



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

Efectos relativistas y de dispersión en las propiedades estructurales y electrónicas de nano-agregados neutros de oro

**Gonzalo Rodríguez Herranz
Andrés Aguado Rodríguez
2024**

Resumen

El presente trabajo de investigación se enfoca en un minucioso análisis de las propiedades estructurales y electrónicas de agregados de oro, donde el objetivo fundamental consistió en determinar con precisión los isómeros de los agregados de oro de diferentes dimensiones, haciendo uso de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), recurriendo al paquete Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) para calcular las configuraciones atómicas, teniendo en cuenta efectos finos como el espín-órbita y discutiendo su relevancia en la determinación de los isómeros. Además se desarrolla un procedimiento estratégico para la obtención de estos resultados mediante, potenciales empíricos y el método de exploración estructural conocido como Basin-Hopping. En síntesis, este estudio representa una aproximación rigurosa para profundizar en el entendimiento de las propiedades de los clusters de oro, con la meta de mejorar la determinación de los mismos y avanzar en el conocimiento de la físico-química de estos sistemas.

Abstract

The present research work focuses on a meticulous analysis of the structural and electronic properties of gold clusters. The primary objective was to accurately determine the isomers of gold clusters of varying dimensions. Utilizing Density Functional Theory (DFT) and leveraging the Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) to compute atomic configurations, while considering fine effects such as spin-orbit coupling and discussing its significance in isomer determination. Additionally, a strategic procedure is developed for obtaining these results through empirical potentials and the structural exploration method known as Basin-Hopping. In summary, this study represents a rigorous approach to deepen the understanding of gold cluster properties, aiming to enhance their determination and advance the knowledge of the physical chemistry of these systems.

Índice general

1. Introducción	1
2. Marco Teórico	2
2.1. Problema a resolver	2
2.1.1. Modelo de Hartree-Fock	6
2.1.2. Density Functional Theory (DFT)	9
2.1.3. Pseudo-potenciales	16
2.1.4. Energía de intercambio y correlación (E_{xc})	20
3. Procedimiento computacional	23
3.1. Potencial empírico	25
3.2. Optimización global	26
3.3. Optimización local	28
3.4. Cálculos PBE0	29
3.5. Dispersión (D3)	29
3.6. Corrección fina (S-O)	29
4. Discusión de los resultados	33
4.1. Estructura de los agregados neutros de oro	33
4.2. Estructura de los agregados de oro sin efecto S-O	34
4.3. Análisis energético	36
4.3.1. Energía de cohesión	37
4.3.2. Energía de Evaporación y diferencia segunda de energía	38
5. Conclusiones	39
Bibliografía	41
A. Anexo I	44

Índice de figuras

2.1. Efecto del término de intercambio - HF	9
2.2. Cálculo Kohn-Sham	11
3.1. Método de creación de $\hat{E}(\vec{R})$	26
4.1. Estructuras de los agregados neutros de oro sin S-O	35
4.2. Energía de cohesión remarcada	37
4.3. Átomo de oro	37
4.4. Gráfico de Energía de Evaporación	38
4.5. Gráfico de la diferencia segunda de energías	38
A.1. Estructuras de los agregados neutros de oro (17-25)	44
A.2. Estructuras de los agregados neutros de oro (26-37)	45
A.3. Estructuras de los agregados neutros de oro (38-49)	46
A.4. Estructuras de los agregados neutros de oro (50-55)	47

1. Introducción

Los agregados de oro, constituidos por una pequeña cantidad de átomos de oro, han recibido considerable atención debido a sus propiedades únicas y su potencial aplicativo en diversos campos, como la catálisis, la nanotecnología y la biomedicina. La comprensión de las estructuras atómicas y las propiedades electrónicas de estos agregados es fundamental para optimizar su rendimiento en aplicaciones prácticas.

En este Trabajo de Fin de Grado, se ha llevado a cabo un estudio detallado de las estructuras atómicas de agregados de oro utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés), un enfoque ampliamente utilizado en la simulación de sistemas nanoestructurados. Se ha empleado el paquete de simulación *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP) para calcular las estructuras atómicas de los agregados, considerando efectos finos como el efecto espín-órbita, lo que proporciona una descripción precisa de las propiedades electrónicas de los sistemas estudiados.

Este trabajo se basa en investigaciones previas que han explorado diferentes enfoques para la determinación de las estructuras más estables de los agregados de oro. Entre estos enfoques se incluyen el uso de potenciales empíricos para la predicción de estructuras, así como el método de optimización global conocido como *Basin-Hopping*, que permite explorar el espacio de configuración estructural de manera eficiente. Además, se ha considerado el método de optimización local proporcionado por el código *Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms* (SIESTA), un entorno similar al VASP que también resuelve mediante la DFT.

El objetivo principal de este trabajo es determinar con máxima precisión los isómeros, es decir, las estructuras atómicas más estables, de los diferentes agregados de átomos de oro bajo estudio. Se investigarán agregados que varían en tamaño desde 17 hasta 55 átomos de oro, con el fin de comprender cómo las propiedades estructurales y electrónicas cambian con el tamaño del sistema.

En resumen, este estudio se presenta como una introducción a un estudio serio y consistente sobre las propiedades estructurales de la formación de agregados y moléculas, haciendo uso de múltiples técnicas y llevando a cabo una estrategia en el uso de las mismas que permite sacarles el máximo potencial a cada una de ellas, teniendo como fin último la mejora de resultados previos por compañeros de esta misma facultad de ciencias de la universidad de Valladolid en la determinación de los isómeros de nano-agregados de oro.

2. Marco Teórico

El propósito de este capítulo es introducir la teoría DFT (Density Functional Theory) como el marco de estudio y trabajo para el análisis de las estructuras de los clústeres de oro, profundizando en los conceptos más innovadores que esta teoría propone. Con estos objetivos en mente, se ha considerado el siguiente orden como el más óptimo para alcanzar el propósito:

1. **Descripción del sistema:** Se describe matemáticamente el sistema de N átomos de oro neutro formando el clúster.
2. **Energía de Hartree-Fock (deducción de la energía de correlación):** Se discute la teoría detrás de la energía de Hartree-Fock y cómo se relaciona con la energía de correlación en la teoría DFT. Este punto se trata con antelación a la DFT debido a que su tratamiento es completamente análogo al de las ecuaciones de Kohn y Sham, pero simplificado.
3. **Resolución del problema energético:** Una vez que se ha separado el problema mediante la aproximación de Born-Oppenheimer, la DFT se centra en resolver el problema energético para un esqueleto atómico congelado. La determinación de dicha estructura se discutirá más adelante en el siguiente capítulo.
4. **Reducción de costes computacionales (pseudopotenciales):** Se analiza cómo, empleando la DFT para resolver el problema atómico y aprovechando que los electrones de core son químicamente inertes en la formación de enlaces con otros átomos, el coste computacional se puede reducir drásticamente al tener que considerar muchos menos electrones en juego, gracias a esta potente herramienta matemática.
5. **Expresiones de la energía de intercambio-correlación:** Se presentan las diferentes aproximaciones planteadas para la energía de intercambio-correlación en la teoría DFT, cuyo uso se discutirá en el siguiente capítulo.

2.1. Problema a resolver

El presente capítulo aborda el desarrollo de una teoría formal para describir la dinámica electrónica en sistemas moleculares. Se inicia con una descripción del sistema a través de su Hamiltoniano, omitiendo inicialmente los efectos finos que se tratarán en detalle más adelante. Para abordar la complejidad del problema, se aplica la aproximación de Born-Oppenheimer, aprovechando la diferencia de masa entre los electrones y los núcleos atómicos. Esta aproximación permite separar la dinámica del sistema en dos componentes: la electrónica y la nuclear.

Hamiltoniano del sistema Total - sin efectos finos

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \cdot \sum_{k=1}^K \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \sum_{k<k'}^K \frac{Z_k Z_{k'}}{R_{kk'}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \sum_{k=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_k}{r_{ik}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \sum_{i<i'}^N \frac{1}{r_{ii'}} \quad (2.1)$$

donde identificamos la energía potencial:

$$V(\vec{r}, \vec{R}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \sum_{k<k'}^K \frac{Z_k Z_{k'}}{R_{kk'}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \sum_{k=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_k}{r_{ik}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \sum_{i<i'}^N \frac{1}{r_{ii'}} \quad (2.2)$$

Notación: $\vec{R} = (R_1, \dots, R_K)$ y $\vec{r} = (r_1, \dots, r_N)$, donde N es el número total de electrones y K es el número total de átomos. Cabe señalar que estamos haciendo un pequeño abuso de notación; no debe confundirse N con el número de átomos del cúmulo. Aquí, R_k denota la posición del núcleo k -ésimo y r_i denota la posición del electrón i -ésimo.

El Potencial del sistema se descompone en tres términos principales:

- Interacción coulombiana nuclear (V_{nn}): Representa la repulsión electrostática entre los núcleos atómicos.
- Interacción electrón-núcleo (V_{ne}): Describe la atracción entre los electrones y los núcleos atómicos.
- Interacción electrón-electrón (V_{ee}): Representa la repulsión electrostática entre los electrones.

La presencia del término V_{ne} impide la separación del problema en nuclear y electrónico. En su ausencia, se podría describir el sistema como $\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \chi(\vec{R})\phi^e(\vec{r})$. No obstante, dado que el término de interacción V_{ne} no puede ser despreciado, la aproximación de Born-Oppenheimer propone describir el sistema tratando las posiciones nucleares como parámetros ($\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \chi(\vec{R})\phi^e(\vec{r}; \vec{R})$). Una vez separado el problema, la dificultad de la ecuación electrónica provendrá del término de interacciones entre electrones V_{ee} . Estas características impiden un tratamiento simple mediante un potencial externo con la misma forma funcional para cada electrón, $V(\vec{r}_i)$.

Para abordar este problema, se propone la aplicación de la *aproximación adiabática*. Esta aproximación se basa en la gran diferencia de masa entre los átomos de oro ($183.473,17815 \frac{MeV}{c^2}$) y los electrones ($0,510\,998 \frac{MeV}{c^2}$), con una diferencia de hasta 7 órdenes de magnitud. Debido a la cual, se considera que los electrones se ajustan instantáneamente (encontrando su estado fundamental) a cada posición nuclear, más adelante se verá la expresión matemática en la que cristaliza esta aproximación. Pero antes, se reescribe el problema empleando la teoría de perturbaciones.

Se identifica por lo tanto, la energía cinética nuclear como una perturbación del sistema T_n . Y el Hamiltoniano sin perturbar como el resto de términos, lo que resulta en 2.4.

$$T_n \ll T_e, V_{nn}, V_{ne}, V_{ee} \quad (2.3)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + V(\vec{r}, \vec{R}) \right] \phi_m^e(\vec{r}; \vec{R}) = E_m^e \phi_m^e(\vec{r}; \vec{R}) \quad (2.4)$$

Nótese que \vec{r} son variables, mientras que \vec{R} son parámetros. El conjunto de valores de m caracteriza los estados propios del sistema sin perturbar.

Como la teoría de perturbaciones indica, la función de onda del Hamiltoniano perturbado debe ser una combinación lineal de los estados sin perturbar. Las funciones de onda electrónica y nuclear deben multiplicarse para obtener la correspondiente al sistema total. Así, tenemos como resultado:

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_m \chi_m(\vec{R}) \phi_m^e(\vec{r}; \vec{R}) \quad (2.5)$$

- $\psi(\vec{r}, \vec{R})$: Función de onda total del sistema (electrones y núcleos)
- $\chi(\vec{R})$: Función de onda nuclear (depende de las posiciones nucleares \vec{R})
- $\phi(\vec{r}; \vec{R})$: Función de onda electrónica (depende de las posiciones electrónicas \vec{r} para una estructura nuclear fija \vec{R})

Nótese la diferencia entre $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ y $\phi(\vec{r}; \vec{R})$. En el primero, \vec{R} es una variable, mientras que en el segundo es un parámetro.

Proponiendo esta función de onda como estado propio del Hamiltoniano perturbado y proyectando sobre los estados propios del Hamiltoniano sin perturbar, se llega a la siguiente expresión:

$$H_e \phi_n^e(\vec{r}; \vec{R}) = E_n^e(\vec{R}) \phi_n^e(\vec{r}; \vec{R}) \quad (2.6a)$$

$$\left[T_n + E_n^e(\vec{R}) \right] \chi_n(\vec{R}) + \sum_m c_{nm} \chi_m(\vec{R}) = E \chi_n(\vec{R}) \quad (2.6b)$$

donde los coeficientes c_{nm} describen el acoplamiento entre dos estados electrónicos debido al movimiento nuclear. Matemáticamente, estos coeficientes se expresan de la siguiente forma:

$$c_{nm} = \int \phi_n^{e*}(\vec{r}; \vec{R}) W \phi_m^e(\vec{r}; \vec{R}) - \hbar^2 \left[\int \phi_n^{e*}(\vec{r}; \vec{R}) \sum_k \frac{1}{M_k} (\nabla_k \phi_m^e(\vec{r}; \vec{R})) \right] \nabla_k$$

A pesar de que estas ecuaciones 2.6a y 2.6b son equivalentes a la ecuación original 2.1, demuestran ser un mejor punto de partida a fin de comprender la aproximación adiabática.

Ecuación electrónica

Es en este contexto donde la aproximación de Born-Oppenheimer demuestra ser una herramienta extremadamente poderosa, al sugerir la siguiente relación: $\sum_m c_{nm}\chi_n \ll T_n\chi_n$, implicando que $c_{nm} \simeq 0$. Esto conduce definitivamente a las ecuaciones conocidas como electrónica y nuclear:

$$H_e\phi_n^e(\vec{r}; \vec{R}) = E_n^e(\vec{R})\phi_n^e(\vec{r}; \vec{R}) \quad (2.7a)$$

$$\left[T_n + E_n^e(\vec{R})\right]\chi_n(\vec{R}) = E\chi_n(\vec{R}) \quad (2.7b)$$

$$\text{donde } H_e == \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + V_{nn}(\vec{R}) + V_{ne}(\vec{r}; \vec{R}) + V_{ee}(\vec{r})\right]$$

La ecuación (2.7a), también conocida como ecuación electrónica, describe el comportamiento de los electrones en un sistema, considerando los núcleos atómicos congelados en una estructura fija (\vec{R} constante). La solución de esta ecuación proporciona la función de onda del sistema, $\phi_n^e(\vec{r})$, que representa la distribución espacial de los electrones, así como la energía electrónica total del sistema, $E_n^e(\vec{R})$.

La ecuación (2.7b), denominada ecuación de movimiento nuclear, describe el comportamiento de los núcleos atómicos en el sistema. Resolver esta ecuación implica calcular la hipersuperficie de energía potencial $E_n^e(\vec{R})$ para cada configuración posible de las posiciones nucleares \vec{R} , analizando las tendencias de la superficie en las $3N$ dimensiones que esta presenta (siendo N el número de átomos) las cuales determinan las fuerzas sobre cada átomo ($\vec{F}_k = -\vec{\nabla}_k E_n^e(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_K)$). Por lo que el sistema buscará las posiciones de equilibrio como resultado de estas fuerzas, localizadas en los mínimos locales de esta superficie energética electrónica. Es aquí donde reside el interés de este trabajo, la determinación de la posición nuclear más estable del sistema, es decir, el mínimo global de la hipersuperficie $E_n^e(\vec{R})$.

La exploración exhaustiva de dicha superficie, resulta computacionalmente inviable debido a su alta dimensionalidad, que crece exponencialmente con el número de átomos (N) en el sistema. En este caso, con un gran número de átomos de oro en el agregado, la complejidad del cálculo se vuelve prohibitiva.

Por lo tanto, este trabajo no se enfoca en una exploración directa de la superficie de energía potencial completa. En cambio, se utiliza la siguiente estrategia:

- **Estructuras atómicas fijas:** Se seleccionan estructuras atómicas específicas, previamente determinadas por otros métodos (detallados en el capítulo 3).
- **Teoría del Funcional de Densidad (DFT):** Se aplica la DFT para resolver la ecuación electrónica, con dos objetivos para diferentes etapas del estudio: primero, optimizar localmente estructuras atómicas dadas; y segundo, calcular la energía electrónica total de estructuras atómicas fijas. La DFT es una herramienta computacionalmente eficiente que permite obtener la densidad electrónica y la energía electrónica total del sistema con altísima precisión.

Esta aproximación permite analizar el comportamiento del sistema en diferentes configuraciones atómicas sin la complejidad computacional de explorar la superficie de energía potencial completa mediante DFT.

