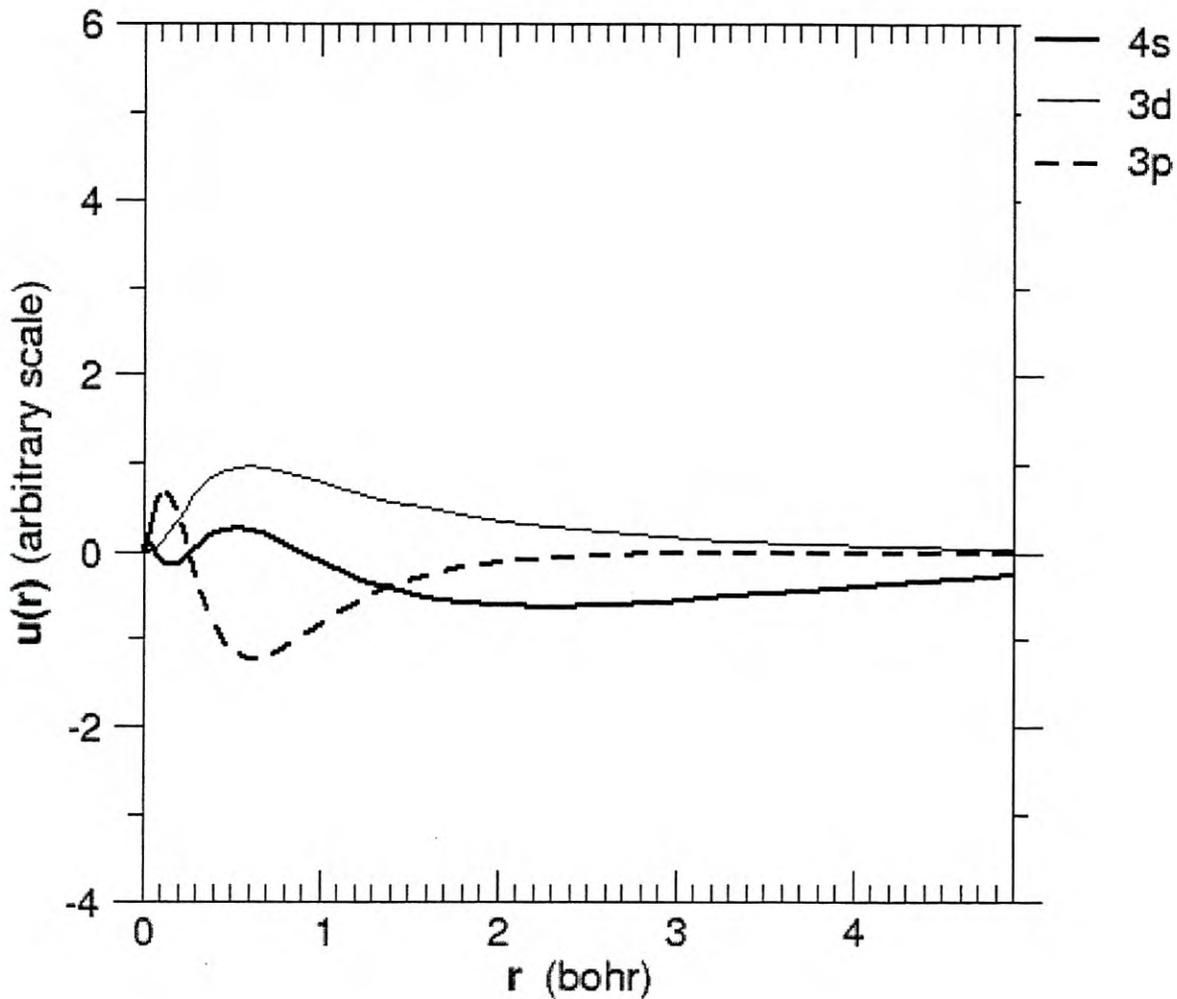
Número cuántico principal n	Número cuántico angular l	Ocupación de electrones	LDA Wigner ^[50,51]	SLDA Ceperley/Alder, Perdew/Wang 1991 ^[23,27]	LDA Ceperley/Alder, Perdew/Zunger 1980 ^[23,28]	SGGA Perdew/Wang 1991 ^[26]	LDA Exchange only ^[3,18]
1	0	2	-324.5832	-324.6200	-324.6215	-325.3420	-324.5424
2	0	2	-38.9562	-38.9687	-38.9694	-39.0534	-38.9157
2	1	6	-33.6637	-33.6780	-33.6788	-33.7135	-33.6232
3	0	2	-4.1899	-4.1950	-4.1950	-4.2151	-4.1486
3	1	6	-2.6423	-2.6471	-2.6472	-2.6530	-2.6009
3	2	10	-0.1928	-0.1957	-0.1957	-0.1879	-0.1514
4	0	1	-0.1828	-0.1785	-0.1788	-0.1714	-0.1446

Tabla 4. Comparación por columnas de los eigenvalores de los niveles electrónicos del átomo de níquel entre varios potenciales de correlación-intercambio (referencias superíndices). Las tres primeras columnas representan los números cuánticos n , l así como los electrones que llenan esa capa. Podemos ver que conforme nos alejamos del núcleo, la energía tiende a disminuir y las diferencias entre LDA, LSDA y GGA se hacen presentes. Las unidades están dadas en Hartrees.

En las gráficas siguientes se muestran las funciones de onda radiales para el átomo de cobre. Cada línea distinta representa un orbital diferente en la gráfica. Podemos ver en referencia a los orbitales, que para las capas $3d$ y $4s$ la densidad de probabilidad de encontrar electrones para distancias de separación del núcleo atómico mayores a 2 radios de Bohr aun permanece distante de cero, a diferencia del resto de las capas consideradas como internas.



Gráfica 3. Gráfica correspondiente a las funciones de onda radiales (Ec. 4.3) para distintos orbitales del átomo de cobre. Se muestran los primeros cuatro orbitales más ligados al núcleo (distancia menor a 1 Bohr), los cuales cuentan con una energía mucho mayor en comparación a los estados menos ligados.

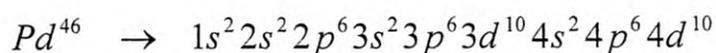


Gráfica 4. Gráfica correspondiente a las funciones de onda radiales (Ec. 4.3) para distintos orbitales del átomo de cobre. Se muestran los últimos 3 orbitales (distancias mayores a 3 Bohr para capa d y s) los cuales cuentan con una energía muy pequeña en comparación a los estados más ligados. Estas últimas dos capas le dan sus propiedades metálicas específicas a este elemento así como a su vez participan en la formación de enlaces con otros átomos.

4.3 Paladio

El paladio es otro de los metales que escogimos para realizar nuestros cálculos empleando la DFT. Este es un metal correspondiente al grupo de los metales de transición. Es de color blanco acerado y no pierde el lustre al entrar en contacto con el aire. Cuenta con el punto de fusión y densidad más baja del grupo de metales del platino (grupo formado por seis elementos, entre ellos el platino, paladio, iridio, osmio, rodio y rutenio, llamado así por tener una composición química muy similar). Entre sus características principales está la de ser un metal blando muy dúctil, también presenta una alta resistencia a la oxidación y corrosión a altas temperaturas. Entre sus aplicaciones industriales destaca el hecho de ser empleado en una amplia variedad de usos en catálisis (es decir, un catalizador es una sustancia química que acelera la tasa de cambio de una reacción química sin ser consumida durante la reacción) en procesos de hidrogenación y reacciones de deshidrogenación; así como en aleaciones con otros elementos del grupo del platino para uso en joyería (oro blanco, al combinarse con oro), en piezas dentales, en la fabricación de relojes, instrumentos de cirugía así como contactos eléctricos. Es por ello que el paladio se convierte así en otro metal de interés de estudio [41,42,43].

La configuración electrónica más estable encontrada para el átomo de paladio y dada en el archivo de entrada es la siguiente:



Los cálculos realizados con DFT para el átomo de paladio arrojaron los siguientes resultados para las energías totales, cinética, de correlación-intercambio así como la energía de Hartree, donde fueron empleados de nueva cuenta 5 diferentes tipos de funcionales de la densidad.

La tabla siguiente resume estos resultados:

Funcional de Correlación Intercambio V_{XC}	Energía Total E_{TOT}	Energía de Correlación-Intercambio E_{XC}	Energía Cinética E_{KIN}	Energía de Coulomb $E_{Coulomb}$	Energía de Hartree $E_{Hartree}$
LDA Wigner ^[50,51]	-1517.10834	-59.70813	1537.83437	-12183.51798	649.46159
LDA Ceperley/Alder, Perdew/Wang 1991 ^[23,27]	-1518.06007	-60.70511	1538.47145	-12186.29910	650.29719
SLDA Ceperley/Alder, Perdew/Zunger 1980 ^[23,28]	-1518.06058	-60.70556	1538.48222	-12186.30468	650.29398
LDA Exchange only ^[3,18]	-1515.63576	-58.22236	1537.74334	-12182.75537	649.14066
SGGA Perdew/Wang 1991 ^[26]	-1520.92083	-63.62164	1542.00935	-12194.33028	650.68106
GGA Becke, Lee/Yang/Parr 1988 ^[25]	-1520.88643	-63.57770	1542.08738	-12193.71915	650.50737

