



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

Estudio de las Propiedades Electrónicas y Magnéticas de Metaloporfirinas

Autor: Hugo Tadeo Álvarez

Tutores: Rodrigo Humberto Aguilera del Toro y Andrés Vega Hierro
Año 2025

Índice general

Resumen/Abstract	V
1. Introducción	1
1.1. ¿Qué son las porfirinas y metaloporfirinas?	1
1.1.1. Aplicaciones de las porfirinas	2
1.1.1.1. Inducir magnetismo en porfirinas	2
1.1.1.2. Cadenas de porfirinas para el almacenamiento de información	3
1.1.2. Aplicaciones de las metaloporfirinas	3
1.1.2.1. Metaloporfirinas y tecnología fotovoltaica	3
1.1.2.2. Metaloporfirinas y espintrónica	4
1.1.3. Simulaciones de redes de porfirinas	5
1.2. Objetivos del trabajo	5
2. Fundamento Teórico	7
2.1. Hamiltoniano molecular	7
2.2. Aproximación de Born-Oppenheimer	8
2.3. Teorema de Hellman-Feynman	8
2.4. Principio variacional para el cálculo del estado fundamental	9
2.5. Teoría del Funcional de la Densidad	10
2.5.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn	11
2.5.2. Formalismo de Levy-Lieb	12
2.5.3. Ecuaciones de Kohn y Sham	13
2.5.4. Término de Intercambio y correlación	14
2.5.5. Resolución autoconsistente	14
2.6. Método PAW y pseudopotenciales	15
3. Software empleado y metodología	17
3.1. VASP	17
3.2. Sobre el post procesado de los resultados	18
3.2.1. Método de Bader	18
3.2.2. VESTA	19
3.3. Metodología	19
3.3.1. Estudio de metaloporfirinas	19
3.3.1.1. Primeros cálculos y barrido de espín	19
3.3.1.2. Barrido de espín	19
3.3.1.3. Distancias promedio entre átomos	20

3.3.1.4. Momento magnético e intercambio de carga	20
3.3.1.5. Estudio con GGA+U	21
3.3.1.6. Orientación del momento magnético	21
3.3.2. Perspectiva a futuro: Ensamblaje de metaloporfirinas	22
4. Resultados	25
4.1. Estudio de las moléculas de metaloporfirinas	25
4.1.1. Barrido de espín	25
4.1.2. Distancia entre átomos	27
4.1.3. Intercambio de carga y momento magnético	28
4.1.4. Visualización de la transferencia de carga y momento magnético	29
4.1.5. Orientación del momento magnético	34
4.2. Estudio de las redes bidimensionales de metaloporfirinas	35
5. Conclusiones	37
Bibliografía	39
A. Relación con las asignaturas del Grado	43

Índice de figuras

1.1. Fórmulas estructurales relativas a la porfirina. Todas las estructuras son de creación propia, usando el programa ChemDraw	1
1.2. Ejemplos de la naturaleza donde aparecen porfirinas y metaloporfirinas	2
1.3. Moléculas de Porphirina fabricadas. Los puntos rojos indican la posición del enlace π en el que únicamente hay un electrón (no dos), de ahí que se encuentre desapareado. Fuente [4]	2
1.4. Imágenes de las cadenas de porfirinas	3
1.5. Fórmula molecular de las tres metaloporfirinas fabricadas. El máximo rendimiento se alcanza con la que se llama G2. Fuente [6]	4
1.6. Sistemas de Grafeno-Metaloporfirina-Grafeno. Se muestra tanto la imagen por STM como la fórmula estructural. Fuente [8]	4
1.7. Visualización de la punta levantando el sistema porfirina-grafeno. Fuente [8]	5
2.1. Diagrama de flujo del algoritmo de autoconsistencia. Influenciado por [22]	15
2.2. Representación visual de la diferencia entre el potencial real (azul), y el pseudopotencial (rojo), y su efecto sobre las funciones de onda. Fuente [23]	15
3.1. Visualización de las distancias a calcular	20
3.2. Visualización de las tres direcciones para el momento magnético	22
3.3. Métodos de ensamblaje de las metaloporfirinas. Los átomos de hidrógeno (en blanco) enlazados a los átomos de carbono dentro de los círculos rojos se deben de eliminar	23
4.1. Visualización de los tres tipos de metaloporfirinas, en el software VESTA	25
4.2. Visualización de la energía almacenada en cada celda unidad para los diferentes estados de cada molécula, tanto al emplear el E_{xc} de GGA como el de GGA+U	26
4.3. Distancias entre átomos empleando el E_{xc} GGA y GGA+U	27
4.4. Momentos magnéticos (superior) y cargas intercambiadas (inferior) empleando el E_{xc} de GGA y GGA+U	28
4.5. Visualización de la ocupación de los orbitales en la molécula con hierro	30
4.6. Visualización de la ocupación de los orbitales en la molécula con cobalto	31
4.7. Visualización de la ocupación de los orbitales en la molécula con níquel	32
4.8. Visualización de la densidad de espín. Se ha tomado $\Delta\rho = 0,01e$. Las columnas, de izquierda a derecha, se corresponden con el bajo, medio y alto espín. Cada fila se corresponde a una de las moléculas	33
4.9. Diferencia de energía entre los estados de diferente momento magnético. Se muestran también las tres orientaciones posibles del momento magnético	34