2.1.1. Modelo de Hartree-Fock

El Modelo de Hartree-Fock (HF) es un método ampliamente utilizado en física y química para aproximar la energía electrónica de sistemas atómicos y moleculares. Su tratamiento en este trabajo se ve motivado con el fin de facilitar la interpretación de la energía de intercambio y definir la de correlación.¹

Hartree-Fock busca resolver la ecuación electrónica (2.4), la cual se simplifica al eliminar el término de interacción entre núcleos ($V_{nn}(\vec{\mathbf{R}})$) por conveniencia, ya que se pretende trabajar con un esqueleto nuclear congelado, ($\vec{\mathbf{R}}$ fijo) resultando en:

$$\sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i'=1}^N \frac{1}{r_{ii'}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^K \frac{Z_k}{r_{ik}} \right] |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (2.8)$$

Nótese que de aquí en adelante se realiza un cambio de notación para referirnos con E a la energía electrónica total del sistema, hasta ahora tratada como E^e . No se debe confundir con la energía de la molécula total, pese al abuso de notación.

Para resolver la ecuación 2.8 Hartree-Fock propone como solución una función de onda construida a partir de un único determinante de Slater, esto se trata de una aproximación dado que una función de ese tipo sería la solución de un sistema de partículas independientes, es decir, sería un resultado exacto en caso de tener un sistema del tipo: $H = \sum_{i=1}^N h_i$, donde

$h_i \equiv \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^K \frac{Z_k}{r_{ik}} \right]$. Sin el término de interacción entre electrones $\frac{1}{r_{ii'}}$, sin embargo, la aproximación de Hartree-Fock es capaz de hacer el tratamiento mediante una función de onda de este tipo, al mismo tiempo que incluye los efectos de interacción entre los electrones, (la única corrección que se le escapa es, por definición, la de correlación).

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1) & \psi_2(\vec{\mathbf{x}}_1) & \cdots & \psi_N(\vec{\mathbf{x}}_1) \\ \psi_1(\vec{\mathbf{x}}_2) & \psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{\mathbf{x}}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{\mathbf{x}}_N) & \psi_2(\vec{\mathbf{x}}_N) & \cdots & \psi_N(\vec{\mathbf{x}}_N) \end{vmatrix}$$

Nótese que las funciones ψ son espín-orbitales, es decir, dependen de $\vec{\mathbf{x}} = (\vec{\mathbf{r}}, \sigma)$, siendo estos posición y espín.

La forma en la que Hartree-Fock logra tratar el sistema mediante una función de onda como Φ y al mismo tiempo incluir los efectos de interacción entre electrones, es haciendo uso del

¹Siendo Hartree-Fock una materia ampliamente tratada, se ha realizado el desarrollo de esta teoría en el trabajo por medio del análisis del Profesor Cherril: [1], [2]

principio variacional. De esta manera, se plantea esta función de prueba, y se analiza la energía del sistema como el valor esperado del Hamiltoniano total, 2.8: $E_{HF} = \langle \Phi | \sum_{i=1}^N h_i | \Phi \rangle + \langle \Phi | \sum_{i,i'=1}^N \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ii'}} | \Phi \rangle$, lo que nos lleva a la expresión de la energía de HF.

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N [\langle \psi_i, \psi_j | \psi_i, \psi_j \rangle - \langle \psi_i, \psi_j | \psi_j, \psi_i \rangle] \quad (2.9)$$

donde $\langle \psi_i | \hat{h} | \psi_j \rangle \equiv \sum_{\sigma} \int d^3r \psi_i^*(\vec{x}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^K \frac{Z_k}{r_k} \right] \psi_j(\vec{x})$

Y: $\langle \psi_i, \psi_j | \psi_k, \psi_l \rangle \equiv \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \int d^3r_1 d^3r_2 \psi_i^*(\vec{x}_1) \psi_j^*(\vec{x}_2) \left[\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}} \right] \psi_k(\vec{x}_1) \psi_l(\vec{x}_2)$

Nótese que el subíndice del espín-orbital denota el estado del "electrón i-ésimo", (obs: $r_k = |\vec{r} - \vec{R}_k|$).

Analicemos ahora el significado de los términos de 2.9:

$$1. \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle = \sum_{\sigma} \int d^3r \psi_i^*(\vec{x}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^K \frac{Z_k}{r_k} \right] \psi_i(\vec{x})$$

Este término representa la energía de un electrón en un sistema de partículas independientes, bajo la influencia de un potencial externo que coincide con la interacción coulombiana de los núcleos atómicos del clúster sobre dicho electrón.

$$2. \langle \psi_i, \psi_j | \psi_i, \psi_j \rangle = \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \int d^3r_1 d^3r_2 \psi_i^*(\vec{x}_1) \psi_j^*(\vec{x}_2) \left[\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}} \right] \psi_{\uparrow}(\vec{x}_1) \psi_{\downarrow}(\vec{x}_2)$$

El término $\psi_i^*(\vec{x}_1) \psi_i(\vec{x}_1)$ representa la probabilidad de presencia del electrón i-ésimo en \vec{r}_1 , y de la misma manera, el término $\psi_j^*(\vec{x}_2) \psi_j(\vec{x}_2)$ representa la probabilidad de presencia del electrón j-ésimo en \vec{r}_2 .

Por lo que este término representa la repulsión coulombiana entre las densidades de carga de los electrones i-ésimo y j-ésimo, y se representa como $J_{ij} \equiv \text{Coulomb Integral}$. Y se define $\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N J_{ij}$ como la energía de Hartree.

$$3. \langle \psi_i, \psi_j | \psi_j, \psi_i \rangle = \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \int d^3r_1 d^3r_2 \psi_i^*(\vec{x}_1) \psi_j^*(\vec{x}_2) \left[\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}} \right] \psi_{\downarrow}(\vec{x}_1) \psi_{\uparrow}(\vec{x}_2)$$

La clave de este término es percatarse del intercambio, "exchange", que se da (sin un significado físico sencillo, es una consecuencia de la naturaleza antisimétrica de la función de onda electrónica) entre los dos últimos espín-orbitales de la expresión anterior. Se representa como $K_{ij} \equiv \text{Exchange energy}$. Y se define $\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N K_{ij}$ como la energía de intercambio exacta.

Es ahora cuando se pone de relieve el papel fundamental del espín en las expresiones de energía de Hartree-Fock. Se recuerda que los espín-orbitales del determinante de Slater propuesto como solución del problema, $\psi(\vec{x})$, se caracterizan por ser un producto entre la función espacial, $\varphi(\vec{r})$, y la función de espín, $\chi(\sigma)$. A continuación, se procederá a examinar el efecto del espín en los términos de la energía de HF.

$$1. \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle$$

$$\begin{aligned} &= \left[\sum_{\sigma} \chi_i^*(\sigma) \chi_i(\sigma) \right] \int d^3r \varphi_i^*(\vec{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^K \frac{Z_k}{r_k} \right] \varphi_i(\vec{r}) \\ &= \int d^3r \varphi_i^*(\vec{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^K \frac{Z_k}{r_k} \right] \varphi_i(\vec{r}) \end{aligned}$$

El espín no afecta directamente a este término, ya que la integral sólo depende de la función de onda espacial φ_i .

$$2. \langle \psi_i, \psi_j | \psi_i, \psi_j \rangle \equiv J_{ij}$$

$$\begin{aligned} &= \left[\sum_{\sigma_1} \chi_i^*(\sigma_1) \chi_{\uparrow}(\sigma_1) \right] \left[\sum_{\sigma_2} \chi_j^*(\sigma_2) \chi_{\downarrow}(\sigma_2) \right] \\ &\quad \cdot \int d^3r_1 d^3r_2 \varphi_i^*(\vec{r}_1) \varphi_j^*(\vec{r}_2) \left[\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}} \right] \varphi_{\uparrow}(\vec{r}_1) \varphi_{\downarrow}(\vec{r}_2) \\ &= \int d^3r_1 d^3r_2 \varphi_i^*(\vec{r}_1) \varphi_j^*(\vec{r}_2) \left[\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}} \right] \varphi_{\uparrow}(\vec{r}_1) \varphi_{\downarrow}(\vec{r}_2) \end{aligned}$$

El espín no afecta directamente a este término, ya que la integral sólo depende de las funciones de onda espaciales φ_i y φ_j .

$$3. \langle \psi_i, \psi_j | \psi_j, \psi_i \rangle \equiv K_{ij}$$

$$\begin{aligned} &= \left[\sum_{\sigma_1} \chi_i^*(\sigma_1) \chi_{\downarrow}(\sigma_1) \right] \left[\sum_{\sigma_2} \chi_j^*(\sigma_2) \chi_{\uparrow}(\sigma_2) \right] \\ &\quad \cdot \int d^3r_1 d^3r_2 \varphi_i^*(\vec{r}_1) \varphi_j^*(\vec{r}_2) \left[\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}} \right] \varphi_{\downarrow}(\vec{r}_1) \varphi_{\uparrow}(\vec{r}_2) \\ &= \boxed{\delta_{\sigma_i, \sigma_j}} \int d^3r_1 d^3r_2 \varphi_i^*(\vec{r}_1) \varphi_j^*(\vec{r}_2) \left[\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}} \right] \varphi_{\downarrow}(\vec{r}_1) \varphi_{\uparrow}(\vec{r}_2) \end{aligned}$$

El espín juega un papel crucial en este término, ya que la integral sólo es diferente de cero cuando los espines de los electrones i y j son iguales ($\sigma_i = \sigma_j$).

De este análisis podemos concluir que, en los sistemas atómicos, se favorece la orientación paralela de los espines de los electrones. Esta preferencia se explica por la minimización de la energía total debido al término de intercambio en la energía de Hartree-Fock. Teniendo como resultado la preferencia de ordenamiento en el llenado de capas, ilustrada en 2.1.

Cabe destacar que la metodología empleada, basada en las ecuaciones de Hartree-Fock, presenta limitaciones inherentes al plantear como solución un único determinante de Slater. Las correcciones energéticas que sí incluye son la de apantallamiento (que se denomina energía de Hartree) y la energía de intercambio. En consecuencia, por definición, la energía de correlación es el error no corregido por Hartree-Fock. Es por este motivo que, para abordar

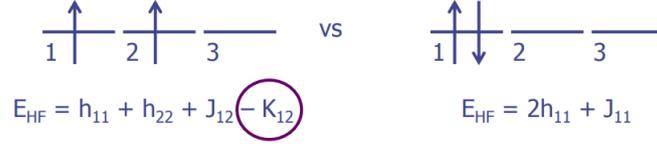


Figura 2.1: Efecto del término de intercambio - HF

sistemas más complejos y obtener descripciones más precisas, es necesario recurrir a teorías más sofisticadas, como la DFT.

Finalmente, resulta preceptivo mencionar la estrecha analogía existente entre las ecuaciones de Hartree-Fock y las ecuaciones de Kohn-Sham, en lo que respecta a la resolución de las mismas.

2.1.2. Density Functional Theory (DFT)

En esta sección, nos adentraremos en los fundamentos de la Teoría del Funcional de Densidad (DFT), una herramienta poderosa para comprender el comportamiento de los electrones en sistemas atómicos y moleculares. Para abordar esta teoría, vamos a seguir el siguiente esquema: ²

1. Introducción de los elementos fundamentales: $n(\vec{r}); E_0; F[n]$
2. Deducción de las ecuaciones de Kohn y Sham
3. Definición de las energías de Hartree-intercambio-correlación
4. Resolución de las ecuaciones de KS expandiendo sobre orbitales atómicos

Introducción a la DFT

El hamiltoniano del sistema es el electrónico:

$$H = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \underbrace{-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^K \frac{Z_k}{r_{ik}}}_{\nu_{ne}(\vec{r}_i)} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k<k'}^K \frac{Z_k Z_{k'}}{R_{kk'}}}_{\nu_{nn}} + \underbrace{\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i'=1}^N \frac{1}{r_{ii'}}}_{\nu_{ee}(\vec{r}_i)} \right] \quad (2.10)$$

En el caso que nos ocupa, donde el sistema se analiza con un esqueleto nuclear congelado, el término ν_{nn} de la ecuación del Hamiltoniano no tiene relevancia y se omite en este estudio, dado que las posiciones nucleares están fijadas. Sin embargo, es importante considerarlo al calcular la energía total del sistema y al analizar la dinámica nuclear.

La Teoría Funcional de la Densidad (DFT) es una herramienta fundamental en la física moderna para comprender las propiedades de sistemas cuánticos complejos. A diferencia de

²La teoría desarrollada ha sido estudiada por medio diversas obras: [3], [4], [5] destacando el trabajo de Toulouse en [6]

los métodos tradicionales basados en la función de onda, la DFT se enfoca en la densidad electrónica, $n(\vec{r})$, la cual representa la probabilidad de encontrar un electrón en una posición específica \vec{r} dentro del sistema. Esta aproximación simplifica significativamente los cálculos, haciéndola computacionalmente más eficiente para sistemas con un gran número de partículas.

$$n(\vec{r}) = N \int \cdots \int dx_2 \cdots dx_n \sum_{\sigma} |\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)|^2 \quad (2.11)$$

En esta ecuación:

- N es el número total de electrones en el sistema.
- \vec{x}_i representa la posición (\vec{r}_i, σ_i) del i -ésimo electrón, donde \vec{r}_i es la posición espacial y σ_i es la componente z del espín ($\sigma = \{\uparrow, \downarrow\}$).
- La integral se realiza sobre todas las variables espaciales (\vec{r}_i) de los electrones 2 a N , y se suma sobre las dos componentes de espín (σ_i) para cada electrón.
- La función de onda total del sistema, $\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$, describe la distribución de probabilidad de presencia de los N electrones en las configuraciones espaciales y de espín especificadas por las variables \vec{x}_i .

Es importante destacar que la función de onda total del sistema debe estar antisimetrizada debido al principio de exclusión de Pauli, el cual establece que dos fermiones, como los electrones, no pueden ocupar el mismo estado cuántico simultáneamente. Esta antisimetría implica que si intercambiamos las coordenadas de dos electrones, la función de onda debe cambiar de signo.

Como consecuencia de la antisimetría y la indistinguibilidad de los electrones, la densidad electrónica $n(\vec{r})$ no depende de la etiqueta específica del electrón. Esta propiedad refleja la imposibilidad de distinguir individualmente a los electrones en un sistema de fermiones idénticos. Es por eso que la densidad electrónica ($n(\vec{r})$) representa la probabilidad de presencia de un electrón en \vec{r} (pudiendo ser este "uno" cualquiera de los N electrones del sistema).

$$\int d^3r \quad n(\vec{r}) = N \quad (2.12)$$

Aplicando esta idea al teorema variacional, la resolución de la ecuación de Schrödinger: $H|\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)\rangle = E|\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)\rangle$ es equivalente a encontrar la función de onda que minimice la energía del sistema:

$$E_0 = \min_{\psi} \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (2.13)$$

La piedra angular de este enfoque reside en el teorema de Hohenberg-Kohn, el cual establece una correspondencia biunívoca entre la densidad electrónica $n(\vec{r})$ y el potencial externo $\nu(\vec{r})$ que gobierna el comportamiento de un sistema de electrones, con la salvedad de una constante arbitraria. En otras palabras, para una densidad electrónica dada, existe un único potencial externo que la reproduce, siempre que se consideren las condiciones de contorno correspondientes.

$$n(\vec{r}) \longrightarrow \nu(\vec{r}) + \varsigma$$

Esta profunda conexión permite enfocar el análisis energético del sistema en términos de funcionales dependientes de la densidad electrónica, en lugar de basarse en la función de onda. La ecuación de Schrödinger, que describe la dinámica cuántica del sistema, se transforma así, en una expresión que involucra únicamente la densidad electrónica, dando lugar a las siguientes definiciones:

□ **Funcional universal de densidad:**

$$F[n] = \min_{\psi \rightarrow n} \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle \equiv \langle \psi[n] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi[n] \rangle \quad (2.14)$$

□ **Funcional de la energía electrónica total:**

$$E[n] = F[n] + \int dr \nu_{ne}(\vec{r}) n(\vec{r}) \quad (2.15)$$

Nuestro objetivo es encontrar la densidad fundamental $n_0(\vec{r})$ tal que minimice 2.15: $E_0 \equiv \min E[n]$, en otras palabras, buscamos la densidad electrónica cuyo potencial externo asociado $\nu(\vec{r})$ coincida con el que describe nuestro sistema, siguiendo la metodología de probar con una densidad electrónica inicial que vamos optimizando vía minimización de la energía, hasta alcanzar la convergencia y obtener este resultado. Obs: Se denota como $\psi[n]$ a la función de onda que construyendo la densidad electrónica $n(\vec{r})$ dada, minimiza el valor esperado de $\hat{T} + \hat{V}_{ee}$. Nótese que por lo general, esta función no suele ser única.

Método de Kohn-Sham

El planteamiento propuesto por Kohn y Sham es el siguiente: primero, proponer una densidad electrónica inicial por medio de la cual construir el potencial del Hamiltoniano tal y como el teorema de Hohenberg-Kohn indica, después, resolver la ecuación de Schrödinger y obtener la función de onda del sistema que nos permita construir una nueva densidad electrónica. Tras ello, evaluar la energía del sistema por medio de 2.15 evaluando si hemos llegado a la autoconsistencia, donde podemos considerar que la energía ha sido minimizada.