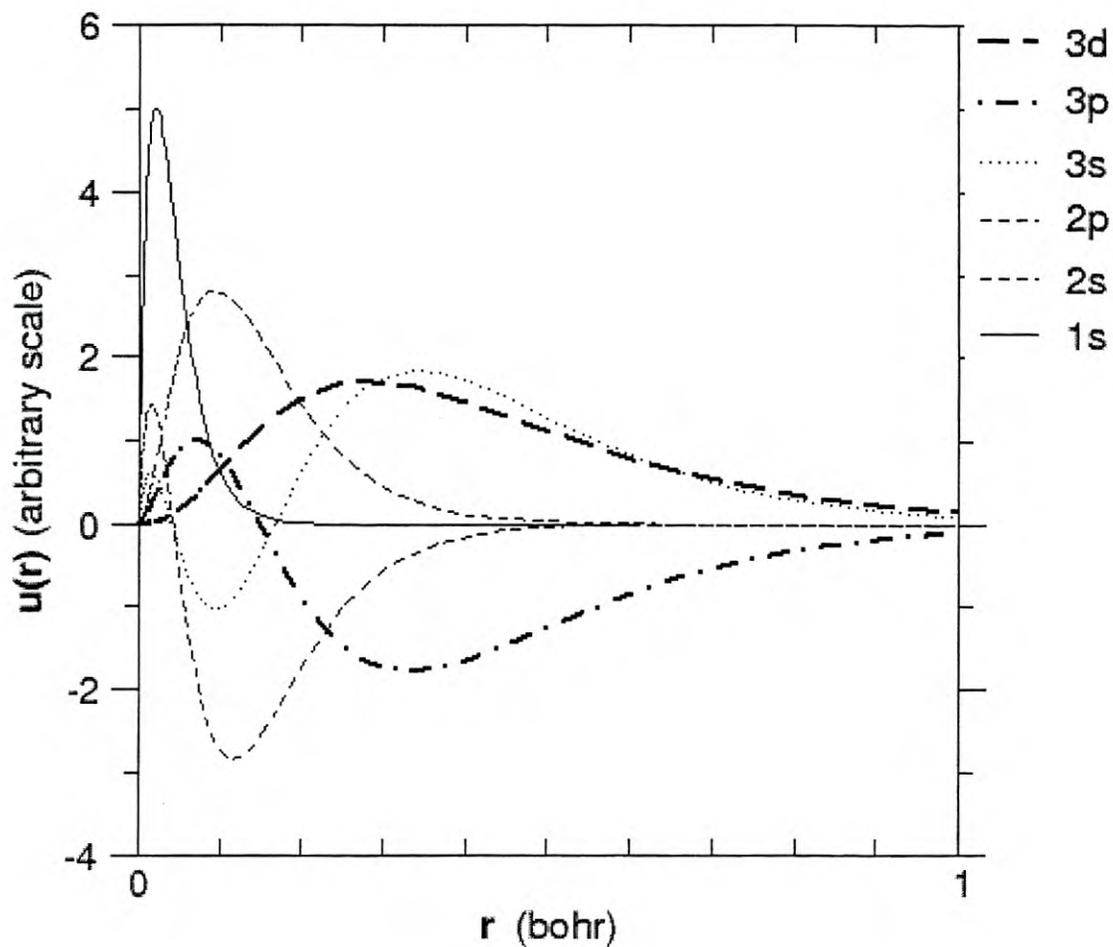
Tabla 5. Tabla correspondiente a varios cálculos para la energía total (Ec. 4.1) del átomo de paladio empleando distintos potenciales $V_{XC}[n]$ (primera columna lado izquierdo, referencias en superíndices). Se muestra además los valores de las siguientes energías: cinética E_{KIN} , de Coulomb $E_{Coulomb}$, de Hartree $E_{Hartree}$ y de correlación-intercambio E_{XC} . Las unidades están dadas en Hartrees.

Los resultados obtenidos para los eigenvalores de los orbitales electrónicos se resumen en la siguiente tabla.

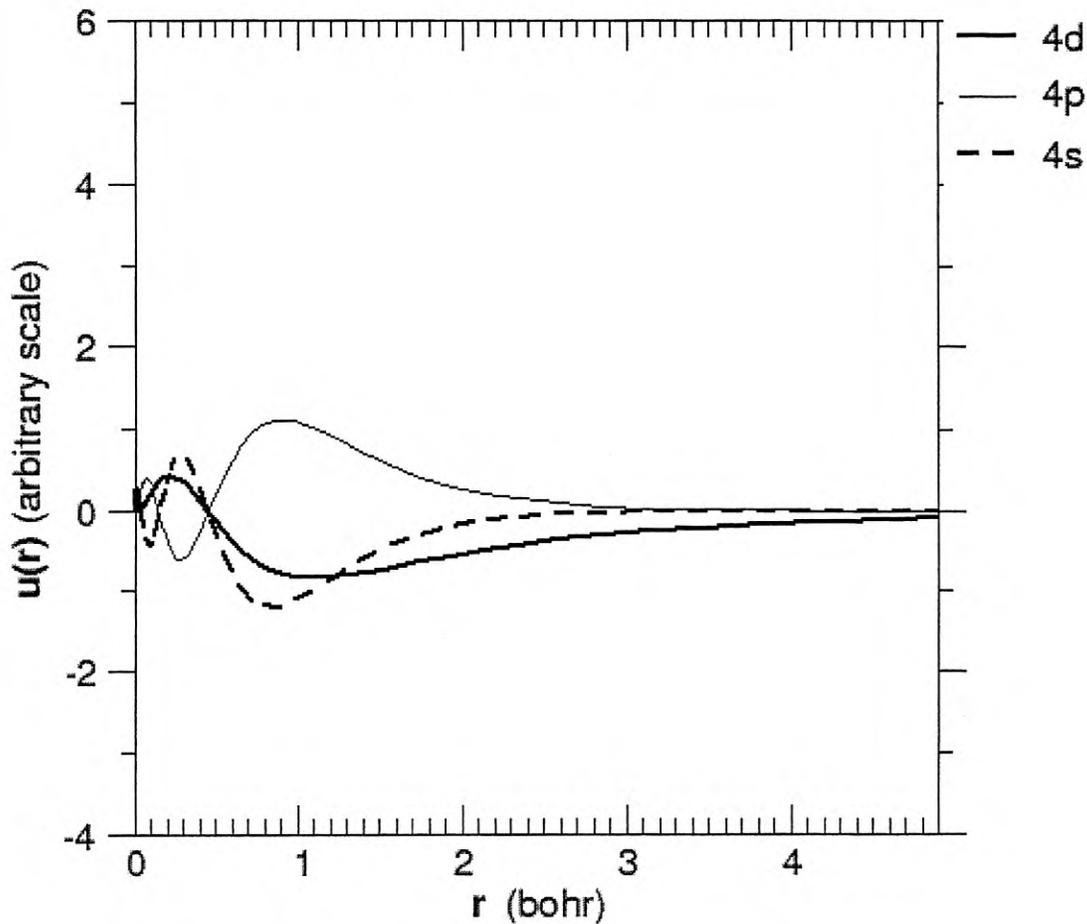
Número cuántico principal n	Número cuántico angular l	Ocupación de electrones	LDA Wigner ^[50,51]	SLDA Ceperley/Alder, Perdew/Wang 1991 ^[23,27]	LDA Ceperley/Alder, Perdew/Zunger 1980 ^[23,28]	SGGA Perdew/Wang 1991 ^[26]	LDA Exchange only ^[3,18]
1	0	2	-886.9257	-886.9731	-886.9754	-888.2161	-886.8860
2	0	2	-129.5068	-129.5310	-129.5324	-129.6826	-129.4674
2	1	6	-116.1843	-116.2102	-116.2116	-116.2775	-116.1449
3	0	2	-23.3215	-23.3343	-23.3351	-23.3774	-23.2817
3	1	6	-18.9429	-18.9557	-18.9565	-18.9710	-18.9031
3	2	10	-11.9654	-11.9783	-11.9791	-11.9688	-11.9257
4	0	2	-3.1368	-3.1397	-3.1398	-3.1386	-3.0964
4	1	6	-1.8849	-1.8875	-1.8876	-1.8840	-1.8443
4	2	10	-0.1580	-0.1583	-0.1585	-0.1511	-0.1170

Tabla 6. Comparación por columnas de los eigenvalores de los niveles electrónicos del átomo de paladio entre varios potenciales de correlación-intercambio (referencias en superíndices). Las tres primeras columnas representan los números cuánticos n , l así como los electrones que llenan esa capa. Podemos ver que conforme nos alejamos del núcleo, la energía tiende a disminuir y las diferencias entre LDA, LSDA y GGA se hacen presentes. Las unidades están dadas en Hartrees.

A continuación podemos observar las correspondientes funciones de onda radiales para cada uno de los orbitales del átomo de paladio. Vemos que los orbitales de las capas internas como la $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, $3d$ tienen una probabilidad distinta de cero de encontrar electrones a 1 radio de Bohr del núcleo. A 2 radios de Bohr todavía encontramos electrones. Más sorprendente es que a 3 radios de Bohr aún se sigue encontrando electrones. Esto nos indica que la capa $4d$ es la que participa en la formación de enlaces cuando el paladio es sometido a aleaciones con otros metales.



Gráfica 5. Gráfica correspondiente a las funciones de onda radiales (Ec. 4.3) para distintos orbitales del átomo de paladio. Se muestran los primeros seis orbitales más ligados al núcleo (distancia menor a 1 Bohr), los cuales cuentan con una energía mucho mayor en comparación a los estados menos ligados.

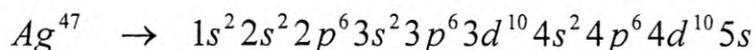


Gráfica 6. Gráfica correspondiente a las funciones de onda radiales (Ec. 4.3) para distintos orbitales del átomo de níquel. Se muestran los últimos 3 orbitales (distancias mayores a 3 Bohr para capa *d* y *s*) los cuales cuentan con una energía muy pequeña en comparación a los estados más ligados. La capa *d* le da sus propiedades metálicas específicas a este elemento así como a su vez participa en la formación de enlaces con otros átomos.

4.4 Plata

Este es otro de los metales considerados como metal noble. La plata es un metal blanco, mucho más denso que el cobre pero con un punto de fusión más bajo. La demanda por este elemento está dada en tres aplicaciones básicas: en la industria, en procesos fotográficos, y en usos decorativos y joyería. El motivo por el cuál es de interés de estudio para nosotros radica en sus propiedades únicas como lo son: dureza, maleabilidad, ductilidad así como una por contar con una excelente conductividad eléctrica y térmica, también por su alta propiedad de reflexión de la luz, y su capacidad de resistir un amplio rango de temperaturas extremas. Entre las aplicaciones tecnológicas directas se encuentra su empleo en motores de alto desempeño, por sus extraordinarias índices de fatiga y resistencia a la corrosión; sus aleaciones proveen una gran fuerza en uniones de soldaduras; su empleo como catalizador debido a que es reconocido como un metal con una gran afinidad de ganar átomos de oxígeno para procesos de oxidación; formando celdas fotoeléctricas; como bactericida para prevenir el crecimiento de bacterias en filtros; además de ser reconocido como el mejor conductor eléctrico de todos los metales, es por ello su gran uso en la industria eléctrica, electrónica y nano-electrónica. Así, como vemos es uno de los metales que más aplicaciones tiene en un amplio rango de aspectos tecnológicos, haciendo fundamental un estudio sobre el mismo [38,39,40].