4.10. Visualización de los dos tipos de ensamblaje realizados. Se indica dentro de un cuadrado el patrón que se repite	35
4.11. Energías de los estados para los dos tipos de ensamblaje	36

Resumen

En este trabajo fin de grado se estudian diferentes propiedades de tres metaloporfirinas, de hierro, cobalto y níquel, mediante cálculos *ab initio*. Las simulaciones se realizan con el software *Vienna Ab Initio Simulation Package* (VASP), que se basa en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Con estos cálculos se pretende comparar y caracterizar diferentes estados para las tres metaloporfirinas, para lo cual se obtienen una serie de magnitudes: Un barrido de espín inicial permite obtener el momento magnético de los estados fundamental y excitados de las moléculas. Para cada estado, se obtienen la distancia promedio entre tipos de átomos, y la carga intercambiada por éstos. Se compara asimismo el momento magnético del metal con el de la molécula. Los resultados obtenidos muestran que principalmente la metaloporfirina de hierro presenta grandes diferencias en estos aspectos a las otras dos moléculas.

Añadido a esto, para los estados fundamentales, se pretende calcular la orientación del momento magnético añadiendo el término espín órbita al hamiltoniano molecular empleado en las simulaciones. Se muestra cómo la molécula de níquel no tiene momento magnético, y en las otras dos hay una anisotropía magnética, que tiende a orientar el momento magnético dentro del plano. Además, esta anisotropía es mayor en la molécula de hierro.

Por último, se realizan una serie de simulaciones relativas a dos tipos de ensamblaje de las metaloporfirinas en un sólido bidimensional.

Palabras clave

Teoría del funcional de la densidad, DFT, porfirina, metaloporfirina, anisotropía magnética, ensamblaje.

Abstract

In this final degree project different properties of metalloporphyrins, of iron, copper and nickel, are studied, by means of *ab initio* calculations. These simulations are carried out with the *Vienna Ab Initio Simulation Package* (VASP) software, which lays its foundations on the Density Functional Theory (DFT). The aim of these calculations is to obtain and compare different states of the metalloporphyrins: A spin scan obtains the magnetic moment of the ground and excited states of each molecule. For each one of them, the average distance between different types of atoms is computed, as so is the charge transfer. Likewise, the magnetic moment of the molecule is compared to the one of the metal. The results show that the iron metalloporphyrin exhibits the most significant differences in these aspects to the other molecules.

In addition, for the ground states the magnetic moment orientation is computed, adding the Spin-Orbit coupling to the molecule Hamiltonian used in the simulations. It is shown that the nickel molecule has no magnetic moment, while the other two exhibit magnetic anisotropy, which tends to align the magnetic moment with the molecular plane. Furthermore, the anisotropy is greater on the iron molecule.

Finally, a series of simulations regarding two types of assembly of metalloporphyrins are performed, by building a two-dimensional solid.

Key words

Density Functional Theory, DFT, porphyrin, metalloporphyrin, magnetic anisotropy, assembly.

Introducción

1.1. ¿Qué son las porfirinas y metaloporfirinas?