Obs: este esquema se ve sintetizado en 2.2, imagen obtenida del trabajo [3].

En esta sección se realizará un análisis detallado de las ecuaciones de Kohn-Sham, el cual se basa en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), que establece la energía total de un sistema electrónico en términos de su densidad electrónica, $n(\vec{r})$. Sin embargo, la determinación precisa del funcional universal de la energía, $F[n]$, resulta ser un problema computacionalmente complejo.

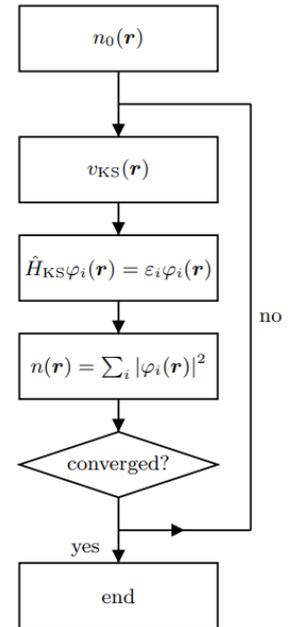


Figura 2.2: Cálculo Kohn-Sham

Para abordar este desafío, Kohn y Sham propusieron una aproximación ingeniosa que consiste en descomponer el funcional $F[n]$ en dos partes:

- **Energía cinética de electrones libres, $T_s[n]$:** Esta componente representa la energía cinética que tendrían los electrones si no existieran interacciones entre ellos. Su cálculo se puede realizar de forma exacta para sistemas con densidades de electrones uniformes, nótese la imposición expresada en 2.16, donde la densidad electrónica es la misma que la del funcional universal, es decir la impuesta como función de prueba al sistema real.
- **Energías de Hartree y de intercambio-correlación, E_{Hxc} :** Esta componente engloba las interacciones de campo medio entre electrones (energía de Hartree, E_H) y los intercambios y correlaciones electrónicas (energía de intercambio-correlación, E_{xc}). La determinación precisa de E_{xc} es un problema sin resolver en la DFT, por lo que se emplean aproximaciones como la aproximación de la densidad local (LDA) o la aproximación de gradientes generalizados (GGA), así como funcionales híbridos (por ejemplo, PBE0).

Por medio de esta idea, la dificultad que Kohn-Sham solventaron fue evitar la necesidad de aproximar la expresión de $T[n] = \langle \psi[n] | \hat{T} | \psi[n] \rangle$, la cual resulta difícil de determinar, mientras que hay aproximaciones muy precisas de la expresión de $E_{xc}[n]$ ($E_H[n]$ es exacta y no requiere de aproximación alguna en su expresión, véase 2.19). Hay por lo tanto dos formas de proceder: la primera consiste en aplicar el principio variacional al funcional de la energía electrónica total 2.15, para el cual se aproxima una expresión del funcional $F[n]$ (por lo tanto de $T[n]$), como consecuencia, todo el estudio se haría por medio de la densidad electrónica, la cual iría evolucionando autoconsistentemente. Sin embargo, Kohn-Sham proponen una ruta alternativa, buscando una función de onda Φ restringida a formar la densidad electrónica dada, la cual minimiza la energía de un sistema ficticio de partículas independientes 2.16. Como consecuencia, Φ se expresa como un determinante de Slater de espín-orbitales ψ_i , como ocurría en Hartree-Fock, aunque debe destacarse la diferencia entre la función de onda Φ de HF y de KS, dado que no solamente provienen de funciones de prueba diferentes en sus respectivos métodos de autoconsistencia (en KS proviene de una densidad electrónica n dada, en HF de una función de prueba Φ dada), además la energía a minimizar es también distinta, en KS se minimiza 2.18 que incluye la expresión aproximada de la energía de intercambio-correlación en función de la densidad electrónica, mientras que HF minimiza 2.9 que en vez de intercambio-correlación presenta el potencial coulombiano repulsivo de los electrones.

□ **Funcional cinético de partículas independientes:**

$$T_s[n] = \min_{\Phi \rightarrow n} \langle \Phi | \hat{T} | \Phi \rangle \equiv \langle \Phi[n] | \hat{T} | \Phi[n] \rangle \quad (2.16)$$

□ **Funcional energético de Hartree-intercambio-correlación:**

$$E_{Hxc}[n] = F[n] - T_s[n] \quad (2.17)$$

Nótese la diferencia entre $\Phi[n]$ y $\psi[n]$ de la ecuación 2.14. Dado que aunque ambos están restringidos a dar la misma $n(\vec{r})$, $\Phi[n]$ se obtiene minimizando la energía de un sistema de partículas independientes, donde el objetivo principal es minimizar el valor esperado del operador de energía cinética $\langle \hat{T} \rangle$, mientras que $\psi[n]$ se deriva minimizando el valor esperado

del operador cinético junto a la interacción entre electrones $\langle \hat{T} + \hat{V}_{ee} \rangle$.

Sin embargo, debido a que ambos dan lugar a la misma densidad electrónica, el valor esperado de la energía de interacción núcleo-electrón no se ve alterada:

$$E_0 = \min_{\psi \rightarrow n} \left(F[n] + \int dr \nu_{ne}(\vec{r}) n(\vec{r}) \right) = \min_{\Phi \rightarrow n} \left(\langle \Phi | \hat{T} + \hat{V}_{ne} | \Phi \rangle + E_{Hxc}[n_\Phi] \right) \quad (2.18)$$

Tras haber introducido el funcional energético de Hartree-intercambio-correlación, realizaremos un análisis profundo de dichas energías. A través de una explicación detallada y precisa, diferenciaremos cada tipo de energía y exploraremos su significado físico y sus implicaciones en el contexto de las ecuaciones de Kohn-Sham.

Energía de Hartree (E_H):

La energía de Hartree representa la energía potencial generada por las interacciones coulombianas repulsivas entre los electrones de un sistema. Esta energía surge debido a la distribución espacial de los electrones, que generan un campo eléctrico que afecta a todos los demás electrones del sistema. Matemáticamente, se expresa como:

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \iint d^3r_1 d^3r_2 \frac{n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_2)}{||\vec{r}_1 - \vec{r}_2||} \quad (2.19)$$

Energía de intercambio (E_x):

La energía de intercambio representa la corrección que se debe aplicar a la energía de Hartree para considerar la repulsión entre electrones con espín paralelo, impuesta por el principio de exclusión de Pauli. Matemáticamente, se expresa como:

$$E_x[n] = \langle \Phi[n] | \hat{V}_{ee} | \Phi[n] \rangle - E_H[n] \quad (2.20)$$

- $\langle \Phi[n] | \hat{V}_{ee} | \Phi[n] \rangle$ es la energía de interacción coulombiana total entre los electrones cuando se promedia sobre un único determinante KS.
- $E_H[n]$ es la energía de Hartree.

La energía de intercambio corrige la sobreestimación de la energía potencial coulombiana realizada por la aproximación de Hartree. La aproximación de Hartree considera la interacción coulombiana entre todos los pares de electrones, sin tener en cuenta el principio de exclusión de Pauli, el cual sí se considera bajo el modelo de Hartree-Fock como $-\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N K_{ij}$.

Energía de correlación (E_c):

La energía de correlación representa la diferencia entre la energía real del sistema electrónico y la suma de las energías de $T_s[n]$, de Hartree e intercambio. Esta diferencia surge de

las interacciones electrónicas más allá de las descritas por las aproximaciones en la energía cinética, de Hartree y de intercambio. Matemáticamente, se expresa como:

$$E_c[n] = \langle \psi[n] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi[n] \rangle - \langle \Phi[n] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Phi[n] \rangle \quad (2.21)$$

donde:

- $\langle \psi[n] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi[n] \rangle$ es la energía cinética y de interacción entre electrones para un sistema descrito por una función de onda que no considera a los electrones independientes, es decir se compone de múltiples determinantes de Slater.
- $\langle \Phi[n] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Phi[n] \rangle$ es la energía cinética y de interacción entre electrones para un sistema descrito por una función de onda que sí considera a los electrones independientes, es decir se compone de un único determinante de Slater.

Este es el error que Hartree-Fock no considera en su modelo, al imponer como solución del sistema una función de onda propia de un sistema de partículas independientes (que no interactúan entre sí) sin añadir ninguna corrección al respecto.

En este contexto del método Kohn-Sham, la función de onda Φ representa el estado fundamental de un sistema compuesto por N partículas independientes pero idénticas. Debido a esta naturaleza, Φ se expresa como un único determinante de Slater construido a partir de un conjunto de funciones espinorbitales ortogonales entre sí, $\psi_i(\vec{x})$ t.q. $\psi_i(\vec{x}) = \varphi_i(\vec{r})\chi_{\sigma_i}(\sigma)$. Lo cual tiene como consecuencia las siguientes expresiones:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.22)$$

$$E[\varphi_i] = \sum_{i=1}^N \int d^3r \varphi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \varphi_i(\vec{r}) + \int d^3r \nu_{ne}(\vec{r}) n(\vec{r}) + E_{Hxc}[n] \quad (2.23)$$

Nótese que el único motivo por el cual estamos expresando el funcional de la energía electrónica total en función de los orbitales φ_i en vez de en función de la densidad electrónica $n(\vec{r})$, es por la definición del funcional $T_s[n]$

Empleando los multiplicadores de Lagrange y la restricción de normalización de las funciones $\varphi_i(\vec{r})$ obtenemos las ecuaciones de Kohn y Sham:

$$\mathcal{L}(\varphi_i) = E(\varphi_i) - \sum_{i=1}^N \epsilon_i \left(\int d^3r \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r}) - 1 \right)$$

donde los ϵ_i son los multiplicadores de Lagrange. \Rightarrow

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \nu_{ne}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) + \frac{\delta E_{Hxc}}{\delta \varphi_i^*(\vec{r})} = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r})$$

Aplicando la regla de la cadena:

$$\frac{\delta E_{Hxc}}{\delta \varphi_i^*(\vec{r})} = \int d^3r' \frac{\delta E_{Hxc}[n]}{\delta n(\vec{r}')} \frac{\delta n(\vec{r}')}{\varphi_i^*(\vec{r})}$$

Con la expresión 2.22 podemos calcular $\frac{\delta n(\vec{r}')}{\varphi_i^*(\vec{r})} = \varphi_i(\vec{r})\delta(\vec{r} - \vec{r}')$. Lo que nos conduce al siguiente resultado para el término de Hartree-intercambio-correlación: $\frac{\delta E_{Hxc}}{\delta \varphi_i^*(\vec{r})} = \frac{\delta E_{Hxc}[n]}{\delta n(\vec{r})}\varphi_i(\vec{r})$. Así, finalmente, las ecuaciones de Kohn-Sham toman la siguiente forma:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \nu_{ne}(\vec{r}) + \nu_{Hxc}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (2.24)$$

donde $\nu_{Hxc} = \frac{\delta E_{Hxc}[n]}{\delta n(\vec{r})}$. Y se identifica $\nu_H = \frac{\delta E_H[n]}{\delta n(\vec{r})} = \int d^3r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$.

Resolución: Base de orbitales atómicos.

Una vez presentadas las ecuaciones de Kohn-Sham, debemos resolverlas. Para ello, se expanden las funciones de onda orbitales de los electrones, $\varphi_i(\vec{r})$, en una base que bien puede ser de orbitales atómicos centrados en los núcleos, ondas planas, u otro tipo de funciones. En el VASP (programa empleado para la resolución del problema) se usan funciones de onda planas. No obstante, con el fin de ilustrar la resolución de estas ecuaciones trabajaremos en una base arbitraria $[\chi_\nu]$. Es interesante observar que cuanto mayor sea la base mayor libertad tiene $\varphi_i(\vec{r})$ para adaptarse a la condición de minimizar la energía del sistema, 2.18:

La expansión de las funciones de onda orbitales de los electrones en dicha base es:

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^M c_{\nu i} \chi_\nu(\mathbf{r}) \quad (2.25)$$

De esta manera, calcular los orbitales, φ_i , equivale a obtener los coeficientes orbitales $c_{\nu i}$. Se sustituye entonces esta expansión de las funciones de onda en las ecuaciones de Khon-Sham, 2.24:

$$h_s \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.26)$$

donde $h_s = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \nu_{ne}(\vec{r}) + \nu_{Hxc}(\vec{r})\right)$, si ahora multiplicamos a la izquierda por $\chi_\mu^*(\mathbf{r})$ e integramos sobre \mathbf{r} , (es decir, proyectamos la ecuación sobre las funciones de la base propuesta) se obtiene como resultado:

$$\sum_{\nu=1}^M F_{\mu\nu} c_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^M S_{\mu\nu} c_{\nu i} \quad (2.27)$$

donde $F_{\mu\nu} = \int \chi_\mu^*(\mathbf{r}) h_s \chi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ son los elementos de la matriz de Fock en el contexto de las ecuaciones de Kohn-Sham y $S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu^*(\mathbf{r}) \chi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ son los elementos de la matriz de solapamiento de las funciones de la base (en caso de usar ondas planas como base, $S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$ es decir, la matriz de solapamiento es la matriz identidad como consecuencia de la ortonormalidad de los elementos de dicha base). Se puede desdoblar la matriz de Fock por componentes de la siguiente manera:

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + J_{\mu\nu} + V_{xc,\mu\nu} \quad (2.28)$$

donde $h_{\mu\nu}$ son las integrales de un electrón

$$h_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{ne}}(\mathbf{r}) \right) \chi_{\nu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.29)$$

$J_{\mu\nu}$ es la contribución del potencial de Hartree

$$J_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}) v_{\text{H}}[n(\mathbf{r})] \chi_{\nu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.30)$$

Finalmente, $V_{\text{xc},\mu\nu}$ es la contribución del potencial de intercambio-correlación

$$V_{\text{xc},\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}) v_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] \chi_{\nu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.31)$$

Si se define la matriz de densidad $P_{\gamma\lambda}$ como:

$$P_{\gamma\lambda} = \sum_{i=1}^N c_{\gamma i} c_{\lambda i}^* \quad (2.32)$$

y las integrales de dos electrones (en notación química):

$$(\chi_{\mu}\chi_{\nu}|\chi_{\lambda}\chi_{\gamma}) = \int \int \frac{\chi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1)\chi_{\nu}(\mathbf{r}_1)\chi_{\lambda}^*(\mathbf{r}_2)\chi_{\gamma}(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2.33)$$

se obtienen como resultados la densidad electrónica y la energía electrónica total del sistema reescritos en función de los coeficientes orbitales $c_{\nu i}$ y las funciones de la base.

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 = \sum_{\gamma=1}^M \sum_{\lambda=1}^M P_{\gamma\lambda} \chi_{\gamma}(\mathbf{r}) \chi_{\lambda}^*(\mathbf{r}). \quad (2.34)$$

$$E = \sum_{\mu=1}^M \sum_{\nu=1}^M P_{\nu\mu} h_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\nu=1}^M \sum_{\mu=1}^M P_{\nu\mu} J_{\mu\nu} + E_{\text{xc}}, \quad (2.35)$$

donde E_{xc} se calcula con la densidad en la Ecuación 2.34, siguiendo las aproximaciones del modelo en uso, ya sea una GGA, potenciales híbridos u otros.

2.1.3. Pseudo-potenciales

El uso de pseudopotenciales en la teoría del funcional de la densidad (DFT) busca reducir el costo computacional sin sacrificar la precisión. Para lograrlo, se congelan los electrones del core atómico, considerados químicamente inertes, y se trabaja únicamente con los electrones de valencia. En el caso del oro, esto implica reducir el sistema de (79N) electrones a uno de (11N) electrones, donde (N) es el número de átomos de oro en el clúster.

La justificación de esta aproximación radica en la separación entre los electrones del core y los de valencia. Para ilustrarlo, considérese un átomo hidrogenoide. La función de onda radial del electrón desapareado viene dada por:

$$R_{n,l}(r) = Ae^{-\frac{r}{na_0}} \left(\frac{2r}{na_0} \right)^l L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na_0} \right) \quad (2.36)$$

donde $L_n^k(r)$ son los polinomios de Laguerre:

$$L_k^n(x) = e^x x^{-k} \frac{1}{n!} \frac{d^n}{dx^n} \left(e^{-x} x^{n+k} \right) \quad (2.37)$$

El análisis de las expresiones anteriores, revela dos aspectos fundamentales para el desarrollo de la teoría de pseudopotenciales: ³

La distribución de carga electrónica:

Analizando el término $e^{-\frac{r}{na_0}}$, se observa cómo los electrones de valencia (con valores mayores de (n)) se encuentran a distancias mayores del núcleo que los electrones internos (con valores menores de (n)). Esto justifica considerar a los electrones internos como químicamente inertes (ya que el solapamiento de su función de onda con la de los electrones del átomo con el que se forma el enlace, es despreciable) y permite centrarse en los electrones de valencia para describir los enlaces químicos.