Empleando la metodología antes descrita, para un átomo de plata calculamos las diferentes energías ya antes vistas. Partimos de su estructura fundamental como lo es su configuración electrónica más estable:



Funcional de Correlación-Intercambio	Energía Total E_T	Energía de Correlación-Intercambio E_{XC}	Energía cinética E_{KIN}	Energía de Coulomb $E_{Coulomb}$	Energía de Hartree $E_{Hartree}$
LDA Wigner ^[50,51]	-5309.18735	-142.12012	5515.04184	-12840.09670	2157.98762
SLDA Ceperley/Alder, Perdew/Wang 1991 ^[23,27]	-5311.13441	-144.12668	5516.18717	-12842.80751	2159.61262
LDA Ceperley/Alder, Perdew/Zunger 1980 ^[23,28]	-5311.14328	-144.13537	5516.21058	-12842.82053	2159.60204
LDA Exchange only ^[3,18]	-5306.67656	-139.59269	5514.91745	-12839.41141	2157.41010
SGGA Perdew/Wang 1991 ^[26]	-5316.86286	-149.92312	5523.58921	-12851.05339	2160.52444
GGA Becke, Lee/Yang/Parr 1988 ^[25]	-5316.61548	-149.65451	5523.64183	-12850.57048	2159.96767

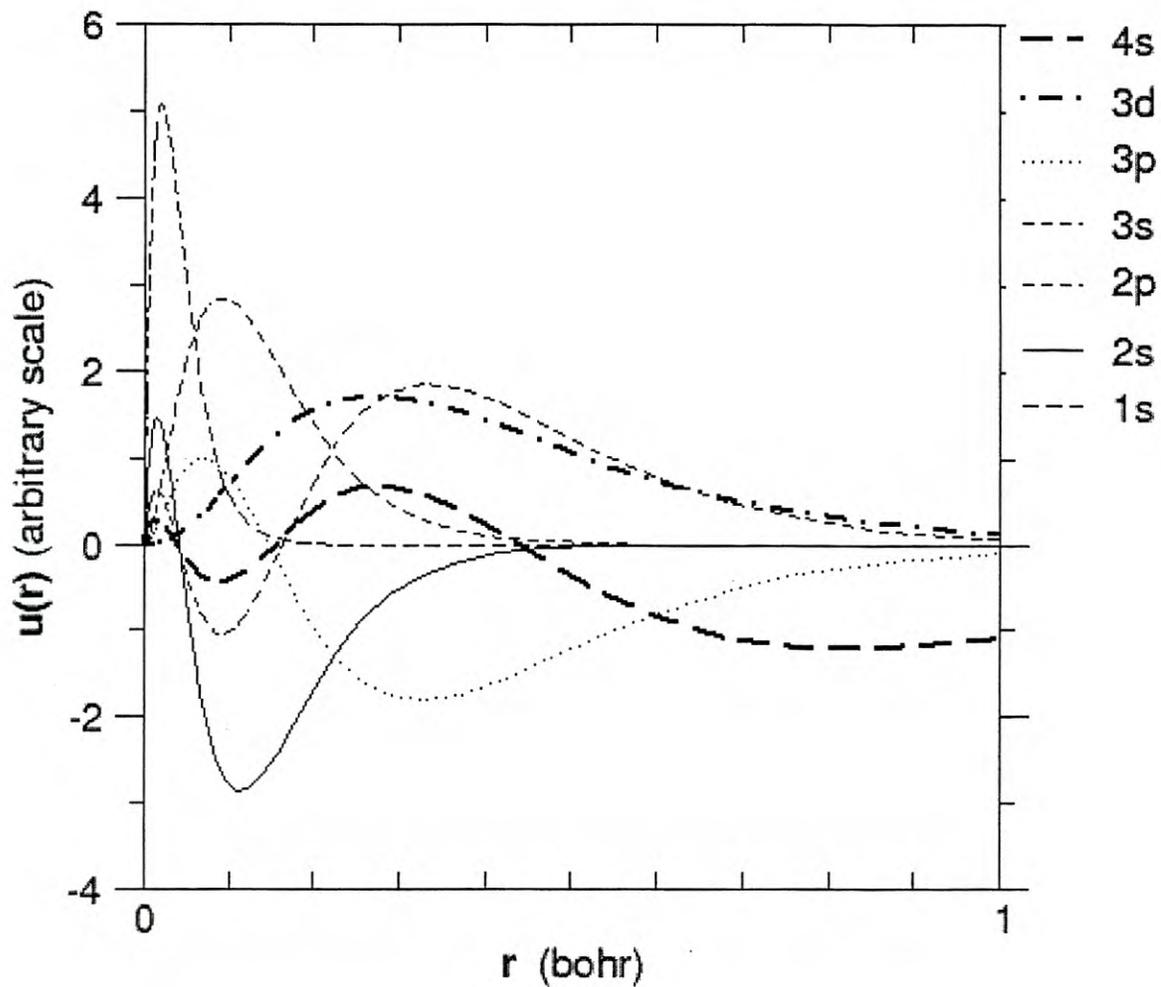
Tabla 7. Tabla correspondiente a varios cálculos para la energía total (Ec. 4.1) del átomo de plata empleando distintos potenciales $V_{xc}[n]$ (primera columna lado izquierdo, referencias en superíndices). Se muestra además los valores de las siguientes energías: cinética E_{KIN} , de Coulomb $E_{Coulomb}$, de Hartree $E_{Hartree}$ y de correlación-intercambio E_{XC} . Las unidades están dadas en Hartrees.

En la plata se presentan los 5 funcionales de la densidad empleados para calcular la energía de cada nivel electrónico. En las 3 primeras columnas aparece descrita la configuración electrónica mostrándonos el número cuántico principal, el número cuántico angular, así como el número de electrones que ocupan cada orbital.

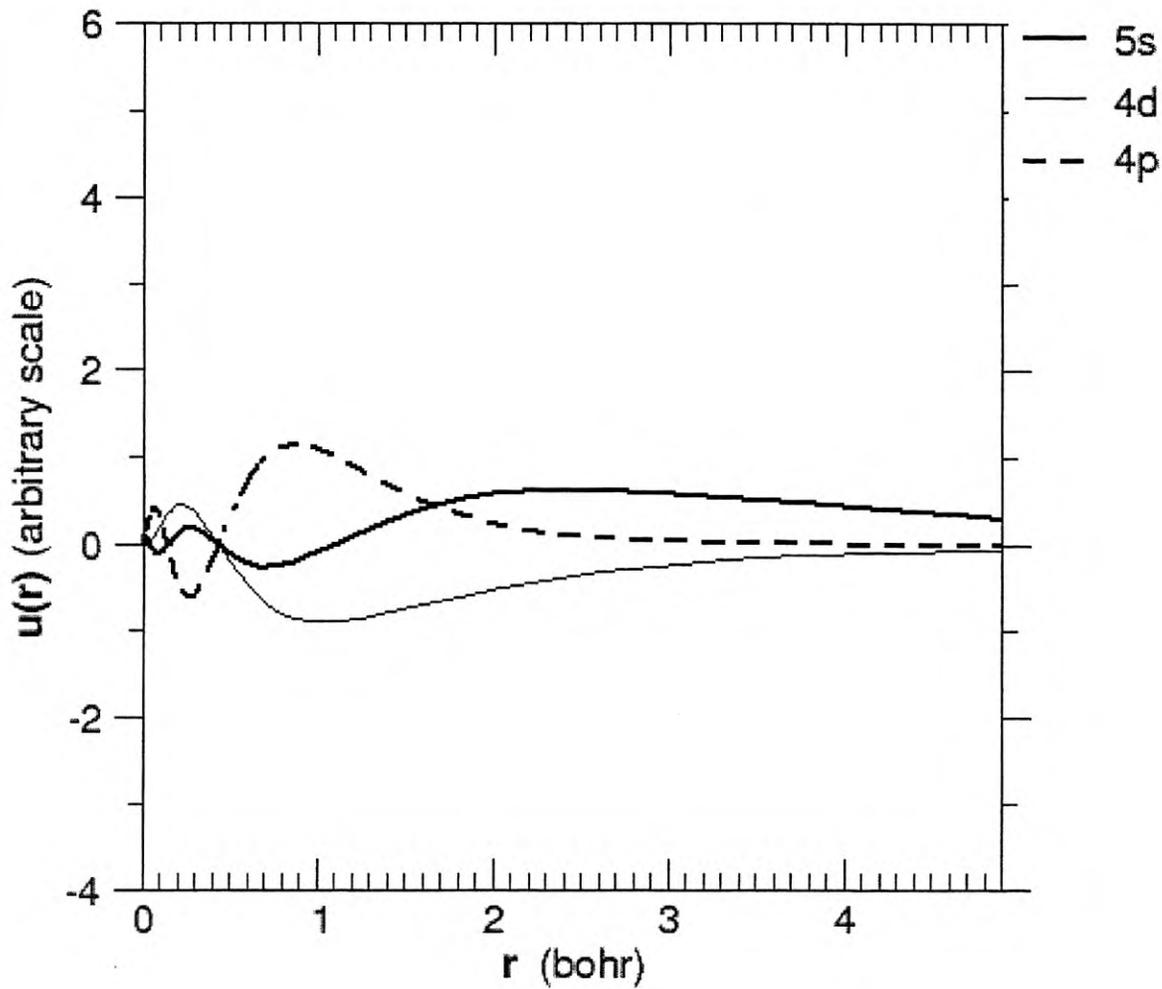
Número cuántico principal n	Número cuántico angular l	Ocupación de electrones	LDA Wigner ^[50,51]	SLDA Ceperley/Alder, Perdew/Wang 1991 ^[23,27]	LDA Ceperley/Alder, Perdew/Zunger 1980 ^[23,28]	SGGA Perdew/Wang 1991 ^[26]	LDA Exchange only ^[3,18]
1	0	2	-929.6696	-929.7206	-929.7228	-930.9979	-929.6277
2	0	2	-136.8936	-136.9217	-136.9229	-137.0795	-136.8518
2	1	6	-122.8666	-122.8962	-122.8975	-122.9671	-122.8248
3	0	2	-25.0674	-25.0838	-25.0845	-25.1290	-25.0253
3	1	6	-20.4606	-20.4770	-20.4777	-20.4937	-20.4185
3	2	10	-13.1724	-13.1890	-13.1897	-13.1807	-13.1303
4	0	2	-3.4875	-3.4940	-3.4941	-3.4955	-3.4450
4	1	6	-2.1499	-2.1560	-2.1560	-2.1546	-2.1073
4	2	10	-0.2778	-0.2816	-0.2816	-0.2758	-0.2353
5	0	1	-0.1769	-0.1732	-0.1735	-0.1640	-0.1386

Tabla 8. Comparación por columnas de los eigenvalores de los niveles electrónicos del átomo de plata entre varios potenciales de correlación-intercambio (referencias en superíndices). Las tres primeras columnas representan los números cuánticos n , l así como los electrones que llenan esa capa. Podemos ver que conforme nos alejamos del núcleo, la energía tiende a disminuir y las diferencias entre LDA, LSDA y GGA se hacen presentes. Las unidades están dadas en Hartrees.

Se muestran a continuación las funciones de onda radiales para el átomo de plata. Podemos ver que las capas cercanas al núcleo (a 1 radio de Bohr de distancia de éste) corresponden a la $1s$, $2s$, $2p$, $3s$ y $3p$, mientras que las dos capas más externas como lo son la $3d$ y $4s$ (ubicadas a más de 2 radios de Bohr del núcleo) cuentan con una alta probabilidad de contar con electrones que participen en la formación de enlaces con otros elementos metálicos, tal pudiera ser el caso de una aleación con un átomo de oro.



Gráfica 7. Gráfica correspondiente a las funciones de onda radiales (Ec. 4.3) para distintos orbitales del átomo de plata. Se muestran los primeros siete orbitales más ligados al núcleo (distancia menor a 1 Bohr), los cuales cuentan con una energía mucho mayor en comparación a los estados menos ligados.