Las porfirinas son una familia de moléculas cíclicas orgánicas. Se caracterizan por estar formadas por 4 anillos de pirrol (**Figura 1.1a**), unidos entre sí mediante metinos (**Figura 1.1b**) [1]. En la **Figura 1.1c** se muestra esta fórmula estructural básica, que todas las porfirinas contienen. Un tipo especial de porfirinas son las metaloporfirinas, en donde en vez de átomos de hidrógenos enlazados a los átomos de nitrógeno, se enlaza un metal a los cuatro átomos de nitrógeno, como se ve en la **Figura 1.1d**.

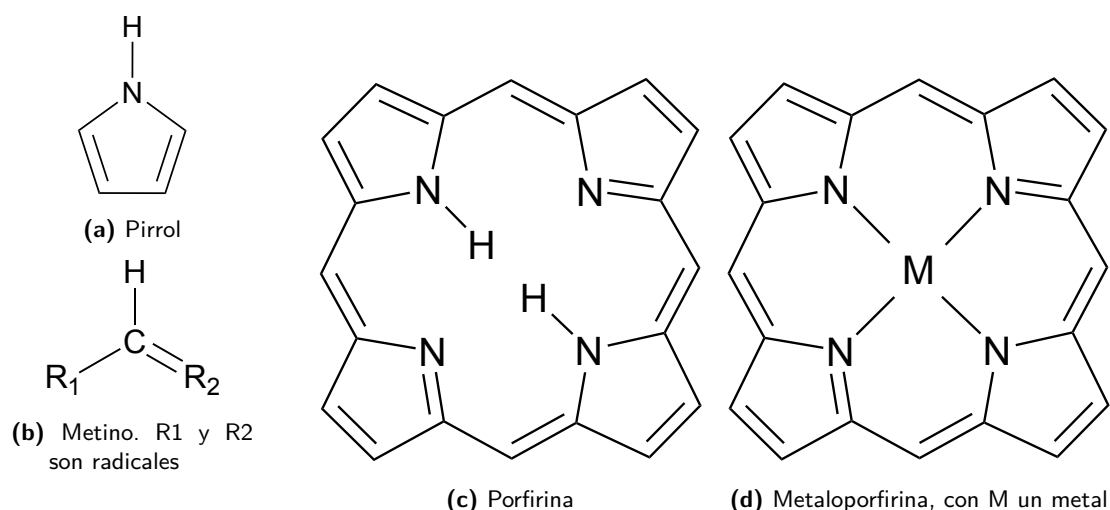
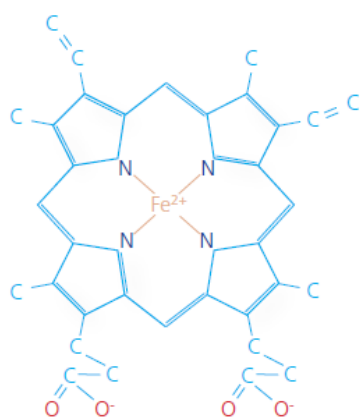


Figura 1.1 – Fórmulas estructurales relativas a la porfirina. Todas las estructuras son de creación propia, usando el programa ChemDraw

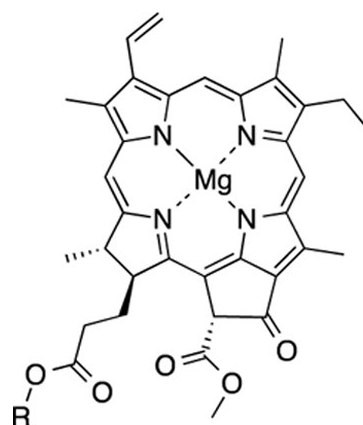
Un ejemplo curioso de metaloporfirina se encuentra en la sangre; más concretamente en la hemoglobina. La hemoglobina es una proteína formada por cuatro subunidades, en cada una de las cuales hay un grupo hemo (**Figura 1.2a**). Este no es más que una protoporfirina (un tipo de porfirina) que tiene en su centro un ión de hierro $2+$. Es a este ión a quien se adhiere el oxígeno, y además da el color rojo característico de la sangre [2].