La presencia de nodos:

La función de onda radial presenta nodos, ⁴ nótese que el polinomio de Laguerre: $L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na_0} \right)$ tiene $n - 1 - l$ nodos. Su posición es relevante para determinar el radio de corte en la construcción de los pseudopotenciales.

El objetivo de la teoría de pseudopotenciales es reemplazar el potencial real del core atómico (núcleo más electrones internos) por un pseudopotencial, V_{pp} , que actúa sobre los electrones de valencia, simulando así un sistema ficticio en el que solo existen los electrones de valencia, en ausencia de los electrones internos, pero donde estos se comportan como los del sistema real. Por lo tanto, este pseudopotencial debe reproducir la energía y las funciones de onda de los electrones de valencia más allá de un radio de corte, definido por el usuario y que aproximadamente delimita la zona químicamente inerte, que no influye en la formación de enlaces.

La pseudofunción de onda resultante, $\psi^{pp}(\vec{r})$, coincide más allá del radio de corte con la función de onda real de los electrones de valencia, $\psi^{ae}(\vec{r})$, calculada al resolver el problema atómico con todos los electrones, incluidos los del core (cálculo all-electron). De esta forma, se simplifica el cálculo al eliminar la descripción explícita de los electrones internos y se garantiza una descripción precisa del comportamiento electrónico en la región químicamente relevante.

Para garantizar la eficacia de la teoría de pseudopotenciales, se deben cumplir las siguientes condiciones:

1. $\epsilon_n^{pp} = \epsilon_n$ – Los niveles de energía generados por el pseudopotencial, ϵ_n^{pp} , deben coincidir con los niveles de energía del sistema completo, ϵ_n .

³El desarrollo de esta teoría ha sido inspirado en los trabajos: [7], [8], [9], [10], [11].

⁴Más información sobre orbitales atómicos, armónicos esféricos y la expresión de la parte radial puede ser encontrada en la bibliografía: [12], [13] y [14]

2. $\psi^{pp}(r > R_c) = \psi(r > R_c)$ – la pseudo-función de onda creada por el pseudopotencial debe ser la misma que genera el sistema con todos los electrones, más allá del radio de corte R_c .
3. $\psi^{pp}(r) \neq 0 \forall r < R_c$ – La pseudofunción de onda no debe presentar nodos para distancias menores al radio de corte ($r < R_c$). Esto permite la inversión de la ecuación de Schrödinger para obtener el pseudopotencial.
4. Suavidad en $r = R_c$ – La pseudofunción de onda debe ser suave y continua en el radio de corte, garantizando una transición fluida entre la región interna y la región externa.
5. $\int_0^{R_c} dr r^2 |\psi_{nl}^{pp}(r)|^2 = \int_0^{R_c} dr r^2 |\psi_{nl}(r)|^2$ – Conservación de la norma. La probabilidad de encontrar los electrones de valencia dentro del radio de corte debe ser la misma tanto para el sistema real como para el sistema de pseudoátomos.

La estrategia numérica para obtener un pseudopotencial es:

1. Solución del problema atómico completo

Se resuelve la ecuación de Kohn-Sham (KS) para el átomo aislado, considerando todos sus electrones (AE all electron):

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + v_{eff}[n](r) \right) u_{nl}^{AE}(r) = \epsilon_{nl} u_{nl}^{AE}(r) \quad (2.38)$$

donde $R_{nl}(r) = u_{nl}(r)/r$;

y $v_{eff}[n] = v_{ext}(r) + v_H[n] + v_{xc}[n] = -\frac{Z}{r} + \int d^3r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + v_{xc}[n]$ es el potencial efectivo, que incluye los términos de Coulomb, Hartree y de intercambio-correlación.

Resolviendo esta ecuación se obtiene la función de onda del sistema con todos los electrones, siguiendo la DFT.

2. Construcción de la pseudofunción de onda

Se obtiene la pseudofunción de onda, $\psi^{pp}(\vec{r})$, de tal forma que coincida con la función de onda del sistema completo, $\psi^{ae}(\vec{r})$, para distancias mayores al radio de corte ($r > R_c$). Esta pseudofunción de onda debe cumplir las condiciones de continuidad, suavidad y conservación de la norma.

3. Obtención del pseudopotencial:

Se despeja el pseudopotencial, $v_{nl(sc)}^{pp}[n]$, de la ecuación de KS para la pseudofunción de onda:

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + v_{nl(sc)}^{pp}[n](r) \right) u_{nl}^{pp}(r) = \epsilon_{nl} u_{nl}^{pp}(r)$$

donde ya se ha sustituido ϵ_{nl}^{pp} por ϵ_{nl} . Al despejar se obtiene:

$$v_{nl(sc)}^{pp}[n](r) = \epsilon_{nl} + \frac{1}{2u_{nl}^{pp}(r)} \frac{d^2 u_{nl}^{pp}(r)}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{2r^2}$$

4. Corrección del pseudopotencial:

Se corrige el pseudopotencial obtenido en el paso anterior para eliminar la contribución de los electrones de valencia a los términos de Hartree y de intercambio-correlación, ya que estos serán calculados al resolver las ecuaciones de Kohn-Sham en presencia del resto de átomos. Esto se logra restando estos términos calculados a partir de la pseudofunción de onda:

$$v_{nl(sc)}^{pp}[n](r) = v_{nl}^{pp}[n_{core}](r) + v_H[n_{valencia}] + v_{xc}[n_{valencia}] \quad (2.39)$$

La densidad electrónica de los electrones de valencia se construye con la pseudofunción de onda por definición de la misma.

$$n_{valencia}(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{l_{mx}} \sum_{m=-l}^l |\psi_{nl}^{pp}|^2$$

La ecuación 2.39 asume linealidad en las contribuciones de Hartree e intercambio-correlación respecto a las densidades electrónica:

$$v_H[n = n_{core} + n_{valencia}(\vec{r})] = v_H[n_{core}(\vec{r})] + v_H[n_{valencia}(\vec{r})] \quad (2.40)$$

$$v_{xc}[n = n_{core} + n_{valencia}(\vec{r})] = v_{xc}[n_{core}(\vec{r})] + v_{xc}[n_{valencia}(\vec{r})] \quad (2.41)$$

Sin embargo, si bien la ecuación 2.40 se deriva directamente de la definición del potencial de Hartree, la ecuación 2.41 es una aproximación válida sólo cuando las funciones de onda de los orbitales de valencia y del core no solapan significativamente. Sin embargo, en el caso de átomos pesados como el oro, esta aproximación no es adecuada debido a la extensión de algunos de los orbitales core.

Para solventar esta limitación, se recurre a las correcciones no lineales del core. Estas correcciones tienen en cuenta la no linealidad de la energía de intercambio-correlación, que impide separar las contribuciones del core y de la valencia. Se define una "pseudo-densidad del core" (\bar{n}_{core}), la cual toma una forma suave por debajo de un radio r_{sc} y coincide con la densidad real del core para distancias mayores. De esta manera, al sustituir ($v_{xc}[n_{valencia}]$) por ($v_{xc}[\bar{n}_{core} + n_{valencia}]$) en la ecuación 2.39, se elimina del pseudopotencial el efecto del solapamiento entre los electrones del core y los de valencia.

La metodología descrita permite construir pseudopotenciales para átomos aislados. Es posible mejorar estos pseudopotenciales al incluir los efectos relativistas en la ecuación de Kohn-Sham para el sistema completo (ecuación 2.38). Estos efectos relativistas pueden dividirse en correcciones "scalar-relativistic" (que incluyen los términos cinéticos y de Darwin) y correcciones "full-relativistic" o "espín-orbita" (que incluyen además el término de acoplamiento espín-órbita). Estos efectos son estudiados en detalle en el próximo capítulo.

Es importante destacar que el pseudopotencial resultante contiene toda la información re-

levante a la interacción entre el core electrónico (que incluye núcleo y electrones internos) con los electrones de valencia. Lo que permite reducir el problema de muchos cuerpos al considerar únicamente los electrones de valencia. Esto simplifica significativamente los cálculos DFT en sistemas más grandes, como clústeres o sólidos, sin comprometer la precisión de los resultados.

2.1.4. Energía de intercambio y correlación (E_{xc})

En la ecuación de Kohn-Sham, la energía de intercambio-correlación, no tiene una expresión explícita, a diferencia de la de Hartree. Se han propuesto diversas aproximaciones para este término, y en nuestro caso, la más adecuada es la de los funcionales híbridos PBE0, que combinan el enfoque de Hartree-Fock (HF) con la aproximación de gradientes generalizados (GGA). Pero antes de profundizar en los funcionales híbridos, es necesario revisar brevemente teorías previas.

Aproximación de densidad local (LDA)

En la aproximación de densidad local (LDA), propuesta por Kohn y Sham, la energía de intercambio-correlación se expresa como:

$$E_{\text{LDA}}^{xc}[n] = \int n(\mathbf{r})\nu_{xc}(n(\mathbf{r}))d\mathbf{r},$$

donde ($\nu_{xc}(n)$) representa la energía de intercambio-correlación por partícula de un gas de electrones homogéneo con densidad (n). Esta energía $\nu_{xc}(n)$ puede descomponerse en contribuciones de intercambio ($\nu_x(n)$) y correlación ($\nu_c(n)$). La energía de intercambio por partícula tiene una expresión analítica:

$$\nu_x(n) = C_x n^{1/3},$$

donde $C_x = -\left(\frac{3}{4}\right)\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$.

En contraste, la energía de correlación por partícula no tiene una solución analítica y se ha obtenido numéricamente mediante cálculos de Monte Carlo para diferentes densidades (n). Los resultados se ajustan a funciones parametrizadas que satisfacen las expansiones conocidas para densidades altas y bajas. En términos del radio de Wigner-Seitz, ($r_s = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3}$), estas expansiones son:

- Alta densidad ($(r_s \rightarrow 0)$):

$$\nu_c = A \ln r_s + B + Cr_s \ln r_s + O(r_s).$$

- Baja densidad ($(r_s \rightarrow +\infty)$):

$$\nu_c = \frac{a}{r_s} + \frac{b}{r_s^{3/2}} + \frac{c}{r_s^2} + O\left(\frac{1}{r_s^{5/2}}\right).$$

Las parametrizaciones más utilizadas son las de Vosko, Wilk y Nusair (VWN) y Perdew y Wang (PW92). Estas parametrizaciones también se extienden a sistemas con polarización de

espín, donde la energía de correlación por partícula ($\nu_c(n_\uparrow, n_\downarrow)$) depende de las densidades de espín (n_\uparrow) y (n_\downarrow), en lugar de solo la densidad total (n). Esta variante se conoce como aproximación de densidad de espín local (LSD).

Aproximaciones de gradiente generalizado (GGA)

Tras la aproximación de densidad local (LDA), la siguiente evolución natural fue la aproximación de expansión de gradientes (GEA), propuesta inicialmente por Kohn y Sham. La GEA se puede derivar expandiendo la energía de intercambio-correlación de un gas de electrones uniforme sometido a un potencial externo débil y lentamente variable en términos de los gradientes de la densidad. Alternativamente, se puede realizar una expansión semiclásica de la energía de intercambio-correlación exacta. En segundo orden, la GEA toma la forma:

$$E_{\text{GEA}}^{\text{xc}}[n] = E_{\text{LDA}}^{\text{xc}}[n] + \int n(\mathbf{r})^{4/3} C_{(2)}^{\text{xc}}(n(\mathbf{r})) \left(\frac{\nabla n(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})^{4/3}} \right)^2 d\mathbf{r},$$

donde $C_{(2)}^{\text{xc}}(n) = C_{(2)}^{\text{x}} + C_{(2)}^{\text{c}}(n)$ es la suma de los coeficientes de intercambio y correlación del segundo orden en la expansión. En principio, la GEA debería mejorar la LDA cuando el gradiente de densidad es pequeño. Sin embargo, en sistemas reales, este gradiente puede ser grande en ciertas regiones, lo que resulta en un rendimiento inferior al de la LDA.

Este fracaso de la GEA motivó el desarrollo de las aproximaciones de gradiente generalizado (GGA) en la década de 1980. Estas aproximaciones tienen la forma general:

$$E_{\text{GGA}}^{\text{xc}}[n] = \int e_{\text{GGA}}^{\text{xc}}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d\mathbf{r},$$

donde $e_{\text{GGA}}^{\text{xc}}$ es una función que depende tanto de la densidad electrónica local ($n(\mathbf{r})$) como de su gradiente ($\nabla n(\mathbf{r})$). Por simplicidad, aquí se presenta la forma independiente del espín, pero en la práctica, los funcionales GGA se formulan en términos de las densidades de espín, (n_\uparrow, n_\downarrow), y sus gradientes, ($\nabla n_\uparrow, \nabla n_\downarrow$).

Muchos funcionales GGA han sido propuestos. De los cuales cabe destacar:

1. Funcional de intercambio B88. De Becke.
2. Funcional de correlación LYP. De Lee-Yang-Parr.
3. Funcional de intercambio-correlación PW91. De Perdew-Wang.
4. Funcional de intercambio-correlación PBE. De Perdew-Burke-Ernzerhof.

Todos estos funcionales comparten el objetivo de encontrar una forma adecuada para la función $e_{\text{GGA}}^{\text{xc}}$ que describa con precisión la energía de intercambio-correlación.

Funcionales híbridos

Basándose en el formalismo de conexión adiabática, Becke propuso en 1993 mezclar una fracción de la energía de intercambio exacta de Hartree-Fock (HF) con funcionales GGA. En particular, introdujo una aproximación híbrida de tres parámetros (3H) de la forma:

$$E_{3H}^{xc}[\Phi] = aE_{HF}^x[\Phi] + bE_{GGA}^x[n_\Phi] + (1 - a - b)E_{LDA}^x[n_\Phi] + cE_{GGA}^c[n_\Phi] + (1 - c)E_{LDA}^c[n_\Phi],$$

Donde los tres parámetros a , b , y c se determinan mediante ajuste a datos experimentales.

En este trabajo, se emplea una aproximación híbrida de dos parámetros, denominada PBE0, pues está basada en el funcional PBE:

$$E_{Hxc}^{PBE0}[\Phi] = aE_{HF}^x[\Phi] + (1 - a)E_{GGA}^x[n_\Phi] + E_{GGA}^c[n_\Phi] \quad (2.42)$$

con ($a = 0.25$).

La energía de intercambio HF ($E_{HF}^x[\Phi]$) se define como la energía de intercambio exacta para un determinante de Slater (Φ), y corresponde al tercer término en la expresión de la energía de HF, 2.9:

$$E_{HF}^x[\Phi] = \langle \Phi | \hat{W}_{ee} | \Phi \rangle - E_H[n_\Phi] = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \sum_{j=1}^{N_\sigma} \int \int \frac{\varphi_{i\sigma}^*(r_1) \varphi_{j\sigma}(r_1) \varphi_{j\sigma}^*(r_2) \varphi_{i\sigma}(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2,$$

Donde $\{\varphi_{i\sigma}\}_{i=1, \dots, N_\sigma}$ son los orbitales ocupados en Φ .

La inclusión de una fracción de intercambio HF reduce el error de autointeracción en el funcional de intercambio, pero un valor excesivo puede aumentar el error de correlación estática. Los ajustes a datos experimentales suelen indicar un valor óptimo de (a) alrededor de 0.25.

El funcional PBE0 es una aproximación híbrida popular que utiliza ($a = 0.25$) y los funcionales de intercambio y correlación de PBE dentro del marco de las GGA. Existen otras aproximaciones híbridas que emplean diferentes funcionales, pero su elección a menudo se basa en la experiencia y no en argumentos físicos rigurosos.

3. Procedimiento computacional

En este capítulo se describe el procedimiento computacional empleado para determinar la estructura más estable de agregados de oro. El objetivo principal es analizar el impacto de los efectos finos en la determinación de las estructuras del clúster. Para ello, vamos a presentar el siguiente esquema y a profundizar en él:

1. Potenciales empíricos:

Dada la complejidad del problema electrónico, que no sólo implica resolver las ecuaciones de Kohn y Sham, sino también considerar todas las posibles posiciones atómicas, $\forall \vec{R}$, con el fin de construir la superficie de energía potencial (PES), resulta necesario recurrir a otros enfoques, como los potenciales empíricos. En este trabajo, se ha utilizado el potencial de Gupta, cuya elección será abordada más adelante.

Tanto este paso como el siguiente se revelan como los más poderosos, dado que reducen considerablemente la complejidad y el costo computacional del problema, convirtiéndolo de inabordable a simplemente complejo.¹

2. Optimización Global - Basin-Hopping (BH):

A pesar de haber reducido la complejidad del problema mediante el uso del potencial de Gupta en lugar del potencial real, seguimos enfrentando una superficie de energía potencial (PES) de $3N-6$ dimensiones que debemos explorar en busca de mínimos locales (es decir, mínimos en las $3N-6$ direcciones) y, en última instancia, el mínimo global que corresponde a la estructura más estable del clúster.²

Utilizamos el algoritmo de Basin-Hopping (que se explica en detalle en la sección 3.2), para generar una representación simplificada de la PES que muestra los candidatos a isómeros (y a mínimo global de la PES) que deben ser investigados con análisis más detallados y precisos. Uno de los inconvenientes de los potenciales empíricos es que no estiman con gran precisión la profundidad de los pozos de potencial en la *PES* empírica, aunque son útiles para identificarlos. Por lo tanto, después de identificar los posibles mínimos con BH, recurrimos a cálculos más precisos, como la teoría del funcional de la densidad (DFT), para evaluar con mayor exactitud la profundidad de los pozos.