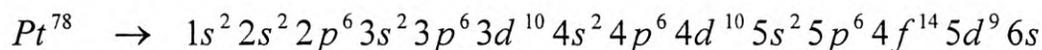


Gráfica 8. Gráfica correspondiente a las funciones de onda radiales (Ec. 4.3) para distintos orbitales del átomo de plata. Se muestran los últimos 3 orbitales (distancias mayores a 3 Bohr para capa d y s) los cuales cuentan con una energía muy pequeña en comparación a los estados más ligados. Estas últimas dos capas le dan sus propiedades metálicas específicas a este elemento así como a su vez participan en la formación de enlaces con otros átomos.

4.5 Platino

El platino es un metal precioso con una tonalidad blanca grisácea. Es muy dúctil y puede ser empleado como soldadura cuando es fundido. Es el metal principal del grupo de elementos tipo platino formado por seis elementos, entre ellos el platino, paladio, iridio, osmio, rodio y rutenio. Cuenta con una pequeña actividad química y es por ello empleado en contactos eléctricos bajo condiciones altamente corrosivas de laboratorio, además de ser empleado en la elaboración de electrodos para celdas electroquímicas, así como el ser utilizado en termómetros para muy bajas temperaturas, así como su aleación con cobalto nos resulta en un material con fuertes propiedades magnéticas. Además el platino cuenta con otras aplicaciones importantes como: catalizador en una variedad de aplicaciones químicas comerciales al ser finamente dividido en casi polvo, en procesos de elaboración de ácido sulfúrico así como también como catalizador en reacciones de formación de ácido nítrico, en procesos para elevar el octanaje de la gasolina debido a las diferentes muestras de crudo existentes en el mercado y en sensores climáticos en vehículos automotrices entre otras.[43,44,45]. Existen también estudios de medicamentos basados en platino en tratamientos contra el cáncer los cuales impiden la división de células vivas. Últimamente existe un gran interés por su empleo como catalizador en celdas de energía y aparatos anticontaminantes en automóviles.

Los cálculos realizados con la DFT para el átomo de platino muestran los siguientes valores encontrados para las energías totales, cinética, de correlación-intercambio así como la energía de Hartree, empleando la siguiente configuración electrónica descrita como la más estable para este átomo:



Funcional de Correlación-Intercambio V_{XC}	Energía Total E_{TOT}	Energía de Correlación-Intercambio E_{XC}	Energía Cinética E_{KIN}	Energía de Coulomb $E_{Coulomb}$	Energía de Hartree $E_{Hartree}$
LDA Wigner ^[50,51]	-18399.32289	-339.93492	20521.11173	-45739.01740	7158.51770
SLDA Ceperley/Alder, Perdew/Wang 1991 ^[23,27]	-18403.23360	-343.92364	20523.16451	-45744.25459	7161.78011
LDA Ceperley/Alder, Perdew/Zunger 1980 ^[23,28]	-18403.26635	-343.95666	20523.22159	-45744.30807	7161.77679
LDA Exchange only ^[3,18]	-18395.09887	-335.69230	20520.94956	-45737.88604	7157.52992
SGGA Perdew/Wang 1991 ^[26]	-18415.27555	-355.94283	20541.99502	-45764.46132	7163.13358
GGA Becke, Lee/Yang/Parr 1988 ^[25]	-18414.49913	-355.14680	20541.96468	-45763.18389	7161.86688

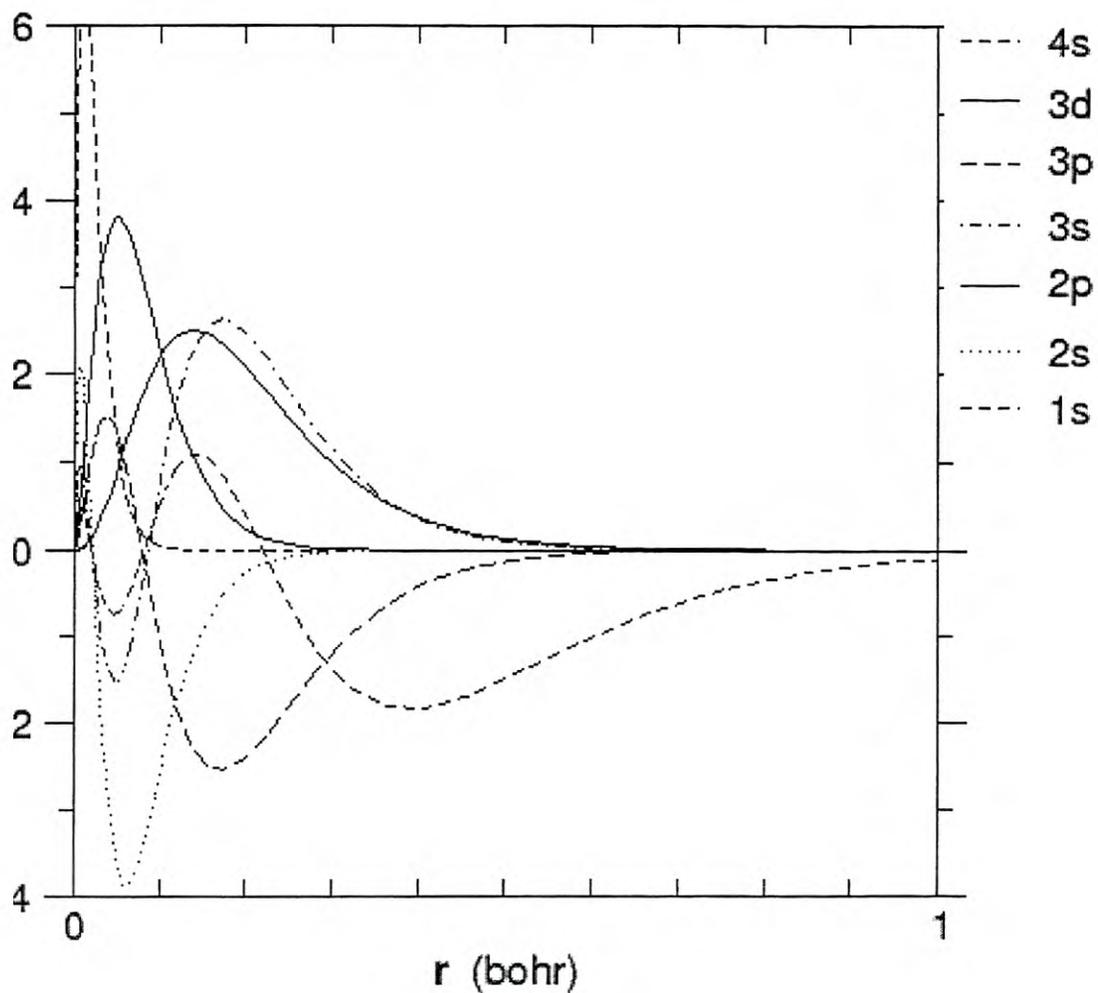
Tabla 9. Tabla correspondiente a varios cálculos para la energía total (Ec. 4.1) del átomo de platino empleando distintos potenciales $V_{XC}[n]$ (primera columna lado izquierdo, referencias superíndices). Se muestra además los valores de las siguientes energías: cinética E_{KIN} , de Coulomb $E_{Coulomb}$, de Hartree $E_{Hartree}$ y de correlación-intercambio E_{XC} . Las unidades están dadas en Hartrees.

En la siguiente tabla, las 3 primeras columnas describen la configuración electrónica para el platino, mostrándonos el número cuántico principal, el número cuántico angular, así como el número de electrones que llenan cada orbital.

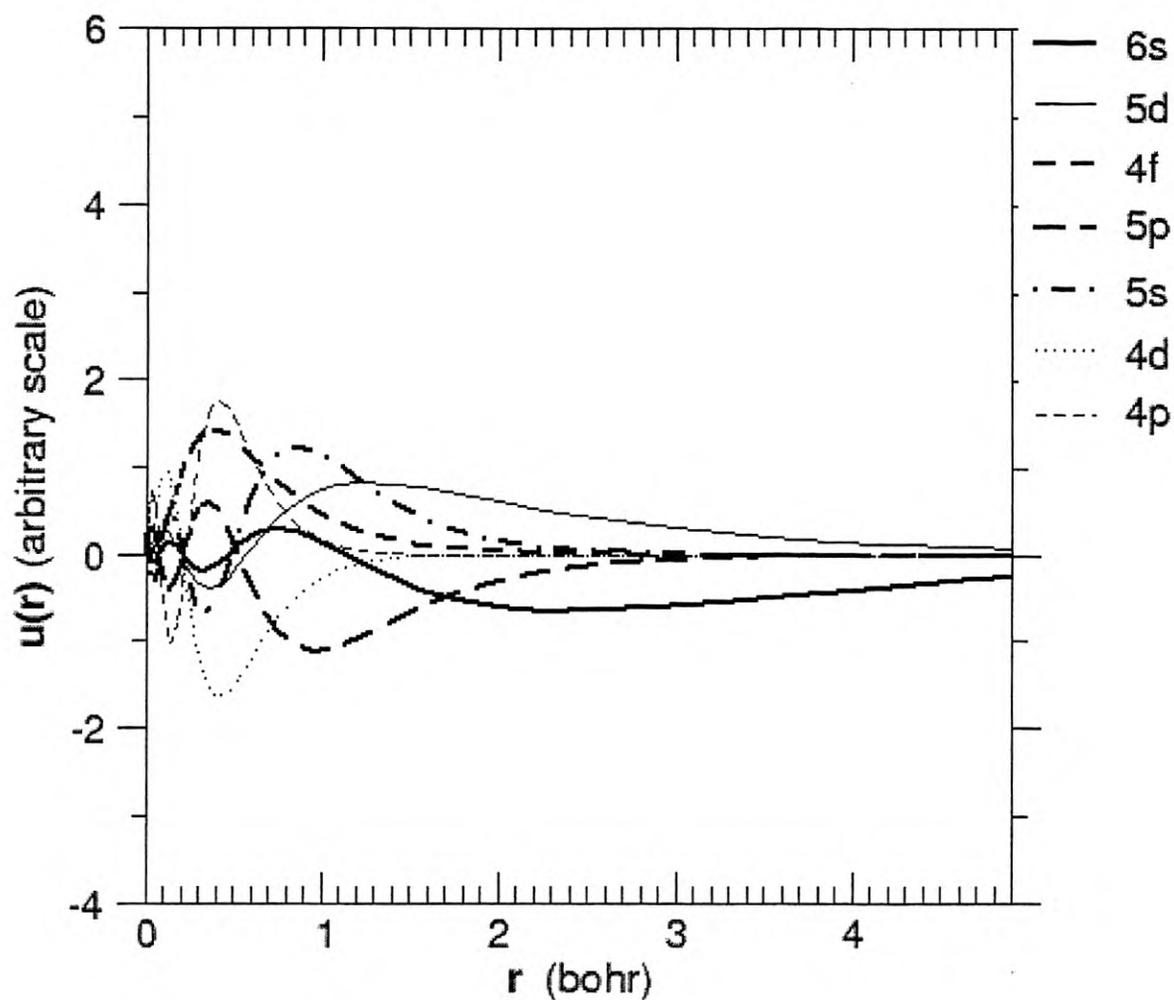
Número cuántico principal n	Número cuántico angular l	Ocupación de electrones	LDA Wigner ^[50,51]	SLDA Ceperley/Alder, Perdew/Wang 1991 ^[23,27]	LDA Ceperley/Alder, Perdew/Zunger 1980 ^[23,28]	SGGA Perdew/Wang 1991 ^[26]	LDA Exchange only ^[3,18]
1	0	2	-2880.1926	-2880.2525	-2880.2557	-2882.8261	-2880.1506
2	0	2	-505.9917	-506.0280	-506.0296	-506.4313	-505.9498
2	1	6	-438.6411	-438.6783	-438.6799	-438.8511	-438.5991
3	0	2	-118.8266	-118.8492	-118.8502	-118.9569	-118.7844
3	1	6	-99.2185	-99.2411	-99.2420	-99.2809	-99.1763
3	2	10	-77.9297	-77.9530	-77.9539	-77.9580	-77.8876
4	0	2	-25.4992	-25.5148	-25.5154	-25.5611	-25.4569
4	1	6	-19.0679	-19.0829	-19.0835	-19.1096	-19.0255
4	2	10	-11.2596	-11.2739	-11.2744	-11.2791	-11.2173
5	0	2	-3.7494	-3.7558	-3.7560	-3.7458	-3.7070
5	1	6	-2.0631	-2.0685	-2.0685	-2.0614	-2.0206
4	3	14	-2.5782	-2.5909	-2.5914	-2.5792	-2.5359
5	2	9	-0.2322	-0.2343	-0.2344	-0.2279	-0.1896
6	0	1	-0.2221	-0.2191	-0.2194	-0.2105	-0.1820