3. Optimización local - SIESTA:

A partir de un conjunto manejable de isómeros (o más precisamente, candidatos

¹Interesantes discusiones sobre los diferentes potenciales empíricos así como discusiones sobre su precisión pueden ser encontrados en la bibliografía: [15], [16], [17] y [18].

²Entre la bibliografía empleada para esta parte del estudio: [19], [20] y [21], se debe destacar el Trabajo de Fin de Grado de José María Ramos Fernández, cuya labor introductoria ha sido de gran ayuda

a isómeros) seleccionados tras la exploración realizada mediante el algoritmo de Basin-Hopping sobre la PES generada por el potencial de Gupta, se procede a la optimización local de estos candidatos. La optimización local implica la minimización de la energía de cada isómero mediante la optimización de su geometría, permitiendo que los átomos se muevan hasta alcanzar configuraciones de energía mínima, utilizando cálculos SIESTA.

En los cálculos SIESTA, se emplean pseudopotenciales para simplificar la parte electrónica del problema. Estos pseudopotenciales consideran únicamente los electrones de valencia, reduciendo así la complejidad del cálculo electrónico de $(Z = 79) \cdot N$ electrones a $11 \cdot N$ electrones, haciendo que los cálculos sean más manejables computacionalmente.

Sobre este sistema, se aplica la teoría del funcional de la densidad (DFT), sin considerar el efecto espín-orbita (nótese que el resto de efectos finos conocidos como "scalar relativistic" están incluidos en el pseudo-potencial), centrándose únicamente en la interacción coulombiana y aproximando las energías de intercambio-correlación mediante la aproximación de gradiente generalizado (GGA).

El trabajo realizado en este estudio se basa en los resultados de investigaciones previas que han llegado hasta este punto, empleando el SIESTA como entorno de trabajo y empleando como modelo para la aproximación del potencial de intercambio-correlación el PBEsol. Por lo tanto, nuestro objetivo es analizar el impacto del efecto espín-orbita en la determinación de la estructura más estable de dichos clústers.

4. Optimización local - VASP:

VASP es otro software, similar a SIESTA pero más avanzado, que se distingue técnicamente por desarrollar las funciones de onda $\varphi_i(\vec{r})$, que componen el determinante de Slater propuesto por Kohn-Sham como solución, expandiéndolas en funciones de onda libres en lugar de una base de funciones de orbitales atómicos como lo hace SIESTA.

Además, el enfoque del problema es diferente. El sistema se resuelve mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT), esta vez teniendo en cuenta el efecto espín-orbita y otros efectos finos en el potencial autoconsistente de los electrones de valencia. La energía de intercambio y correlación se aproxima mediante PBE0 y se realizan correcciones debido a la dispersión (cálculo D3).

Una de las dificultades técnicas en la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham es la densidad electrónica propuesta inicialmente, que siempre debe converger a aquella que minimice la energía del sistema. Sin embargo, la precisión de esta densidad al inicio determina el éxito y la velocidad de dicha convergencia. Por esta razón, el proceso se divide en tres partes.

Primero, se realiza un cálculo PBE sin considerar orbitales híbridos ni efecto espín-

orbital. La densidad electrónica obtenida tras la convergencia de este cálculo se utiliza como densidad electrónica inicial para el cálculo PBE0-D3, que incluye el efecto espín-orbital y correcciones de dispersión de London. Posteriormente, se seleccionan las estructuras más estables obtenidas del cálculo PBE0-D3, incluyendo todas cuyas energías de excitación caigan dentro de una ventana de 0.25 eV desde la estructura más estable.

Finalmente, se realiza una optimización de la geometría de los isómeros seleccionados en el cálculo PBE0-SO-D3, considerando nuevamente las correcciones de dispersión. La estructura más estable se determina después de esta última etapa de optimización, como aquella cuya energía sea más baja.

5. Representación:

Una vez determinado el isómero del agregado, utilizamos el entorno de visualización molecular conocido como *Avogadro*, ampliamente empleado en este contexto. Finalmente, presentamos imágenes del agregado desde diversas perspectivas.

3.1. Potencial empírico

En el ámbito de la física computacional, la búsqueda del mínimo global de la PES puede representar un desafío computacional considerable, especialmente en sistemas complejos con un gran número de átomos. La resolución directa de la ecuación electrónica 2.7a para cada configuración atómica (\vec{R}) resulta inviable debido al elevado coste computacional.

Para abordar este problema, se implementa una estrategia alternativa basada en la utilización de un potencial empírico. Este potencial simplificado, con un coste computacional mucho menor, permite modelar el comportamiento del sistema físico de manera aproximada, facilitando la exploración de la PES y la búsqueda del mínimo global.

En el caso particular de los clusters de oro, se emplea el potencial empírico de Gupta. Este potencial, similar al de Lennard-Jones pero con mayor complejidad, está específicamente diseñado para estudiar estructuras atómicas en superficies metálicas, donde las propiedades de periodicidad del material en estado masivo (bulk) se desvanecen.

El potencial de Gupta se compone de dos términos: el primero representa las interacciones repulsivas de los núcleos atómicos, mientras que el segundo contabiliza las interacciones atractivas entre los átomos, que se producen principalmente por la formación de enlaces químicos mediante los electrones de valencia.

$$U_{Gup} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} V(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N F_i(\rho_i) \quad (3.1)$$

El primer término, correspondiente a la interacción core-core, se modeliza como:

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} A \exp \left[-p \left(\frac{r_{ij}}{d} - 1 \right) \right]$$

El segundo término se plantea como una raíz cuadrada de una combinación lineal de las densidades electrónicas de los electrones de valencia vecinos del átomo i -ésimo ($F_i(\rho_i) \propto -\sqrt{\rho_i}$), donde $\rho_i = \sum_{j \neq i} \varrho(r_{ij})$, siguiendo el modelo de ligaduras fuertes:

$$-\xi \sqrt{\sum_{j \neq i} \exp \left[-2q \left(\frac{r_{ij}}{d} - 1 \right) \right]}$$

3.2. Optimización global

El método de optimización global elegido para este trabajo es el Basin-Hopping (BH). Este método se basa en la simplificación de la PES generada por el potencial empírico de Gupta, con el objetivo de explorar de manera eficiente los mínimos locales de dicha superficie.

Es importante recordar que, aunque el objetivo final es identificar el mínimo global de la PES, definido como el mínimo más profundo en las 3N-6 dimensiones del sistema, la exploración inicial se realiza sobre una superficie simplificada creada por el potencial empírico de Gupta. Este potencial permite identificar las posiciones estables del sistema (sus mínimos locales), pero no proporciona un cálculo exacto de su energía, tarea que se deja para ser resuelta mediante la DFT.

El método de exploración de la superficie generada por Gupta implica la creación de una superficie "simplificada", \hat{E} , utilizando el método de exploración Basin-Hopping. Esta superficie se ha ilustrado para una sola dimensión en la figura 3.1 obtenida del trabajo de [21], no obstante, el problema real es más complejo debido a que la PES depende de 3N-6 correspondientes a los grados de libertad vibracionales o internos del sistema de N átomos.

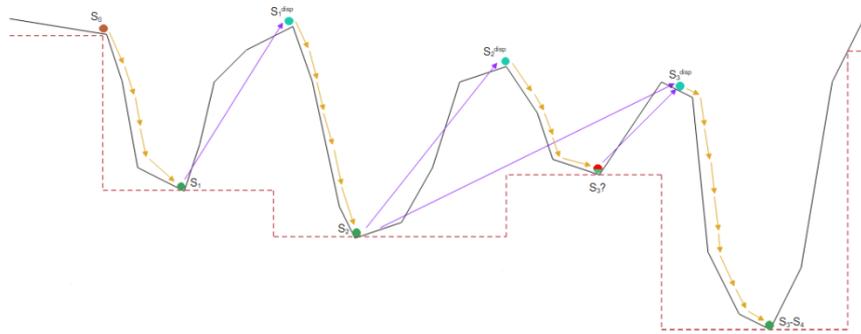


Figura 3.1: Método de creación de $\hat{E}(\vec{R})$

La creación de la superficie simplificada \hat{E} mediante el método Basin-Hopping presenta importantes ventajas. La superficie obtenida tras esta transformación preserva todos los mínimos locales de la superficie original, pero su forma escalonada elimina las barreras energéticas entre mínimos locales, lo que hace que su exploración por métodos Monte Carlo sea mucho más eficiente.

Construcción de la PES simplificada:

1. **Punto de partida:** Se comienza con una configuración inicial $\vec{R}_{\min}^{(\text{old})}$, correspondiente a un mínimo local.
2. **Perturbación aleatoria:** Se introduce una perturbación aleatoria en cada componente de la posición atómica, utilizando la siguiente fórmula:

$$(\vec{R}_{\text{new}})_i = (\vec{R}_{\text{new}}^{\text{old}})_i + 2d(\xi_i - 0.5)$$

donde:

- d es la máxima distancia que se permite mover a un átomo.
 - ξ_i es un valor aleatorio entre 0 y 1.
 - i hace referencia a las componentes de \vec{R} .
3. **Optimización local:** Se aplican métodos de optimización local para encontrar el mínimo de la energía potencial más cercano a la nueva posición perturbada \vec{R}_{new} .
 4. **Evaluación del mínimo:** De corresponder \vec{R}_{new} a un mínimo local, se le denota por $\vec{R}_{\min}^{\text{new}}$. El valor del potencial empírico en esta posición se asigna a $\hat{E}(\vec{R})$ para todo punto dentro de la cuenca de atracción de $\vec{R}_{\min}^{\text{new}}$, generando un escalón en la superficie simplificada.

$$\hat{E}(\vec{R}) = \min[E(\vec{R})] = E(\vec{R}_{\min}^{\text{new}})$$

5. **Iteración:** El proceso se repite iterativamente hasta terminar la exploración.

Criterio Metrópolis:

En el algoritmo Basin-Hopping, no hay una condición de parada predefinida. En su lugar, el algoritmo sigue un proceso iterativo donde se generan nuevas posiciones y se evalúa si se aceptan o no según el criterio Metrópolis. Este criterio asegura una exploración eficiente del espacio de configuración, y se expresa matemáticamente de la siguiente manera:

$$e^{-\frac{(E_{\min}^{(\text{new})} - E_{\min}^{(\text{old})})}{k_B T}} > \zeta$$

Interpretación del criterio:

- Si la nueva energía es menor que la antigua ($E_{\min}^{(\text{new})} < E_{\min}^{(\text{old})}$), la perturbación siempre se acepta. Esto se debe a que la nueva posición representa un estado de menor energía, por lo que se debe encontrar más cerca de la energía del mínimo global.

- Si la nueva energía es mayor que la antigua ($E_{\min}(\text{new}) > E_{\min}(\text{old})$), la perturbación sólo se acepta con una probabilidad que depende de la diferencia de energía y la temperatura del sistema. Cuanto mayor sea la diferencia de energía, menor será la probabilidad de aceptación. Cuanto mayor sea la temperatura del sistema, mayor será la probabilidad de aceptación.

La elección de la temperatura del sistema (T) es crucial para el buen funcionamiento del algoritmo BH. Una temperatura demasiado baja puede hacer que el algoritmo se quede atascado en una región local de la PES y no explore el espacio de configuración de manera eficiente, ya que reduce la probabilidad de aceptar la perturbación, impidiéndole escapar de pozos demasiado profundos. Por otro lado, una temperatura demasiado alta puede hacer que el algoritmo salte de un pozo de potencial a otro sin explorar adecuadamente los mínimos locales más estables, al aceptar con demasiada facilidad las perturbaciones que le permiten escapar de los mismos.

3.3. Optimización local

Una vez construida la PES simplificada mediante el método Basin-Hopping, se procede a la etapa de verificación de los mínimos locales encontrados. Para ello, se emplea la teoría del funcional de la densidad (DFT) para realizar cálculos más precisos de la energía electrónica total a partir de las estructuras identificadas en la PES simplificada.

Los cálculos DFT se llevaron a cabo utilizando software especializado, mediante el SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Structure Ab initio Tools Application) y VASP (Vienna Ab initio Simulation Package). En los cuales se emplearon diferentes aproximaciones funcionales para obtener una convergencia precisa de la energía y la densidad electrónica:

- **Aproximación GGA PBEsol en SIESTA:** Esta aproximación ha permitido corregir las estructuras identificadas mediante la exploración del potencial empírico utilizando la técnica de Basin-Hopping. En contraste con el uso de un potencial empírico, la PES ha sido reconstruida en torno a las posiciones de interés, mediante la DFT, lo que ha posibilitado un estudio más preciso. Esta precisión ha permitido corregir las estructuras a través del análisis de la estructura electrónica.
 - **Aproximación GGA PBE en VASP:** Una vez determinadas las estructuras más estables del agregado por medio del SIESTA, se procede a la determinación del isómero (el mínimo global de la PES), para ello se fijan las posiciones atómicas obtenidas y se procede a calcular la energía electrónica total del sistema. Todos los cálculos realizados en VASP son para estructuras atómicas fijas, son puramente electrónicos. Se empleó primero la aproximación GGA PBE con el propósito de generar una densidad electrónica precisa, lo cual conlleva a una reducción significativa en el tiempo de computación necesario para la siguiente etapa.
 - **Aproximación híbrida PBE0 con corrección por fuerzas de London en VASP:** Esta aproximación híbrida proporcionó una estimación más precisa de la energía electrónica total, incluyendo la interacción de dispersión de London, de nuevo con el objetivo de proponer una mejora en la densidad electrónica para la etapa final.
-

- **Efecto espín-orbita en VASP:** Se consideró el efecto espín-orbita utilizando como densidad electrónica inicial la obtenida por el cálculo PBE0.

Al final de cada uno de estos cálculos, se evaluaron las diferencias energéticas de las estructuras propuestas. Aquellas estructuras con diferencias energéticas significativas en comparación con las más estables fueron descartadas como posibles mínimos globales. Este proceso de refinamiento permite identificar el verdadero mínimo global de la PES reduciendo el coste computacional, dado que cada cálculo es más demandante que el anterior.

3.4. Cálculos PBE0

Los cálculos PBE y PBE0 se realizan de acuerdo con la teoría DFT explicada en el marco teórico. El primero, PBE, es un caso particular de las aproximaciones de gradientes generalizados (GGAs) para la energía de intercambio-correlación, mientras que el segundo, PBE0, es un método más complejo y preciso en el marco de los funcionales híbridos, como se trata en la sección 2.42. La idea de realizar los cálculos PBE antes que los PBE0 se basa en optimizar la velocidad de cálculo, proporcionando una mejor densidad electrónica inicial para el PBE0.

3.5. Dispersión (D3)

El cálculo D3 corresponde a una corrección debido a las interacciones de dispersión de London. Estas interacciones implican la inducción temporal de dipolos en átomos neutros debido a las fluctuaciones producidas en las densidades electrónicas de los átomos. En el modelo D3, esta interacción se introduce de modo semiempírico, con la siguiente contribución a la energía total:³

$$E_{\text{disp}} = -s \sum_{\alpha < \beta} f(R_{\alpha\beta}) \frac{C_6^{\alpha\beta}}{R_{\alpha\beta}^6}$$

donde $R_{\alpha\beta}$ es la distancia entre cada par de átomos, $C_6^{\alpha\beta}$ es el coeficiente de dispersión entre ese par de átomos, $f(R_{\alpha\beta})$ es una función moduladora parametrizada, que tiende a 1 a largas distancias y a 0 para cortas distancias, y s es un parámetro de intensidad de la interacción.

Es fácil ver que al depender de las distancias atómicas, el cálculo es propio de cada isómero, ya que cada uno tiene un esqueleto atómico único.

3.6. Corrección fina (S-O)

Esta sección se va a ver dividida en tres partes, con el objetivo de profundizar en el significado físico de los efectos finos y en su correcta incorporación en la teoría del funcional de densidad (DFT):⁴

³Se obtuvo esta relación del trabajo [6], página 36.

⁴Los estudios que han servido de apoyo para el desarrollo teórico han sido: [22] y [23]

1. Efecto espín-orbita para un átomo hidrogenoide aislado.
2. Introducción de efectos finos en el pseudopotencial.
3. Efecto espín-orbita para el cluster.

Efecto espín-orbita para un átomo hidrogenoide aislado

El origen de esta energía se debe a la presencia del momento dipolar magnético, producto del espín del electrón. Si modelizamos (semi-clásicamente) el movimiento de un sólo electrón, observaremos como el núcleo generará un campo eléctrico $\vec{E}(r) = -\vec{\nabla}V(r) = -\frac{dV(r)}{dr}\frac{\vec{r}}{r}$ (V tiene unidades de potencial, no de energía) y el electrón en consecuencia dibujará una trayectoria cerrada entorno a dicho núcleo. Por consiguiente, si movemos el sistema de referencia propio del núcleo al propio del electrón, se observará un cambio en los campos, siguiendo las leyes de la electrodinámica, (se denotan sin primar las magnitudes vistas por el sistema de referencia propio del núcleo y primadas las vistas por el del electrón). Esto resulta en la observación (para el electrón) de un campo magnético, cuando antes sólo experimentaba eléctrico:

$$\vec{B}' = -\frac{\vec{v}}{c^2} \times \vec{E} \quad (3.2)$$

donde \vec{v} es la velocidad del electrón (en el SR del núcleo) y c es la velocidad de la luz. Y se ha aproximado $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-(\frac{v}{c})^2}} \approx 1$; factor que va multiplicando el término de la derecha en 3.2.

Este campo magnético que experimenta el electrón interactúa con su momento dipolar magnético ($W' = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}'$), creado por su espín, una propiedad intrínseca del mismo. No obstante, la contribución energética considerada como perturbación no se debe exclusivamente a la transformación de Lorentz del campo magnético para el sistema de referencia propio del electrón; existe a su vez otro efecto relativista (del mismo orden de magnitud) conocido como precesión de Thomas. Esta precesión de Thomas es tratada en detalle en [24], e induce un factor $\frac{1}{2}$ en la interacción, como si el electrón viera solo la mitad del campo magnético 3.2.

$$W_{SO} = -\frac{1}{2}\vec{\mu} \cdot \vec{B}' = -\frac{1}{2}\frac{e\vec{S}}{m_e} \cdot \left(\frac{\vec{p}}{m_e c^2} \times \frac{\vec{r}}{r} \right) \left[\frac{dV(r)}{dr} \right] \quad (3.3)$$

donde $\vec{\mu} = -g_s \mu_B \frac{\vec{S}}{\hbar} = -\frac{e\vec{S}}{m_e}$ siendo $g_s = 2$ el factor giromagnético de espín del electrón; $\vec{p} = m_e \vec{v}$ y $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$.

Reescribiendo, se obtiene la expresión del efecto espín-orbita para un sólo electrón ligado a un átomo aislado.

$$\hat{W}_{SO} = \frac{e}{2m_e^2 c^2} \left[\frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \right] \vec{L} \cdot \vec{S} \equiv V_{SO}(r) \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (3.4)$$

El término S-O tiene como consecuencia la mezcla de estados con distinto número cuántico l , propio de \vec{L}^2 , esto se debe al cambio de base desde la propia de los operadores $(\vec{L}^2, \vec{S}^2, L_z, S_z)$ a la propia de $(\vec{L}^2, \vec{S}^2, \vec{J}^2, J_z)$, donde $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.

Introducción de efectos finos en el pseudopotencial

A continuación, se analizan tanto la expresión matemática, como la naturaleza de los tres términos que componen los efectos finos en un átomo aislado. En consecuencia, hay que remontarse a las ecuaciones de Kohn-Sham 2.38, expresadas en el contexto de la creación del pseudopotencial, y a las que se añaden las siguientes perturbaciones (\hat{W}_D , \hat{W}_{mv} y \hat{W}_{SO}):

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + v_{eff}[n](r) + \hat{W}_D(r) + \hat{W}_{mv}(r) + \hat{W}_{SO}(r) \right) u_{nl}^{AE}(r) = \epsilon_{nl} u_{nl}^{AE}(r) \quad (3.5)$$

Nótese que la ecuación de Kohn-Sham encuentra los orbitales de los electrones del sistema ficticio, lo que permite construir la función de onda Φ por medio de un determinante de Slater. Esta función, a su vez, minimiza la energía electrónica total, teniendo en cuenta las energías de Hartree e intercambio-correlación. Las perturbaciones que sufre el átomo se pueden expresar como $\sum_{i=1}^Z W(\vec{r}_i)$; no obstante, el término que se introduce en la ecuación de Kohn-Sham es $W(\vec{r})$, ya que debe ser la perturbación a un electrón y no al sistema completo.

1. Término de Darwin

La corrección se debe a la deslocalización del electrón. Hasta ahora, se ha considerado la interacción Coulombiana como una fuerza local, que actúa entre la posición de la fuente y el electrón, estando este último localizado en \vec{r} . Sin embargo, si consideramos la naturaleza no local del electrón, medida por la longitud de onda de Compton del mismo, $\lambda_e = \frac{\hbar}{mc}$, observamos la corrección recién presentada, fruto de la no-localidad. Este efecto sólo se da para los electrones de tipo s, puesto que son los únicos que penetran tanto en el núcleo como para llegar a $r = 0$.

$$\hat{W}_D = -\frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla^2 V(\vec{r}) = \frac{\pi e^2 \hbar^2}{2m^2c^2} \delta(\vec{r}) \quad (3.6)$$

donde se debe notar que: $\nabla^2 V(\vec{r}) = -4\pi\delta(\vec{r})$

2. Corrección relativista

La razón de esta expresión se encuentra en la teoría de la relatividad especial, donde la expresión de la energía cinética reza así: $\hat{T}_e = \sqrt{p^2c^2 + m^2c^4} - mc^2 \simeq \frac{\hat{P}^2}{2m} - \frac{\hat{P}^4}{8m^3c^2}$. Nos quedamos sólo a primer orden en la aproximación de la energía cinética del electrón.

$$\hat{W}_{mv} = -\frac{\hat{P}^4}{8m^3c^2} \quad (3.7)$$

3. Efecto Espín-Orbita (SO)

Conocido el origen de la perturbación espín-orbita (expresado antes para el átomo hidrogenoide), resulta sencillo generalizar dicho efecto, para un sistema con múltiples electrones, siempre que se hagan las siguientes consideraciones:

$$\text{a) } \vec{\mu} \vec{B} \longrightarrow \sum_{i=1}^Z \vec{\mu}_i \vec{B}_i$$

donde $\vec{\mu}_i$ y \vec{B}_i son el momento dipolar magnético del electrón i -ésimo, y el

campo magnético observado por dicho electrón (generado por el resto del sistema)). La corrección energética ahora incluye la de todos los electrones.

$$b) \vec{E}(r) = -\frac{dV(r)}{dr} \frac{\vec{r}}{r} = -\nabla \left(\frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \longrightarrow -\sum_{i=1}^Z \left(\nabla_i \left(\frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r_i} - \sum_{j \neq i} \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \right)$$

El campo eléctrico observado por el sistema de referencia original, en el cual el electrón no observa campo magnético, ahora depende también del resto de electrones.

$$c) \vec{p} \longrightarrow \vec{p}_i \quad \vec{\mu} = -g_s \frac{e\vec{S}}{2m_e} = -\frac{e\vec{S}}{m_e} \longrightarrow \vec{\mu}_i = -g_s \frac{e\vec{S}_i}{2m_e} = -\frac{e\vec{S}_i}{m_e}$$

Cada electrón tiene su espín y por lo tanto su momento dipolar magnético y su momento lineal.

De manera análoga al desarrollo del efecto espín-orbita para el átomo hidrogenoide obtenemos:

$$W_{so} = \frac{e}{2m_e^2 c^2} \sum_{i=1}^Z \left[\frac{1}{r_i} \frac{d(V(r_i) + V_{ee}(r_{ij}))}{dr_i} \right] (\vec{r}_i \times \vec{p}_i) \cdot \vec{s}_i$$

$$\text{donde: } V_{ee}(r_{ij}) = -\sum_{j \neq i} \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} = -2 \sum_{j > i} \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \text{ y } V(r_i) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r_i}$$

Por lo tanto, la perturbación que incluimos en el cálculo del pseudopotencial (3.5) es:

$$W_{SO} = \frac{e}{2m_e^2 c^2} \left[\frac{1}{r} \frac{d(V + V_{ee})}{dr} \right] (\vec{l}) \cdot (\vec{s}) \quad (3.8)$$

Efecto S-O para el cluster

Una vez estudiada la introducción del efecto espín-orbita en un átomo aislado, la única diferencia en el tratamiento para un agregado, es la presencia de más átomos. Lo que conduce al siguiente resultado:

$$W_{SO} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}' = \frac{e}{2m_e^2 c^2} \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^{Z_I} \left[\frac{1}{r_i} \frac{d(V_I(r_i) + V_{ee}(r_{ij}))}{dr_i} \right] (\vec{r}_i \times \vec{p}_i) \cdot \vec{s}_i$$

$$\text{donde: } V_{ee}(r_{ij}) = -\sum_{j \neq i} \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} = -2 \sum_{j > i} \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \text{ y } V_I(r_i) = \frac{Z_I e}{4\pi\epsilon_0 r_i}$$

$$W_{SO} = \frac{e}{2m_e^2 c^2} \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^{Z_I} \left[\frac{1}{r_i} \frac{d(V_I(r_i) + V_{ee}(r_{ij}))}{dr_i} \right] (\vec{l}_i) \cdot (\vec{s}_i)$$

Una vez deducida las perturbaciones debidas al efecto espín-orbita, esta se debe introducir en las ecuaciones de KS, como una perturbación del sistema.

4. Discusión de los resultados

La determinación de la estructura atómica más estable para un agregado de N átomos de oro, constituye un desafío relevante en la física teórica y computacional. En el presente capítulo, se detallarán los resultados obtenidos, con especial énfasis en los siguientes puntos.

1. Impacto de los efectos espín-órbita en las estructuras y su estabilidad:

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) ha demostrado ser una herramienta poderosa en la determinación de estructuras atómicas y moleculares. Sin embargo, la consideración del efecto espín-órbita total, puede ser crucial para obtener una descripción precisa de sistemas que contienen átomos pesados, como el oro, (cabe destacar que todos los cálculos PBE0 ya incorporan en el pseudopotencial las correcciones relativistas escalares). En esta sección, se presentarán las estructuras de isómeros de oro obtenidas mediante DFT, tanto con como sin la consideración del efecto espín-órbita. Se analizará en detalle cómo la inclusión de este efecto modifica las estructuras.

2. Análisis energético de las estructuras:

Se llevará a cabo un análisis exhaustivo de las energías asociadas a las diferentes estructuras obtenidas. Se evaluarán las energías de cohesión, la energía de evaporación y la segunda diferencia de energía, proporcionando una perspectiva más completa y profunda de la estabilidad relativa de los isómeros de oro.

4.1. Estructura de los agregados neutros de oro

El presente análisis se centra en la descripción y comparación visual de las estructuras atómicas representadas en las figuras A.1, A.2, A.3 y A.4, recogidas en el anexo final. Las representaciones gráficas de dichas estructuras emplean un código de colores basado en el número de enlaces que cada átomo presenta, oscureciendo su color a medida que estos aumentan.¹

En general, se puede destacar una clara tendencia a la preservación de la forma en los agregados atómicos, la cual se ve modificada por cuestiones de estabilidad energética al incorporar nuevos átomos a la estructura. Aunque en ocasiones la presencia de un nuevo átomo puede dar lugar a un cambio radical en la estructura en comparación a las previas, a este cambio se le denomina *cambio en la familia estructural* y está correlacionado con la cantidad de átomos internos del agregado. En este contexto, se observa como las figuras del 17 al 22 no presentan átomo interno, mientras que desde el 23 hasta el 30, se observa un único átomo interno,

¹Se presentan aquí algunas referencias que justifican la dificultad en el tratamiento de la formación de enlaces en moléculas: [25], [26],[27].

el cual se ve desplazado en virtud de las deformaciones que caracterizan a cada estructura. Seguido de estos, el agregado 31 presenta claramente dos núcleos internos, y así, las figuras van aumentando la cantidad de estos átomos internos, pudiendo esperar un aumento de los mismos según aumenta el número de átomos del agregado.

Entrando ya en el análisis de las estructuras,² se destaca una notable evolución morfológica en los agregados que abarcan desde 17 hasta 55 átomos. Así, los agregados 17 y 18 destacan por presentar un hueco en el centro de la estructura, donde otras estructuras suelen presentar uno o varios átomos centrales. Por otro lado, los agregados 19, 20 y 21 adoptan una forma piramidal, presentando variaciones en su simetría debido a la presencia o ausencia de átomos. A partir del agregado 22, se observa una transición gradual desde la forma piramidal hacia una forma más esférica en el agregado 35, pasando por estructuras intermedias que se pueden asemejar a bi-pirámides aunque estas presentan deformaciones. Los agregados 36 a 48 muestran una evolución desde la esfera hacia una forma bipiramidal de nuevo, sin embargo, los agregados 49 y 50 adoptan una forma cilíndrica, evidenciando una preferencia por el alargamiento frente a la esferificación, vista en los agregados 34 y 35. En este punto, se observa un comportamiento interesante, y es que si bien encontramos cambios graduales en la estructura, a medida que aumenta el número de átomos de oro en el agregado, como puede ser la evolución desde el agregado 22 hasta el 48, hay ocasiones en las que el cambio estructural es más radical. La diferencia de los agregados 49 50 y 51 con el 47 lo evidencian claramente. Por último se resalta la claridad y simetría de la estructura del agregado 52, a su vez, los agregados del 53 al 55, similares en forma al 52, muestran estructuras que, aunque aún podrían ser identificadas como cilíndricas por cierto alargamiento que presentan, tienden nuevamente hacia una forma esférica, inclusive se podría decir que el agregado 54 es de la misma familia estructural que los agregados 36,37 y 38, los cuales provienen del agregado 35 identificado como esférico.

En resumen, la morfología de los agregados de oro estudiados muestra una rica variedad de formas geométricas, con transiciones graduales y elementos recurrentes, poniendo de manifiesto la complejidad de las interacciones atómicas en estos sistemas.

4.2. Estructura de los agregados de oro sin efecto S-O

Tras los cálculos PBE0, se obtuvieron diversas estructuras. En ocasiones, estas conservaban similitudes con las estructuras finales obtenidas tras el cálculo espín-órbita (S-O), pero en otros casos, como los agregados 22 y 26, se observan cambios significativos en forma y simetrías (4.1). Por otro lado, aunque solo los agregados presentados en la figura 4.1 modificaron su estructura al considerar el efecto espín-órbita, un análisis más profundo de los isómeros candidatos a mínimo global en ambos cálculos (PBE0 y S-O) revela los cambios sustanciales que puede implicar la consideración de estos efectos.

La inclusión del efecto espín-órbita (S-O) en los cálculos ha demostrado ser crucial para determinar las estructuras más estables de los agregados de oro. Si bien en algunos casos

²Un análisis más completo de los patrones de las estructuras es dado en la referencia [28]

los cambios entre los resultados PBE0 y S-O son mínimos, en otros se observan variaciones significativas en el orden energético relativo de los candidatos a isómero más estable de un mismo agregado.

En particular, se ha evidenciado que la consideración de S-O puede alterar la estabilidad relativa de los isómeros, llevando a reordenamientos en la lista de candidatos. Estos cambios son más pronunciados en agregados de mayor tamaño, donde se han observado variaciones de hasta diez posiciones en el ordenamiento energético de los isómeros al incluir S-O.

Ejemplos notables de la influencia de S-O incluyen los agregados 26 y 35, donde el isómero definitivo tras el cálculo S-O ocupaba la cuarta y octava posición respectivamente, en la lista de candidatos PBE0. Asimismo, en los agregados 21, 22 y 28, se observaron cambios determinantes aunque no drásticos en el ordenamiento energético de los isómeros, al incluir S-O, ya que el cambio en el ordenamiento de la lista de candidatos del cálculo PBE0, fue únicamente de una posición.