Tabla 10. Comparación por columnas de los eigenvalores de los niveles electrónicos del átomo de platino entre varios potenciales de correlación-intercambio (referencias superíndices). Las tres primeras columnas representan los números cuánticos n , l así como los electrones que llenan esa capa. Podemos ver que conforme nos alejamos del núcleo, la energía tiende a disminuir y las diferencias entre LDA, LSDA y GGA se hacen presentes. Las unidades están dadas en Hartrees.

En las gráficas se observa que las funciones de onda radiales de los orbitales de platino para las capas internas como la $1s$, $2s$, ..., $5p$ tienen una probabilidad distinta de cero de encontrar electrones a una distancia de 2 radios de Bohr del núcleo. Por su parte vemos que para distancias mayores todavía contamos con probabilidad distinta de cero de encontrar electrones (capas $5d$ y $6s$), siendo así estas las capas que nos dan las interesantes propiedades de este metal.



Gráfica 9. Gráfica correspondiente a las funciones de onda radiales (Ec. 4.3) para distintos orbitales del átomo de platino. Se muestran los primeros siete orbitales más ligados al núcleo (distancia menor a 1 Bohr), los cuales cuentan con una energía mucho mayor en comparación a los estados menos ligados.



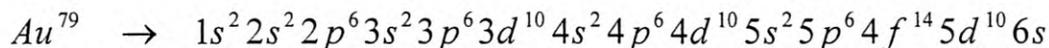
Gráfica 10. Gráfica correspondiente a las funciones de onda radiales (Ec. 4.3) para distintos orbitales del átomo de platino. Se muestran los últimos 7 orbitales (distancias mayores a 3 Bohr para capa *d* y *s*) los cuales cuentan con una energía muy pequeña en comparación a los estados más ligados. Estas últimas dos capas le dan sus propiedades metálicas específicas a este elemento así como a su vez participan en la formación de enlaces con otros átomos.

4.6 Oro

Entre los metales nobles seleccionados se encuentra el oro. De este elemento podemos decir que es uno de los materiales ideales para un gran número de aplicaciones tecnológicas. Por mencionar una de sus características principales, se encuentra su gran resistencia a procesos de oxidación, lo cuál lo hace un metal muy requerido para técnicas que trabajan a una escala nanométrica. Entre una variedad de aplicaciones también podemos mencionar que las nanopartículas de oro son catalogadas como potencialmente activas en procesos de catálisis para un gran número de reacciones químicas comerciales e industriales, además de contar con una interesante química de superficies ya que estas nanopartículas al ser agregadas a ciertos grupos de moléculas forman estructuras peculiares y de alta utilidad práctica. Hoy en día se tiene una amplia gama de investigación orientada a aplicaciones como canalizar nanopartículas de oro a la destrucción de células cancerosas en el organismo humano, su empleo en interconexiones eléctricas en nanosistemas, así como nanoaleaciones con otros metales, como lo serían cluster bimetalicos Au-Ag, Au-Cu, entre otros [32,33,34].

De modo que para introducirnos en el estudio de este elemento empezamos con los cálculos básicos para las energías y orbitales seleccionando un solo átomo de oro. Para ello empleamos la teoría de la DFT donde llevamos a cabo varios cálculos empleando diferentes aproximaciones de funcionales de la densidad.

Como sabemos, el oro es un elemento que cuenta con una distribución de configuración electrónica con orbitales d llenos y un solo electrón en la capa $6s$. Su configuración electrónica más estable dada en el archivo de entrada está dada:



Funcional de Correlación-Intercambio V_{XC}	Energía Total E_T	Energía de Correlación-Intercambio E_{XC}	Energía cinética E_{KIN}	Energía de Coulomb $E_{Coulomb}$	Energía de Hartree $E_{Hartree}$
LDA Wigner ^[50,51]	-18997.37944	-347.74529	21256.56398	-47288.21146	7382.01333
SLDA Ceperley/Alder, Perdew/Wang 1991 ^[23,27]	-19001.36012	-351.80434	21258.64937	-47293.51033	7385.30519
LDA Ceperley/Alder, Perdew/Zunger 1980 ^[23,28]	-19001.39365	-351.83812	21258.70759	-47293.56503	7385.30191
LDA Exchange only ^[3,18]	-18993.09831	-343.44600	21256.40150	-47287.10928	7381.05547
SGGA Perdew/Wang 1991 ^[26]	-19013.66380	-364.08097	21278.06772	-47314.39627	7386.74572
GGA Becke, Lee/Yang/Parr 1988 ^[25]	-19012.86484	-363.26236	21278.03239	-47313.06772	7385.43284

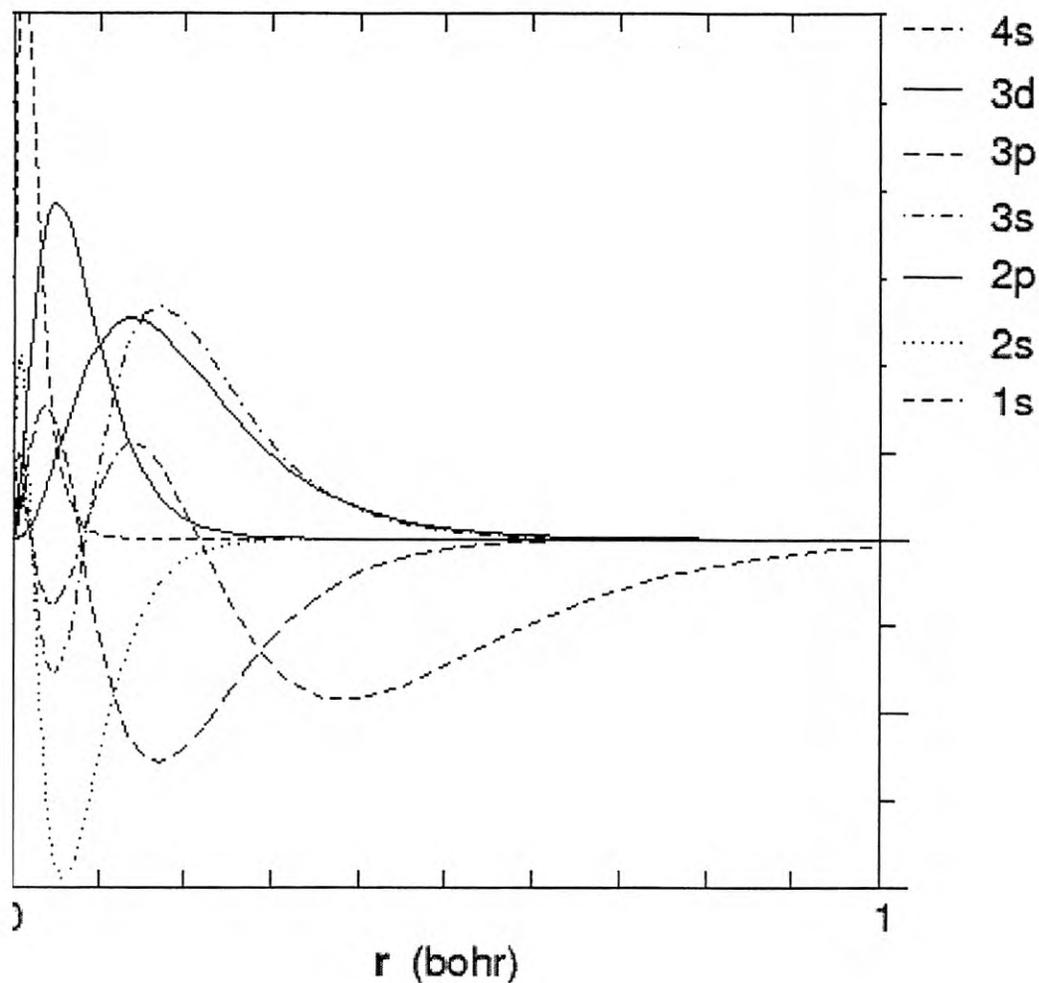
Tabla 11. Tabla correspondiente a varios cálculos para la energía total (Ec. 4.1) del átomo de oro empleando distintos potenciales $V_{XC}[n]$ (primera columna lado izquierdo, referencias superíndices). Se muestra además los valores de las siguientes energías: cinética E_{KIN} , de Coulomb $E_{Coulomb}$, de Hartree $E_{Hartree}$ y de correlación-intercambio E_{XC} . Las unidades están dadas en Hartrees.

Siguiendo con la metodología, se llevaron también a cabo cálculos concernientes a la energía de cada uno de los orbitales del átomo de oro.