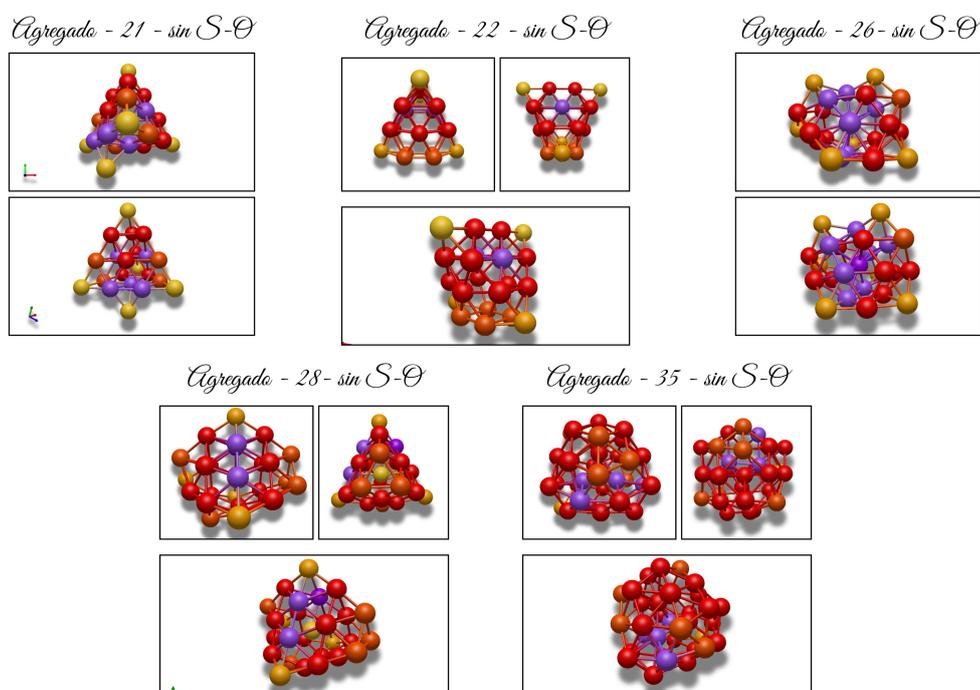


Figura 4.1: Estructuras de los agregados neutros de oro sin S-O

Cabe destacar que, aunque no siempre determinante en la elección del isómero final, la inclusión de S-O ha modificado el orden energético de múltiples estructuras en casi todos los agregados estudiados. A forma de ilustración, se comenta el caso del agregado 31, cuyo segundo candidato por el cálculo PBE0, descendió al séptimo puesto tras la consideración del efecto S-O. Esto subraya la importancia de considerar efectos relativistas en la determinación precisa de las propiedades de los agregados de oro.

Nótese que la perturbación espín-orbita considerada, varía la energía del sistema menos de 0.1

eV. Y aun así, se observa cómo más de quince candidatos a isómero del cálculo PBE0, cuya diferencia energética relativa era menor que 0.15 eV. Estos datos hablan de la gran precisión requerida para la determinación de la estructura más estable del agregado.

4.3. Análisis energético

La discusión energética sobre la estabilidad del sistema está protagonizada por los tres parámetros que se presentan a continuación:

1. Energía Cohesiva (E_{coh}):

La energía cohesiva, definida como la energía requerida para la disociación completa de un agregado, proporciona una medida global de su estabilidad. Esta magnitud puede emplearse como criterio para evaluar la estabilidad relativa de diferentes agregados. Un valor mayor de energía cohesiva indica una mayor estabilidad del agregado, mientras que un valor negativo implica que el sistema es inestable y prefiere disociarse en átomos de oro aislados en lugar de formar la estructura calculada. Se puede destacar la total analogía con la definición de energía de enlace en el contexto de la física nuclear.

$$E_{coh}(N) = \frac{NE_1 - E_N}{N}$$

2. Energía de Evaporación (E_{eva}):

La energía de evaporación, definida como la energía requerida para extraer un único átomo de un agregado, proporciona una perspectiva más localizada de la estabilidad del mismo, al comparar su energía con la del agregado inmediatamente inferior en tamaño. Un valor más elevado de energía de evaporación indica una mayor estabilidad del agregado en relación con su vecino. En caso de obtener un valor negativo, el sistema tenderá a descomponerse, liberando un átomo y reorganizándose para formar la estructura del agregado de tamaño N-1.

$$E_{eva}(N) = [E_1 + E_{N-1}] - E_N$$

3. Diferencia Segunda de Energías (Δ^2):

La diferencia segunda de energías, calculada a partir de las energías de evaporación, proporciona otra medida local de la estabilidad de un agregado. Un valor positivo de Δ^2 indica que el agregado de tamaño N es más estable que el promedio de los agregados adyacentes (N-1 y N+1). Por el contrario, un valor negativo de Δ^2 señala que el agregado es menos estable que el promedio de sus vecinos. En este último caso, un sistema compuesto por dos agregados de tamaño N tenderá a reorganizarse, de modo que uno de ellos cederá un átomo de oro al otro, formando así los agregados de tamaño N-1 y N+1, respectivamente.

$$\Delta^2(N) = E_{eva}(N) - E_{eva}(N+1) = [E_{N-1} + E_{N+1}] - [2 \cdot E_N]$$

4.3.1. Energía de cohesión

Al representar gráficamente las energías de los agregados, se observa en primera aproximación una dependencia lineal con el número de átomos (N). Sin embargo, un análisis más preciso por medio de la energía de cohesión, revela una dependencia con N algo más compleja. En lugar de obtener una constante, como se esperaría de una relación lineal, la gráfica (4.2) muestra fluctuaciones que reflejan la naturaleza no lineal de la energía de cohesión. Estas fluctuaciones, resaltadas en naranja en dicha figura, permiten identificar las estructuras de los clústeres más estables.

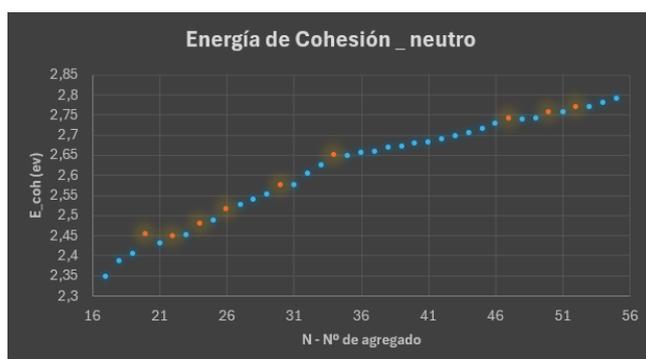


Figura 4.2: Energía de cohesión remarcada

El átomo de oro consta de 11 electrones de valencia, distribuidos como se muestra en la figura (4.3), con 10 electrones ocupando la subcapa dd y un electrón desapareado en la subcapa ss. Estos electrones son los responsables de la formación de los enlaces químicos, los cuales son resultado de la formación de orbitales moleculares, enlazantes y antienlazantes, a partir del solapamiento de orbitales atómicos. Los orbitales 5d del oro, al tener una energía próxima a la del electrón 6s, pueden hibridar entre ellos, mientras que los orbitales de valencia 6p tienen una energía demasiado elevada para contribuir significativamente al enlace. El efecto espín-órbita juega un papel muy relevante al facilitar la hibridación por medio de la aproximación energética de uno de los niveles j ($j = [l + 1/2, l - 1/2]$) del orbital 5d (ahora $5d_j$) al orbital 6s (ahora $6s_{1/2}$)

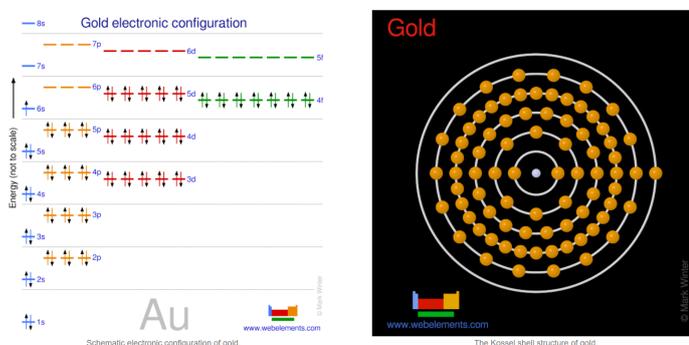


Figura 4.3: Átomo de oro

4.3.2. Energía de Evaporación y diferencia segunda de energía

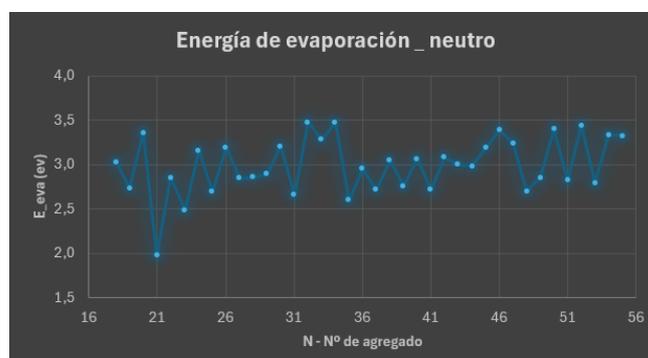


Figura 4.4: Gráfico de Energía de Evaporación

El análisis de la energía de evaporación revela una alternancia en la estabilidad de los agregados de oro, donde aquellos con un número impar de átomos tienden a ser menos estables que sus vecinos con número par. Este comportamiento se explica por la presencia de un electrón desapareado en los orbitales moleculares de los agregados impares, como consecuencia del número impar de electrones de valencia del oro ($\Delta^2(N = \text{impar}) < 0$).

Sin embargo, existen excepciones a esta tendencia, el agregado 47 destaca por su alta estabilidad, atribuible a su simetría estructural. Un fenómeno similar se observa en el agregado 20, el cual es mucho más estable que sus vecinos.

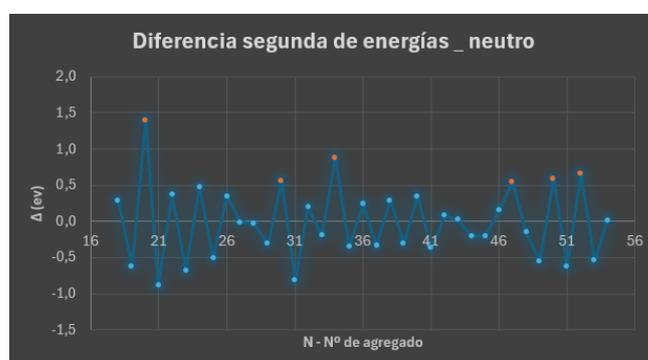


Figura 4.5: Gráfico de la diferencia segunda de energías

La gráfica de la diferencia segunda de energías (Figura 4.5) permite predecir la abundancia relativa de las diferentes estructuras de oro, ya que los agregados con valores negativos tenderán a descomponerse en sus vecinos más estables, dada una muestra con unos pocos átomos de oro que se deja evolucionar hasta el equilibrio. Los picos positivos en esta gráfica, correspondientes a los agregados 20, 30, 34, 47, 50 y 52 (resaltados en la figura (4.2)), indican una mayor estabilidad y, por lo tanto, una mayor abundancia esperada de estas estructuras.

5. Conclusiones

El presente estudio ha puesto de manifiesto la importancia crucial de los efectos espín-órbita (S-O) en la determinación de isómeros y en el ordenamiento energético de las estructuras de agregados de oro, tal como se ha detallado en el capítulo anterior. No obstante, más allá de los resultados específicos obtenidos, el principal logro de este trabajo reside en la metodología desarrollada, la cual ha permitido extraer el máximo potencial de cada una de las herramientas empleadas. A continuación, se presenta un resumen de las etapas clave de esta metodología:

I) Aproximación de Born-Oppenheimer: la aproximación de Born-Oppenheimer permitió separar el problema en la ecuación electrónica y la dinámica nuclear, definiendo la superficie de energía potencial (PES) cuyo mínimo global se buscaba determinar.

II) Potencial empírico (Gupta): Debido a la complejidad de explorar la PES real, se simplificó el problema mediante un potencial empírico Gupta, diseñado para sistemas como el oro, donde los electrones 5d y 6s son los principales actores.

III) Exploración de la PES (Basin-Hopping): La exploración de esta PES simplificada se realizó mediante el método Basin-Hopping, un algoritmo de Monte Carlo que identifica mínimos locales de manera eficiente, proporcionando estructuras atómicas estables.

IV) Reducción del coste computacional - pseudo-potenciales Para optimizar las estructuras obtenidas y reducir el coste computacional, se emplearon cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT). En este marco, se utilizaron pseudopotenciales para simular la interacción entre el núcleo atómico y los electrones de valencia, manteniendo congelada la función de onda que describe los electrones internos. Esta aproximación se fundamenta en la premisa de que los electrones de valencia son los principales responsables de la formación de enlaces químicos, mientras que los electrones internos, considerados químicamente inertes, conservan la función de onda que tendrían en un átomo aislado.

V) Corrección de las estructuras - SIESTA (DFT) Partiendo de las estructuras obtenidas mediante el método Basin-Hopping en la PES generada por el potencial empírico, se procedió a optimizar las geometrías mediante cálculos DFT utilizando el software SIESTA. Para ello, se estudió la estructura electrónica, realizando desplazamientos atómicos en función de las fuerzas nucleares calculadas. Este proceso iterativo se llevó a cabo hasta alcanzar la posición de equilibrio de cada estructura, garantizando así una mayor precisión en la determinación de las geometrías más estables.

VI) Calculo de la energía electrónica total - VASP (DFT) Para las estructuras

atómicas optimizadas mediante SIESTA, se procedió a calcular la energía electrónica total, para las estructuras determinadas en el paso anterior, incluyendo el efecto espín-órbita (S-O). Dado que la precisión de este cálculo depende de la densidad electrónica inicial, se realizaron aproximaciones previas menos precisas pero que aumentan la eficiencia, como GGA-PBE y PBE0, junto con correcciones de dispersión (D3). Se estableció un criterio de selección basado en una ventana energética para descartar estructuras con diferencias de energía significativas.

VII) Discusión: Los resultados obtenidos y la metodología desarrollada en este estudio ponen de manifiesto la complejidad inherente al tratamiento de la fisicoquímica de agregados y superficies, tanto a nivel teórico como experimental. La determinación precisa de las propiedades de estos sistemas requiere un alto grado de sofisticación, tanto en los modelos teóricos como en las técnicas experimentales empleadas. La metodología desarrollada en este estudio, aunque centrada en la formación de clústeres y moléculas, puede extenderse al estudio de superficies de materiales, abriendo nuevas vías de investigación en el campo de la materia condensada.

Bibliografía

- [1] C. David Sherrill. Introduction to hartree-fock molecular orbital theory. <http://vergil.chemistry.gatech.edu/notes/>. School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology.
- [2] C. David Sherrill. An introduction to hartree-fock molecular orbital theory. <http://vergil.chemistry.gatech.edu/notes/>, June 2000. School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology.
- [3] Fernando Nogueira, Alberto Castro, and Miguel A. L. Marques. A tutorial on density functional theory. Fernando Nogueira: Departamento de Física, Universidade de Coimbra, Rua Larga, 3004–516, Coimbra, Portugal; Alberto Castro: Departamento de Física Teórica, Universidad de Valladolid, Spain;
- [4] Julien Toulouse. Introduction to density-functional theory. https://www.esqc.org/lectures/handout_toulouse2019.pdf, September 2019. Laboratoire de Chimie Théorique, Sorbonne Université and CNRS, European Summerschool in Quantum Chemistry (ESQC), Sicily, Italy.
- [5] Carlos Fiolhais, Fernando Nogueira, and Miguel A. L. Marques, editors. *A Primer in Density Functional Theory*. Springer, Coimbra, Portugal and San Sebastian, Spain, 2003. Editors: Carlos Fiolhais, Fernando Nogueira, Miguel A. L. Marques.
- [6] Julien Toulouse. Introduction to density-functional theory. http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/toulouse/enseignement/introduction_dft.pdf, September 16 2022. Laboratoire de Chimie Théorique, Sorbonne Université and CNRS, Institut Universitaire de France, Paris, France.
- [7] James Whipham. *Planewaves and Pseudopotentials*.
- [8] Javier Junquera and Alberto García. Norm-conserving pseudopotentials in electronic structure calculations. Lecture, Universidad de Cantabria, ICEMAB.
- [9] David Vanderbilt. Theory of pseudopotentials. Lecture, Bangalore Summer School, July 11, 2006.
- [10] Tae Yun Kim, Andrea Ferretti, and Cheol-Hwan Park. Effects of spin-orbit coupling on the optical response of a material. *Phys. Rev. B*, 98:245410, 2018. doi: 10.1103/PhysRevB.98.245410.
- [11] Matthieu J. Verstraete, Marc Torrent, François Jollet, Gilles Zérah, and Xavier Gonze. Density functional perturbation theory with spin-orbit coupling: Phonon band structure of lead.

-
- [12] The hydrogen atom. Lecture 24, Physics 342, Quantum Mechanics I, March 29 2010. Lecture notes.
- [13] Larry Sorensen. Radial wave functions from the solution of the radial equation. <http://faculty.washington.edu/seattle/>, 2012. URL <https://faculty.washington.edu/seattle/physics441/ch10b.pdf>. Physics Classes For 2012-2013.
- [14] Howard E. Haber. The spherical harmonics. <http://scipp.ucsc.edu/~haber/>.
- [15] Alexey Verkhovtsev, Andrei V. Korol, Gennady Sushko, Stefan Schramm, and Andrey V. Solov'yov. Generalized correction to embedded-atom potentials for modeling equilibrium and non-equilibrium properties of metals. *St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics*, 13(3):23–41, 2019. doi: 10.18721/JPM.13303.
- [16] G. J. Ackland. Validity of the second moment tight-binding model. *J. Phys. F: Met. Phys.*, 18:L153, 1988.
- [17] C. M. Goringe. Tight-binding modelling of materials. *Rep. Prog. Phys.*, 60:1447, 1997.
- [18] Amil Merchant, Luke Metz, Samuel S. Schoenholz, and Ekin D. Cubuk. Learn2hop: Learned optimization on rough landscapes. 139:7643–7653, 2021. URL <https://proceedings.mlr.press/v139/merchant21a/merchant21a-suppl.pdf>.
- [19] David J. Wales and Harold A. Scheraga. Global optimization of clusters, crystals, and biomolecules. *Science*, 285(5432):1368–1372, 1999. doi: 10.1126/science.285.5432.1368.
- [20] David J. Wales and Jonathan P. K. Doye. Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of lennard-jones clusters containing up to 110 atoms. *J. Phys. Chem. A*, 101(22):5111–5116, 1997.
- [21] José María Ramos Fernández. An introduction to global optimization of atomic clusters, Julio 2021. Facultad de Ciencias: Sección de Física.
- [22] Elena F. Sheka and Elena V. Orlenko. Spin-orbit coupling parameters of sp² nanocarbons. *Journal of Nanomaterials*, 2021, 2021. URL <https://www.hindawi.com/journals/jnm/2021/123456/>.
- [23] Jungsang Kim and Geert Vrijsen. Ece 590.01 quantum engineering with atoms, 2020. URL https://people.ee.duke.edu/~jungsang/ECE590_01/LectureNotes4-Rev.pdf. Spring 2020, Duke University.
- [24] John David Jackson. *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons, New York - Chichester - Brisbane - Toronto, 2 edition, 1998.
- [25] Bonding in molecules. Lecture notes, Michaelmas Term - Second Year, 2019.
- [26] *Chemical Bonding II: Molecular Shapes, Valence Bond Theory, and Molecular Orbital Theory*. 2019.
- [27] Mandeep Dalal. *A Textbook of Physical Chemistry – Volume 1*. Dalal Institute, first edition, 2019. ISBN 8193872002, 9788193872000.
-

-
- [28] D. Michael P. Mingos. Structural and bonding patterns in gold clusters. *Dalton Transactions*, (15):6680–6695, 2015. doi: 10.1039/c5dt00253b. URL <https://doi.org/10.1039/c5dt00253b>.
- [29] Mauricio A. Flores and Eduardo Menéndez-Proupin. Spin-orbit coupling effects in gold clusters: The case of au₁₃. *Journal of Physics: Conference Series*, 720:012034, 2016.
- [30] Noha Jabr and Adnan Kodlaa. Dft study of small gold clusters aun (n=2-13): The structural, electronic, thermodynamic and spectral properties. *Chemistry and Materials Research*, 9(3):17, 2017. ISSN 2224-3224.
- [31] Manuel Barrios Martínez. Modelización de propiedades estructurales y electrónicas en nanoagregados neutros de oro, 2023. Grado en Física, Facultad de Ciencias.
- [32] Eva López Rojo. Modelización de propiedades estructurales y electrónicas en nanoagregados de cobre. Grado en Física, Facultad (nombre).
-

A. Anexo I

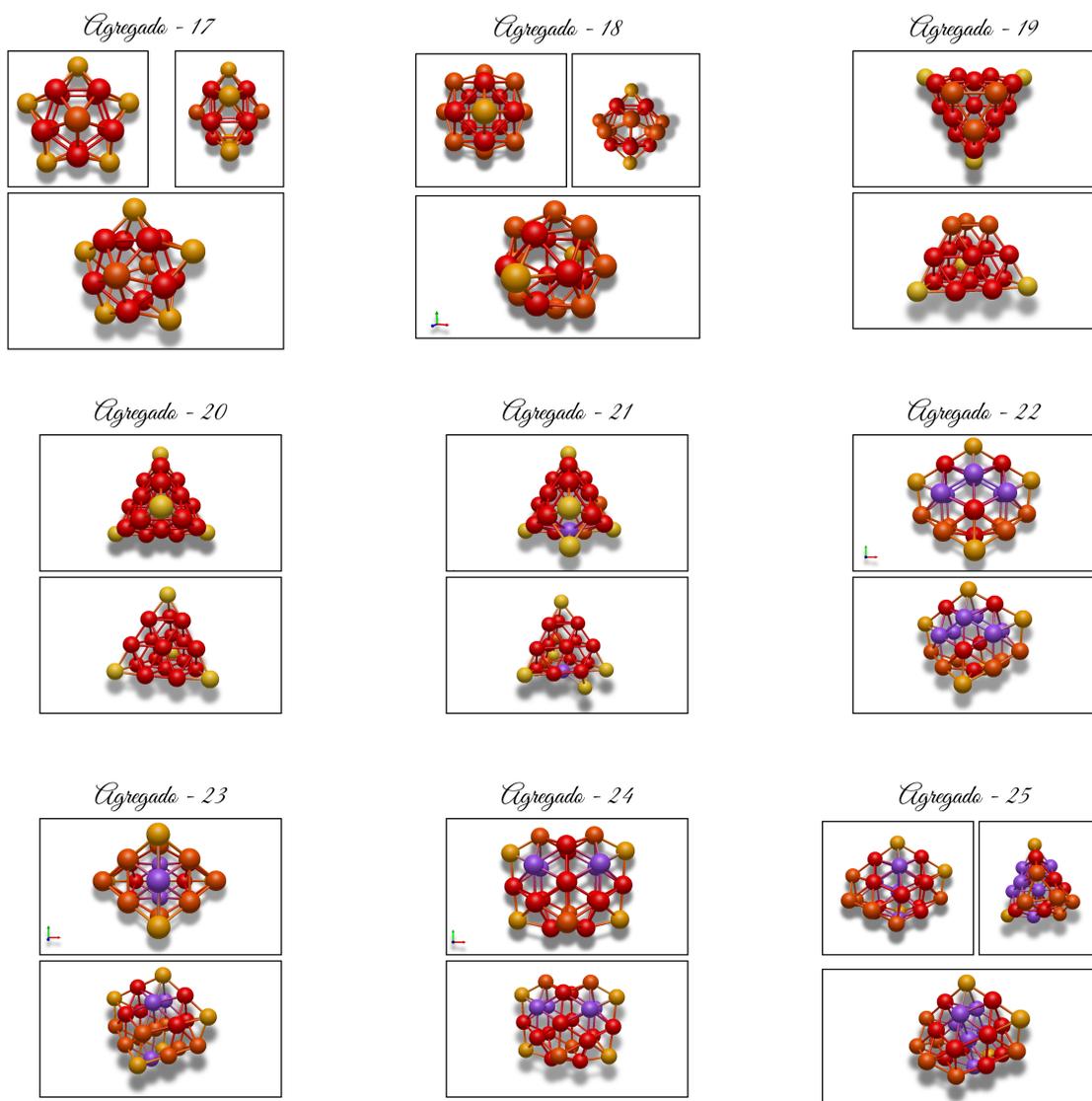


Figura A.1: Estructuras de los agregados neutros de oro (17-25)

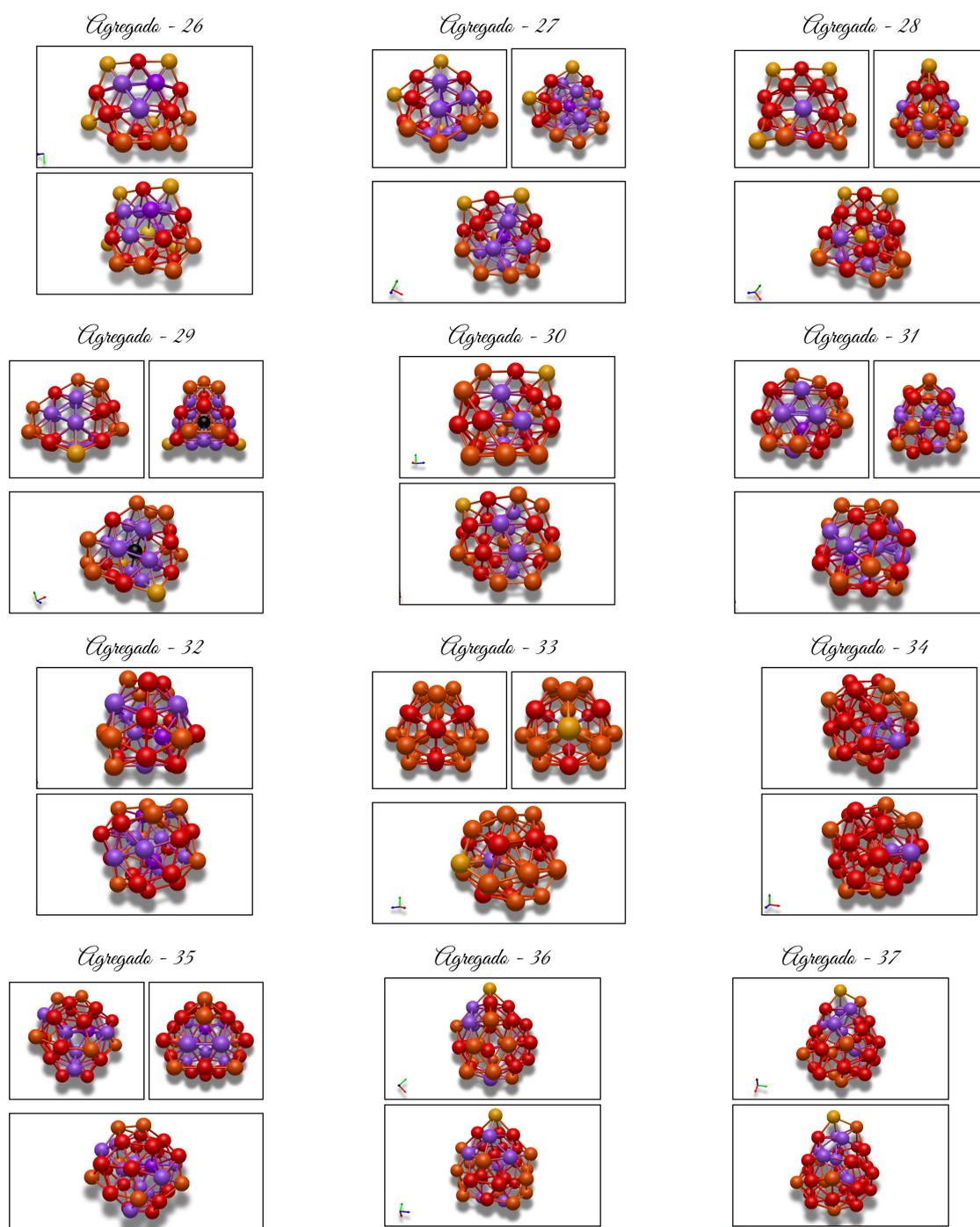


Figura A.2: Estructuras de los agregados neutros de oro (26-37)

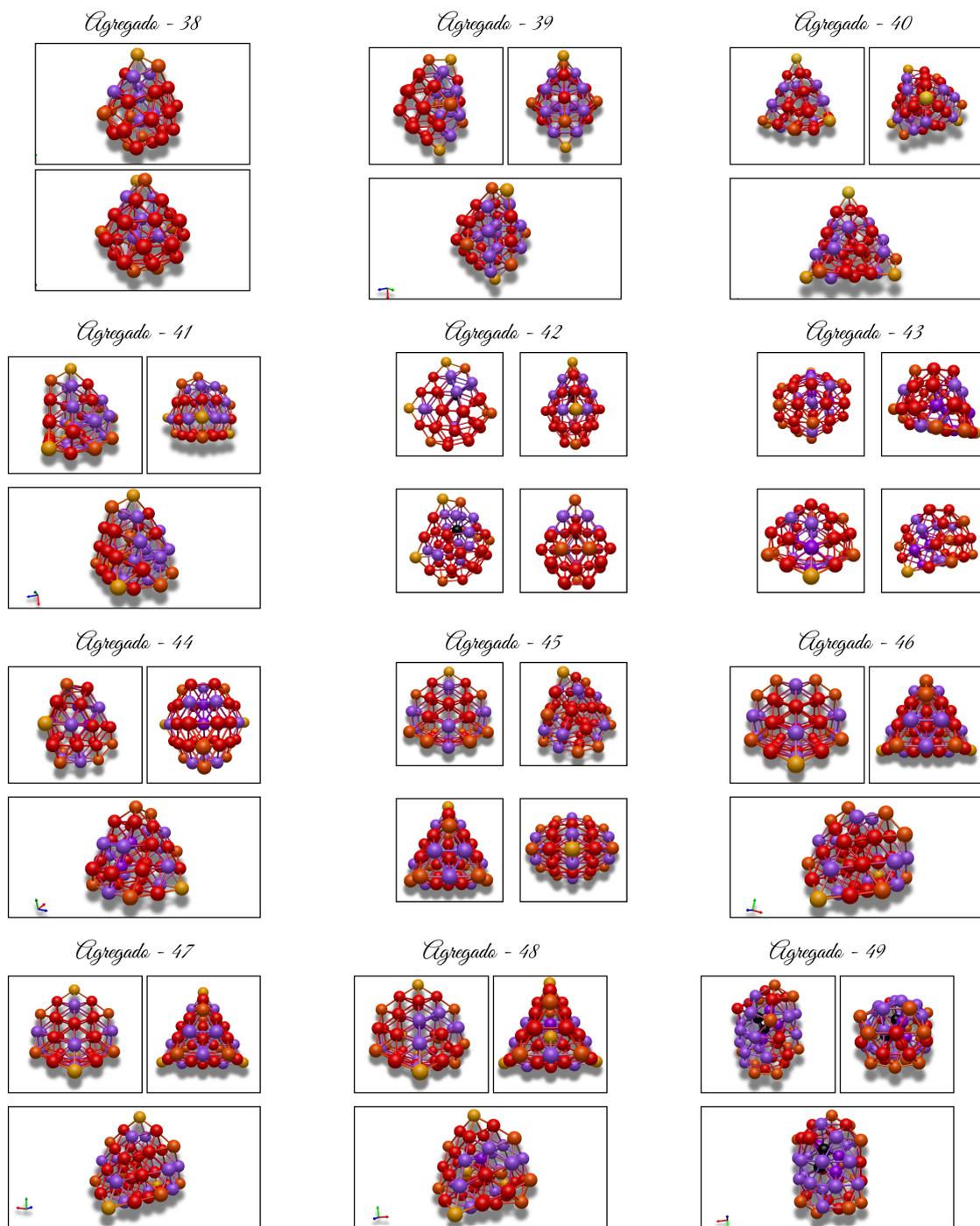


Figura A.3: Estructuras de los agregados neutros de oro (38-49)

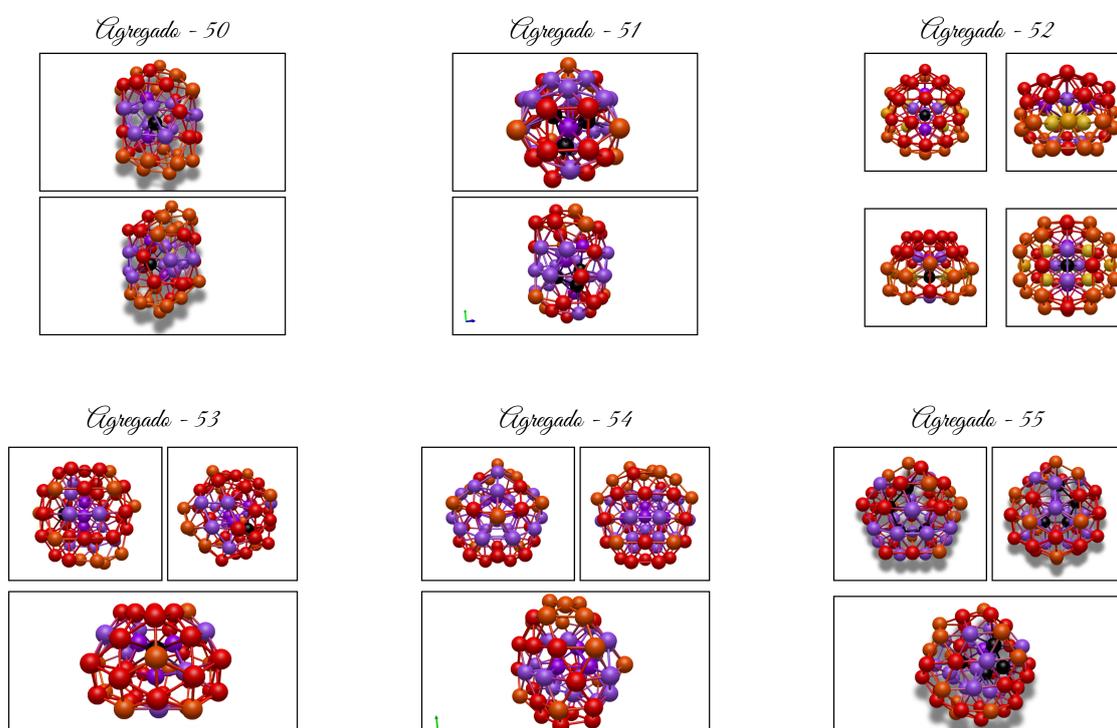


Figura A.4: Estructuras de los agregados neutros de oro (50-55)