Número cuántico principal n	Número cuántico angular l	Ocupación de electrones	LDA Wigner ^[50,51]	SLDA Ceperley/Alder, Perdew/Wang 1991 ^[23,27]	SGGA Perdew/Wang 1991 ^[23,28]	LDA Ceperley/Alder, Perdew/Zunger 1980 ^[26]	LDA Exchange only ^[3,18]
1	0	2	-2966.4793	-2966.5398	-2969.1671	-2966.5431	-2966.4368
2	0	2	-523.4187	-523.4555	-523.8693	-523.4572	-523.3762
2	1	6	-452.6182	-452.6559	-452.8313	-452.6576	-452.5757
3	0	2	-123.5131	-123.5364	-123.6460	-123.5373	-123.4704
3	1	6	-102.9833	-103.0065	-103.0461	-103.0074	-102.9406
3	2	10	-81.0296	-81.0535	-81.0578	-81.0544	-80.9869
4	0	2	-26.7731	-26.7892	-26.8363	-26.7898	-26.7302
4	1	6	-20.0405	-20.0561	-20.0828	-20.0567	-19.9976
4	2	10	-11.9606	-11.9754	-11.9800	-11.9759	-11.9177
5	0	2	-3.9905	-3.9975	-3.9867	-3.9976	-3.9475
5	1	6	-2.2012	-2.2072	-2.1999	-2.2073	-2.1581
4	3	14	-2.9847	-2.9981	-2.9853	-2.9986	-2.9418
5	2	10	-0.2586	-0.2615	-0.2550	-0.2616	-0.2155
6	0	1	-0.2262	-0.2235	-0.2144	-0.2238	-0.1856

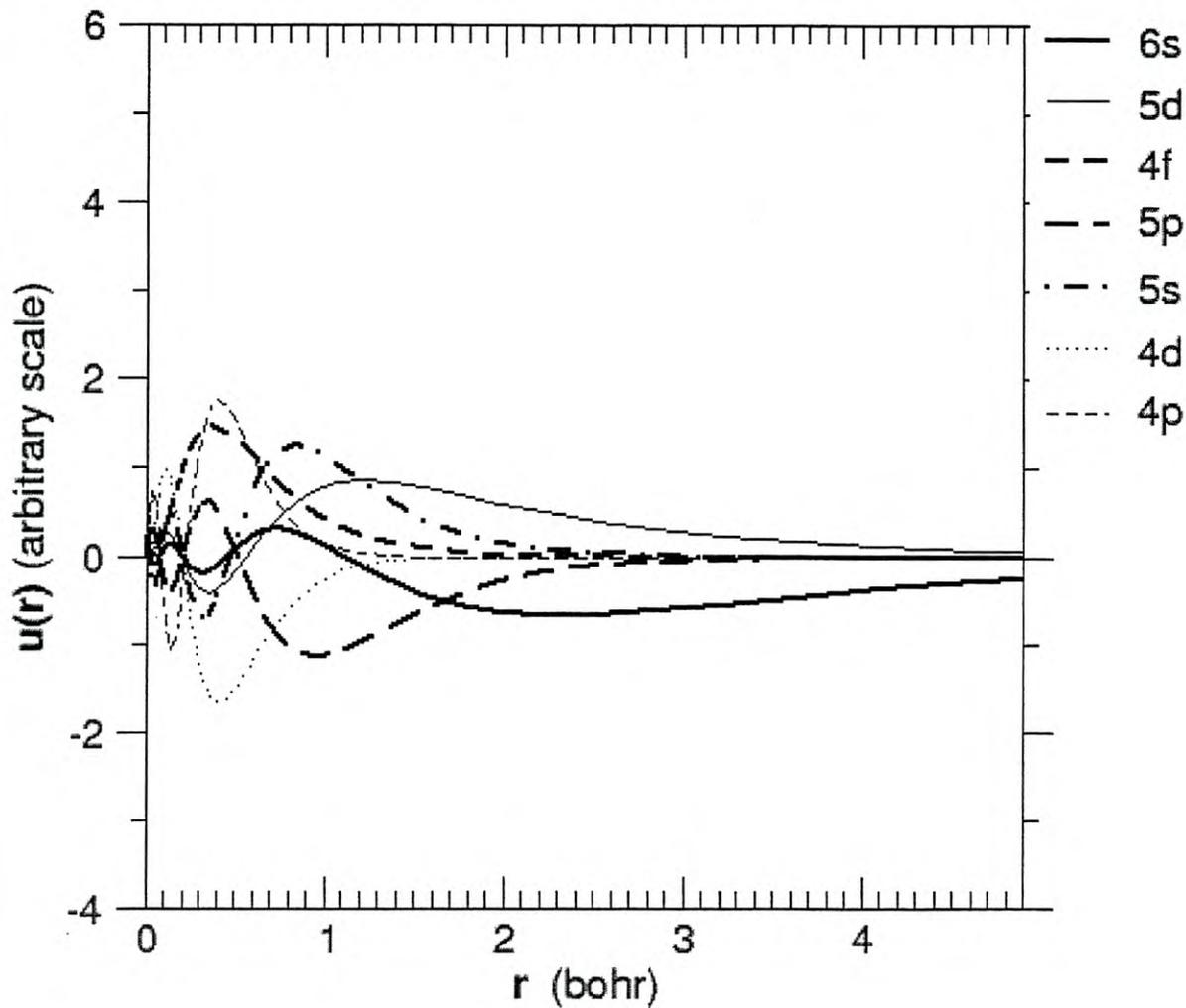
Tabla 12. Comparación por columnas de los eigenvalores de los niveles electrónicos del átomo de oro entre varios potenciales de correlación-intercambio (referencias superíndices). Las tres primeras columnas representan los números cuánticos n , l así como los electrones que llenan esa capa. Podemos ver que conforme nos alejamos del núcleo, la energía tiende a disminuir y las diferencias entre LDA, LSDA y GGA se hacen presentes. Las unidades están dadas en Hartrees.

Ahora bien, en las siguientes gráficas podemos apreciar como están distribuidas las diferentes funciones de onda radiales para el átomo de oro. Aquí es importante recalcar que las capas que nos generan las diferentes propiedades interesantes de éste átomo son las correspondientes a las capas $5d$ y $6s$. De acuerdo a las gráficas, para distancias mayores a 2 radios de Bohr, la densidad de probabilidad para estos estados es distinta de cero, esto significa que estos electrones intervienen en la formación de enlaces con otros átomos.



Gráfica 11. Gráfica correspondiente a las funciones de onda radiales (Ec. 4.3) para distintos orbitales del átomo de oro. Se muestran los primeros siete orbitales más ligados al núcleo (distancia menor a 1 Bohr), los cuales cuentan con una energía mucho mayor en comparación a los estados menos ligados.

Radial Wavefunctions au 11:41:08 Feb 17 2005 oliver



Gráfica 12. Gráfica correspondiente a las funciones de onda radiales (Ec. 4.3) para distintos orbitales del átomo de oro. Se muestran los últimos 7 orbitales (distancias mayores a 3 Bohr para capa d y s) los cuales cuentan con una energía muy pequeña en comparación a los estados más ligados. Estas últimas dos capas le dan sus propiedades metálicas específicas a este elemento así como a su vez participan en la formación de enlaces con otros átomos.

4.7 Comportamiento de la energía respecto a Z.

En esta tabla podemos observar el comportamiento de la energía total E_{TOT} conforme aumentamos el número atómico Z. Empleamos en el cálculo DFT un funcional CA / PW91 [26]. Primeramente tenemos al níquel (Ni^{28}), luego al cobre (Cu^{29}), paladio (Pd^{46}), posteriormente la plata (Ag^{47}) para finalizar con el platino (Pt^{78}) y oro (Au^{79}), como se ve a continuación:

Energía Total	Níquel Ni 28	Cobre Cu 29	Paladio Pd 46	Plata Ag 47	Platino Pt 78	Oro Au 79
E_{TOT}	-1,520.9208	-1,655.2558	-5,046.6942	-5,316.8628	-18,415.275	-19,013.66

Tabla 13. Comparación entre las energías totales de los átomos, al incrementar el número atómico Z. Dado que la energía de Coulomb es la de mayor influencia en la energía total, esperamos tener un incremento en ésta al ir aumentando el número atómico. Unidades en Hartrees.

¿Porque inferimos que la energía total crece conforme Z aumenta? Esta pregunta es sencilla de responder si recordamos que la energía predominante para el átomo es la energía de atracción entre el núcleo (número atómico Z) con su carga electrónica. Nos referimos al término para la energía de Coulomb ($E_{Coulomb}$). Así, conforme Z se incrementa, la energía atractiva entre núcleo electrón se incrementa, repercutiendo en un aumento en la energía total del átomo.

4.8 Comparación entre energías de ionización.

En esta tabla hacemos una comparación entre las energías de ionización calculadas en DFT con un funcional CA / PW91 contra las energías de ionización publicadas en su página por la National Institute of Standards and Technology (NIST) [49] . La referencia para cada elemento: oro [52], plata [53], cobre[54], platino [55], paladio [56], níquel [57] respectivamente.

Elementos	Nuestros resultados DFT	Resultados NIST
Au	6.0792	9.2255
Ag	4.3057	7.5762
Cu	4.8552	7.7264
Pt	5.9595	8.9588
Pd	4.3057	8.3369
Ni	5.8561	7.6398

Tabla 14. Comparación de las energías de ionización encontradas en este trabajo por DFT y valores experimentales (unidades dadas en electrón-volts eV).

Como vemos, los cálculos en DFT difieren considerablemente de los valores encontrados experimentalmente en un orden de alrededor de un 30%. Esto es debido a efectos del método DFT, el cual es sabido por experiencia que trabaja pobremente para cálculos relacionados con energías de ionización, energías de disociación de moléculas y energías de cohesión, mientras que para longitudes de enlaces así como geometrías de moléculas y sólidos cuenta con una extraordinaria precisión de alrededor 1% [19].

Capítulo 5

Conclusiones

En este trabajo se busco el entender las bases teóricas de la DFT, su metodología como sus distintas aproximaciones (LDA, LSDA y GGA) al aplicarlas en cálculos de la energía en átomos, específicamente en: oro, plata, platino, paladio, níquel y cobre; es decir metales de transición y nobles. Se pudo apreciar que las diferencias existentes en los cálculos realizados con las aproximaciones locales (LDA y LSDA) así como la no-local (GGA) en sí arrojan resultados muy similares al emplearlas en átomos individuales. Esto nos da un indicio que el hacer uso de aproximaciones locales a sistemas altamente no-locales esperaríamos obtener buenos resultados.

Para los cálculos de las energías de los estados base, la precisión obtenida al emplear distintos potenciales de correlación-intercambio se tuvo una precisión entre 1% y 2% al compararlos con los valores citados en la literatura, en este caso el National Institute of Standard and Technology (NIST). A su vez, los eigenvalores de los orbitales tuvieron una alta discrepancia del orden del 20%-40% al compararlos con las energías de ionización calculadas experimentalmente [52,53,54,55,56,57] y publicadas también por el NIST. Esto se debe a que la DFT esta diseñada para la determinación de estructuras de sólidos, cúmulos y moléculas además de configuraciones geométricas, para procesos de búsqueda de energías mínimas globales, esto directamente relacionado con la energía total del átomo.

Esto se encuentra reportado en un artículo publicado por W. Kohn, en el que habla que al emplear DFT se puede obtener una precisión en los cálculos de energía hasta de un 1% [19]. Finalmente podemos mencionar que este tipo de métodos basados en funcionales de la densidad electrónica seguirán dándonos resultados cuantitativos precisos al momento de aplicarlos a sistemas más grandes, como lo pueden ser cúmulos y moléculas, permitiéndonos así una mejor comprensión de la estructura electrónica de la materia.

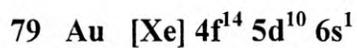
Apéndice

A.1 Descripción del programa fhi98PP

El programa computacional **fhi98PP** nos permite realizar cálculos en la DFT empleando diversas funcionales de correlación-intercambio para encontrar energías del estado base como lo son: energías totales, energías de correlación-intercambio, así como eigenvalores de los orbitales atómicos. Se seleccionaron para este trabajo de investigación varios potenciales de correlación-intercambio para los elementos Ni, Cu, Pd, Ag, Pt, Au. Generando un archivo de entrada con la configuración electrónica de cada átomo así como el potencial V_{XC} seleccionado, el programa calcula mostrándonos los resultados en varios archivos de salida: uno de ellos con los valores para las energías y otro para las funciones de densidades radiales, que fueron visualizadas con la ayuda del graficador XMGRACE.

Los archivos de entrada para cada elemento fueron escritos en Emacs. En cada uno de ellos, el primer renglón nos indica el número atómico del elemento seleccionado así como el potencial de correlación-intercambio empleado. Por su parte, en las 3 columnas está descrita su configuración electrónica en base a los números cuánticos n , l , así como los electrones que llenan ese orbital respectivamente. Se muestran a continuación en las siguientes páginas los archivos de entrada generados para cada elemento.

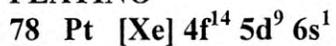
ORO



79.00	12	2	3	0.00	: z ncor nval iexc mlc
1	0		2.00		: n l occ
2	0		2.00		
2	1		6.00		
3	0		2.00		
3	1		6.00		
3	2		10.00		
4	0		2.00		
4	1		6.00		
4	2		10.00		
5	0		2.00		
5	1		6.00		
4	3		14.00		
5	2		10.00		
6	0		1.00		
1 h					: lmax type

Tabla 15. Archivo de entrada Au.

PLATINO



78.00	12	2	1	0.00	: z ncor nval iexc rnlc
1	0		2.00		: n l occ
2	0		2.00		
2	1		6.00		
3	0		2.00		
3	1		6.00		
3	2		10.00		
4	0		2.00		
4	1		6.00		
4	2		10.00		
5	0		2.00		
5	1		6.00		
4	3		14.00		
5	2		9.00		
6	0		1.00		
1 h					: lmax type

Tabla 16. Archivo de entrada Pt.

PLATA

47 Ag [Kr] 4d¹⁰ 5s¹

47.00	9	1	1	0.00	: z ncor nval iexc rnlc
1	0	2.00			: n l occ
2	0	2.00			
2	1	6.00			
3	0	2.00			
3	1	6.00			
3	2	10.00			
4	0	2.00			
4	1	6.00			
4	2	10.00			
5	0	1.00			
1	h				: lmax type

Tabla 17. Archivo de entrada A

PALADIO

46 Pd [Kr] 4d¹⁰

46.00	8	1	1	0.00	: z ncor nval iexc rnlc
1	0	2.00			: n l occ
2	0	2.00			
2	1	6.00			
3	0	2.00			
3	1	6.00			
3	2	10.00			
4	0	2.00			
4	1	6.00			
4	2	10.00			
1	h				: lmax type

Tabla 18. Archivo de entrada Pd.

COBRE

29 Cu [Ar] 3d¹⁰ 4s¹

```
29.00 6 1 1 0.00 : z ncor nval iexc rnlc
  1 0 2.00 : n l occ
  2 0 2.00
  2 1 6.00
  3 0 2.00
  3 1 6.00
  3 2 10.00
  4 0 1.00
1 h          : lmax type
```

Tabla 19. Archivo de entrada Cu.

NIQUEL

28 Ni [Ar] 3d⁸ 4s²

```
28.00 6 1 1 0.00 : z ncor nval iexc rnlc
  1 0 2.00 : n l occ
  2 0 2.00
  2 1 6.00
  3 0 2.00
  3 1 6.00
  3 2 8.00
  4 0 2.00
1 h          : lmax type
```

Tabla 20. Archivo de entrada Ni.

Los archivos de entrada se corren mediante las siguientes instrucciones. Esto es un ejemplo para el caso del átomo de oro seleccionando un potencial de correlación-intercambio dado bajo el número 9, así:

```
# > ./psgen -o au9 au_9.ini
```

nos genera diversos archivos de salida, entre ellos el que contiene la información relacionada con el cálculo del funcional utilizado:

```
au9.dat (información general)
```

mostrando los parámetros de entrada, valores de la energía total y sus componentes (energía cinética, energía de Coulomb, energía de Hartree, energía de correlación-intercambio), eigenvalores, entre otras.

Los archivos de salida para visualizar con ayuda de XMGRACE:

```
xv.au.ae_wfct.agr (funciones de onda all-electron)
```

```
xv.au.ps_ae_wfct.agr (pseudo y all electrón funciones de onda de valencia)
```

```
xv.au.pspot_s.agr (pseudopotencial apantallado)
```

```
xv.au.density (pseudo valencia y densidades del core)
```

La referencia del programa :

M. Fuchs, M. Scheffler, Comput. Phys. Commun. 119, 67-98 (1999)

D.R. Hamman, Phys. Rev. B 40, 2980 (1989)

N. Troullier, J.L Martins, Phys. Rev. B 43, 1993 (1991)

Los diferentes tipos de funcionales de correlación-intercambio empleados fueron los siguientes:

1. LDA Wigner
2. LDA Ceperley / Alder, Perdew / Zunger (1980)
3. SGGA Perdew / Wang (1991)
4. SGGA Becke (1988) X , Perdew (1986) C
5. SGGA Perdew / Burke / Ernzerhof (1996)
6. LDA Zhao / Parr
7. SLDA Ceperley / Alder , Perdew / Wang (1991)
8. GGA Becke (1988) X , Lee / Yang / Parr (1988) C
9. GGA Perdew / Wang (1991) X , Lee / Yang / Parr (1988) C
10. LDA Exchange only

Claro, de estos al final se seleccionaron algunos de ellos para poder realizar una explicación teórica de cómo es que están estructurados estos funcionales. A continuación se presenta la estructura matemática de algunos de estos funcionales.

A.2 Tablas para la energía obtenidas del National Institute of Standards and Technology (NIST).

Las tablas mostradas a continuación hacen referencia a los cálculos realizados por el National Institute of Standards and Technology, en referencia a las energías totales y eigenvalores para energías de los orbitales de átomos con número atómico menor de 92. Los cálculos realizados por este instituto fueron empleando un funcional de la densidad Vosko, Wilk, Nusair, bajo una aproximación local de la densidad (LDA), densidad local con spin (LSDA), una aproximación relativista con densidad local (RLDA) así como una aproximación relativista escalar local (ScRLDA). De este modo, seleccione una tabla para cada elemento que yo tome en mis cálculos y en base a eso hago las comparaciones pertinentes en relación con las energías calculadas [49].

En las siguientes tablas se presentan los cálculos que realizó NIST para los átomos de Au, Ag, Pt, Pd, Ni, Cu mostrando las correspondientes energías totales E_{tot} , cinéticas E_{kin} , coulombianas $E_{Coulomb}$, de Hartree $E_{Hartree}$ así como la energía de correlación-intercambio E_{XC} .

79 Au [Xe] 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s¹

Energía	LDA	LSD	RLDA	ScRLDA
E_{tot}	-17860.790943	-17860.796573	-18998.624707	-18963.123612
E_{kin}	17854.711365	17854.718788	21747.193062	21142.905064
$E_{Hartree}$	7170.546095	7170.660357	7402.763425	7375.492666
$E_{Coulomb}$	-42552.587217	-42552.706633	-47833.196642	-47167.302579
E_{XC}	-333.461185	-333.469086	-315.384552	-314.218763

Tabla 21. Energías calculadas por NIST para el átomo de Au.

78 Pt [Xe] 4f¹⁴ 5d⁹ 6s¹

Energía	LDA	LSD	RLDA	ScRLDA
E_{tot}	-17326.576377	-17326.590110	-18399.215801	-18366.632397
E_{kin}	17320.592847	17320.609710	20975.239528	20412.559146
$E_{Hartree}$	6958.348706	6958.546347	7178.033836	7152.388812
$E_{Coulomb}$	-41279.089979	-41279.301033	-46243.444057	-45623.668053
E_{XC}	-326.427950	-326.445135	-309.045109	-307.912303

Tabla 22. Energías calculadas por NIST para el átomo de Pt.

47 Ag [Kr] 4d¹⁰ 5s¹

Energía	LDA	LSD	RLDA	ScRLDA
E_{tot}	-5195.031215	-5195.037351	-5305.487822	-5304.298884
E_{kin}	5191.818600	5191.826711	5537.467641	5495.980760
$E_{Hartree}$	2131.618463	2131.701991	2160.192112	2157.628228
$E_{Coulomb}$	-12377.294484	-12377.383542	-12865.696462	-12820.702324
E_{XC}	-141.173794	-141.182511	-137.451114	-137.205548

Tabla 23. Energías calculadas por NIST para el átomo de Ag.

46 Pd [Kr] 4d¹⁰

Energía	LDA	LSD	RLDA	ScRLDA
E_{tot}	-4935.368406	-4935.368406	-5035.797726	-5034.762697
E_{kin}	4932.234516	4932.234516	5245.950928	5208.615789
$E_{Hartree}$	2031.645838	2031.645838	2057.310522	2054.981238
$E_{Coulomb}$	-11762.875805	-11762.875805	-12206.188696	-12165.717343
E_{XC}	-136.372955	-136.372955	-132.870481	-132.642382

Tabla 24. Energías calculadas por NIST para el átomo de Pd.

29 Cu [Ar] 3d¹⁰ 4s¹

Energía	LDA	LSD	RLDA	ScRLDA
E_{tot}	-1637.785861	-1637.793358	-1650.910397	-1650.858424
E_{kin}	1635.982800	1635.992614	1676.025731	1671.934488
$E_{Hartree}$	713.928477	713.999508	717.548365	717.231695
$E_{Coulomb}$	-3923.329381	-3923.406957	-3980.987851	-3976.573203
E_{XC}	-64.367756	-64.378522	-63.496642	-63.451404

Tabla 25. Energías calculadas por NIST para el átomo de Cu.

28 Ni [Ar] 3d⁸ 4s²

Energía	LDA	LSD	RLDA	ScRLDA
E_{tot}	-1505.580197	-1505.615106	-1516.846867	-1516.805505
E_{kin}	1503.873332	1503.911671	1538.210790	1534.719054
$E_{Hartree}$	646.833302	646.926967	650.193085	649.913565
$E_{Coulomb}$	-3596.066045	-3596.191094	-3645.802520	-3642.030376
E_{XC}	-60.220786	-60.262650	-59.448222	-59.407749

Tabla 26. Energías calculadas por NIST para el átomo de Ni.

A.3 Funcional Perdew-Wang 1991 (PW91)

El funcional PW91 (Perdew-Wang 1991) es una versión modificada del funcional de Becke para la energía de intercambio, que tiene la siguiente expresión:

$$E_X^{PW91}[n(r)] = E_X^{LSDA}[n(r)] - \int \frac{b\chi_\sigma^2 - (b - 5(36\pi)^{5/3})\chi_\sigma^2 e^{(-1.6455\chi_\sigma^2)} - 10^{-6}\chi_\sigma^4}{1 + 6b\chi_\sigma \sinh^{-1} \chi_\sigma - 10^{-6}\chi_\sigma^4/\zeta} dr$$

donde α es el coeficiente de Dirac $\zeta = \frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3}$. El término para la energía de correlación

electrónica estará dado por la siguiente expresión:

$$E_C^{PW91}[n(r)] = \int d^3r [\varepsilon_C(n) + H(n, s, t)] n$$

donde los parámetros para $\varepsilon_C(n)$ y $H(n, s, t)$ están dados a continuación:

$$H = \frac{\beta^2}{(2\alpha)} \ln \left[1 + 2 \frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2t^4} \right) \right] + C_{c0} [C_c(n) - C_{c1}] t^2 e^{-100s^2}$$

$$A = 2 \frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{1}{e^{-2\alpha \varepsilon_C(n)/\beta^2} - 1} \right)$$

$$C_c(n) = C_1 + \frac{C_2 + C_3 r_s + C_4 r_s^2}{1 + C_5 r_s + C_6 r_s^2 + C_7 r_s^3}$$

$$\varepsilon_C(n) = -a(1 + \alpha_1 r_s) \ln \left(1 + \frac{1}{a(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^{1+p})} \right)$$

Las variables dependientes t, k_s, r_s son definidas mediante las relaciones siguientes:

$$t = \frac{|\nabla n|}{(2k_s n)}, \quad k_s = \left(\frac{4k_F}{\pi} \right)^{1/2}, \quad r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3}$$

mientras que los valores numéricos de las constantes están dados como:

$$\alpha = 0.09, \quad \beta = 0.0667263212, \quad C_{c0} = 15.75592, \quad C_{c1} = 0.003521, \quad C_1 = 0.001667, \quad C_2 = 0.002568$$

$$C_3 = 0.023266, \quad C_4 = 7.389 \times 10^{-06}, \quad C_5 = 8.723, \quad C_6 = 0.472, \quad C_7 = 7.389 \times 10^{-02}, \quad a = 0.0621814$$

$$\alpha_1 = 0.21370, \quad \beta_1 = 7.5957, \quad \beta_2 = 3.5876, \quad \beta_3 = 1.6382, \quad \beta_4 = 0.49294, \quad p = 1.00$$

Estas constantes se manejan en unidades atómicas (Hartrees) [8,21].



A.4 Funcional Lee-Yang-Parr (LYP).

La aproximación para el funcional de correlación realizada por Lee, Yang, Parr no parte del del gas uniforme de electrones, sino toman en cuenta al átomo de helio. Este punto de partida se reflejó en el trabajo de Colle and Salvetti donde encontraron una fórmula para la energía de correlación para el átomo de helio en términos de una expansión a segundo orden de la densidad en HF. Lo que realizaron ahora Lee, Yang y Parr fue transformar esto a un funcional de la densidad:

Donde los parámetros están dados como sigue:

$$E_C^{LYP}[n(r)] = -a \int \frac{n(r)}{1 + d n(r)^{-1/2}} - \frac{11b}{24} n(r)^2 |\nabla n(r)|^2 + b \left[\frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} n(r)^{8/3} + |\nabla n(r)|^2 \left(\frac{5}{12} - \frac{7\delta}{72} \right) \right] \alpha n(r) dr$$

$$\alpha = \frac{e^{(-cn(r)^{-1/2})}}{1 + dn(r)^{-1/2}} n(r)^{-11/3}, \quad \delta = cn(r)^{-1/2} + \frac{dn(r)^{-1/2}}{1 + dn(r)^{-1/2}}$$

y las constantes : $a = 0.04918$, $b = 0.132$, $c = 0.2533$, $d = 0.349$ derivadas del ajuste Colle-Salvetti para el átomo de Helio [21,25].

A.5 Funcional de Wigner

Una expresión relativamente simple para el funcional de correlación electrónica fue dado por Wigner en el año de 1938. Este funcional contiene dos parámetros, donde a la posteridad a tenido un sinfín de reparametrizaciones. El funcional para polarización espinorial tiene la siguiente forma:

$$E_C^{Wigner38}[n(r)_\alpha; n(r)_\beta] = -4a \int \frac{1}{1 + d[n(r)_\alpha + n(r)_\beta]^{-1/2}} \frac{n(r)_\alpha n(r)_\beta}{n(r)_\alpha + n(r)_\beta} dr$$

con los parámetros: $a = 0.04918$ y $d = 0.349$

Este funcional dado por Wigner es muy importante debido a su simplicidad y la gran precisión que se tienen al emplearlo en los cálculos. Como se puede ver por su expresión, es una forma del funcional E_C^{LYP} , de modo que podemos ver en este funcional la ventaja de no tener expresiones tan complicadas como con E_C^{LYP} . [21, 25, 50,51]

Bibliografía

Bibliografía consultada.

- [1]. Quantum Mechanics, Special Chapters.
W. Greiner, Editorial Springer-Verlag 1998.
- [2]. Quantum Chemistry.
Donald A. McQuarrie, University Science Books 1983.
- [3]. Química Cuántica, 5^o Edición.
Ira N. Levine, Editorial Prentice-Hall 2001
- [4]. Density Functional Theory and LAPW Methods.
A step by step introduction.
S. Cottonier http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks
- [5]. Quantum Chemistry, Fundamentals to Applications.
Tamás Veszprémi, Miklos Feher. Klumer Academic/Plenun Publishing 1999
- [6]. P. Hohenberg, W. Kohn Phys. Rev. 136, B864 (1964)
- [7]. W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965)
- [8]. Yu Ming Juan, Efthimios Kaxiras Phys. Rev. B 48, 14944 (1993)
- [9]. Density Functional Theory. Curso Doctorado de Métodos Computacionales.
Ruben Pérez, Departamento de Física Teórica de la Materia Condensada.
Universidad Autónoma de Madrid, 2003
- [10]. Constructing Pseudopotentials with the program **fhi98PP** Tutorial DFT in Condensed
Matter Physics.
Martin Fuchs, Evgeni Penev, Fritz-Haber Institute, Berlin, 2003
- [11]. A.M Molenbeck, S. Haukka, B.S Claussen
J. Phys. Chem. B 1998, 102, 10680
- [12]. U. Kreibig, M. Vollmer Optical Properties of Metal Clusters
Editorial Springer-Verlag, Berlin, 1995
- [13]. Atomic and Molecular Clusters.
Roy L. Johnston, Editorial Taylor and Francis, Londres, 2002
- [14]. Lectures on Quantum Mechanics
Gordon Baym, Editorial Benjamin-Cummings Publishing Co. 1969
- [15]. Introducción a la Mecánica Cuántica.
Luis de la Peña, Editorial CECSA 1979
- [16]. Electrón Correlations in Molecules and Solids, Second Edition
Peter Fulde, Editorial Springer-Verlag

- [17]. Mathematical Methods For Physics, 2 Edición
Mathews, Walker. Editorial Addison-Wesley Publishing Co. 1964
- [18]. Interatomic forces in condensed matter
Mike Finnis, Editorial Oxford Materials 2003
- [19]. Reviews of Modern Physics Vol. 71 Num.5 Nobel Lecture. 1999
W. Kohn
- [20]. Computational Physics
J.M. Thijssen, Editorial Cambridge University Press 1999
- [21]. Novel methods for large molecules in quantum chemistry. PhD Thesis
Ross David Adamson, Cambridge University 1999
- [22]. A. Khein, D.J. Singh, C.J Umrigar Phys. Rev. B 51, 4105 (1995)
- [23]. Ceperley, Alder Phys. Rev. Lett. 45, 566, (1980)
- [24]. Vosko, Wilk, Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980)
- [25]. Lee, Yang, Parr, Phys. Rev. Lett. 37, 785 (1988)
- [26]. Perdew, Wang, Phys. Rev. B 45, 13249 (1992)
- [27]. Perdew, Wang, Phys. Rev. B 43, 8911 (1991)
- [28]. Perdew, Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981)
- [29]. Perdew, Burke, Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. Vol. 77, Num. 18, 3865 (1996)
- [30]. Gunnarson, Lundqvist, Phys. Rev. B 13, 4274 (1976)
- [31]. Becke, J. Chem. Phys. 97, 12, 9173 (1992)
- [32]. http://www.gold.org/discover/sci_indu/indust_app/nanotech_intro.html
- [33]. http://www.gold.org/discover/sci_indu/gold_catalysts/index.html
- [34]. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/pertab/au.html#c1>
- [35]. <http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Cu/key.html>
- [36]. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/pertab/cu.html#c1>
- [37]. <http://www.copper.org/applications/homepage.html>
- [38]. <http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Ag/key.html>
- [39]. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/pertab/ag.html#c1>
- [40]. <http://www.silverinstitute.org/facts/element.php>
- [41]. <http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Pd/key.html>

- [42]. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/pertab/pd.html#c1>
- [43]. <http://www.platinum.matthey.com/applications/properties.html>
- [44]. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/pertab/pt.html#c1>
- [45]. <http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Pt/key.html>
- [46]. <http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Ni/key.html>
- [47]. http://www.nickelinstitute.org/index.cfm/ci_id/13.html
- [48]. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/pertab/ni.html#c1>
- [49]. <http://www.physics.nist.gov/PhysRefData/DFTdata/Tables/ptable.html>
- [50]. E. Wigner Phys. Rev. 46, 1002 (1934)
- [51]. E. Wigner, F. Seitz, Phys. Rev. 46, 509 (1934).
- [52]. Brown, Ginter, J. Opt. Soc. Am. 68, 243 (1978)
- [53]. Loock, Beauty, Simard, Phys. Rev. A 59, 873 (1999)
- [54]. Longmire, Brown, Ginter, J. Opt. Soc. Am 70, 423 (1980)
- [55]. Jakubeh, Simard, J. Phys. B 33, 1827, (2000)
- [56]. Callender et al, J. Opt. Soc. Am. B5, 614 (1988)
- [57]. Page and Gudemen, J. Opt. Soc. Am. B7 1761, (1990).