Estas moléculas también están presentes en las plantas. De hecho, es lo que da el color verde a las plantas: la clorofila (**Figura 1.2b**). Son una familia de moléculas en cuya estructura aparece una

metaloportirina de magnesio, a la que se encuentran unidos otros compuestos. La importancia de la clorofila es fundamental en el proceso de la fotosíntesis[3].



(a) Molécula del grupo Hemo. Fuente [2]



(b) Clorofila α , con R una cadena de carbono. Fuente [3]

Figura 1.2 – Ejemplos de la naturaleza donde aparecen porfirinas y metaloporfirinas

La utilidad e importancia de las porfirinas no termina aquí. Presentan un amplio interés en la investigación, pues son moléculas que son fáciles de sintetizar en los laboratorios, y que además pueden modificarse sencillamente, haciendo que sus propiedades puedan modificarse en un amplio espectro. Algunos de las posibles aplicaciones se muestran a continuación.

1.1.1. Aplicaciones de las porfirinas

1.1.1.1. Inducir magnetismo en porfirinas

En las metaloporfirinas, el momento magnético en general es no nulo, teniendo en cuenta que éste se debe principalmente al del metal central. Sin embargo, en las porfirinas sin metal esto no es así, es decir, el momento magnético es nulo. Ahora bien, tal y como muestran Zhao et al. [4], es posible introducir un momento magnético a la molécula al tener electrones desapareados en enlaces de tipo π . Además, este momento magnético se encuentra distribuido por toda la molécula, a diferencia de las metaloporfirinas. En dicho estudio, se fabrica y compara el comportamiento de la porfirina normal (sin electrones desapareados), y las porfirinas con electrones desapareados, que se muestran en la **Figura 1.3**.

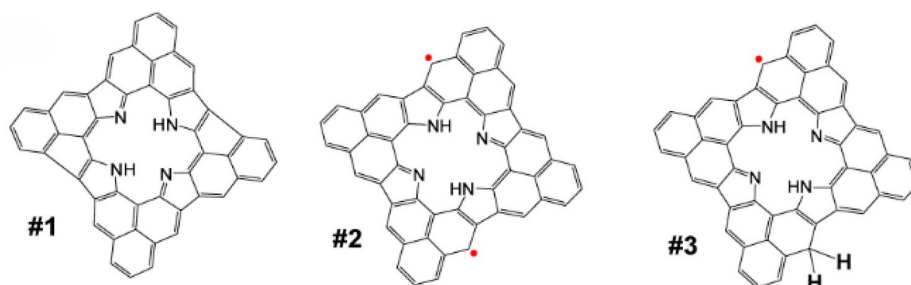


Figura 1.3 – Moléculas de Porfirina fabricadas. Los puntos rojos indican la posición del enlace π en el que únicamente hay un electrón (no dos), de ahí que se encuentre desapareado. Fuente [4]

Con respecto al producto 1, que es la porfirina de momento magnético nulo, el producto 2

1.1. ¿QUÉ SON LAS PORFIRINAS Y METALOPORFIRINAS?

presenta dos electrones extra, pero un espín global igual a cero. Ahora bien, si se coloca sobre una superficie metálica (de oro concretamente), es posible transferir un electrón al sustrato, y que el espín global sea $1/2$. En cuanto al producto 3, éste presenta un electrón extra, y por tanto el espín global es $1/2$. La diferencia con el caso anterior es que el electrón no se transfiere a la superficie, y sería necesario usar un microscopio de efecto túnel para ello.

Es decir, no sólo al añadir electrones a la porfirina se puede modificar su espín global (y por tanto el momento magnético de la molécula), sino que también al ponerse en contacto con una superficie puede verse modificado.

1.1.1.2. Cadenas de porfirinas para el almacenamiento de información

Aparte de trabajar con moléculas individuales, sería interesante estudiar cómo se ensamblan las porfirinas, y de qué forma se ven afectadas las propiedades magnéticas. Esto es lo que realizaron Zhao et al. [5]. En su estudio, a partir de las moléculas de la **Figura 1.4a** fabricaron cadenas de porfirinas *in situ*, cuyos resultados se muestran en la **Figura 1.4b**. Estudiando cómo es el acople de los espines se obtienen cadenas antiferromagnéticas (espines antiparalelos), cuyas moléculas constituyentes pueden presentar un espín igual a 1 ó $1/2$.

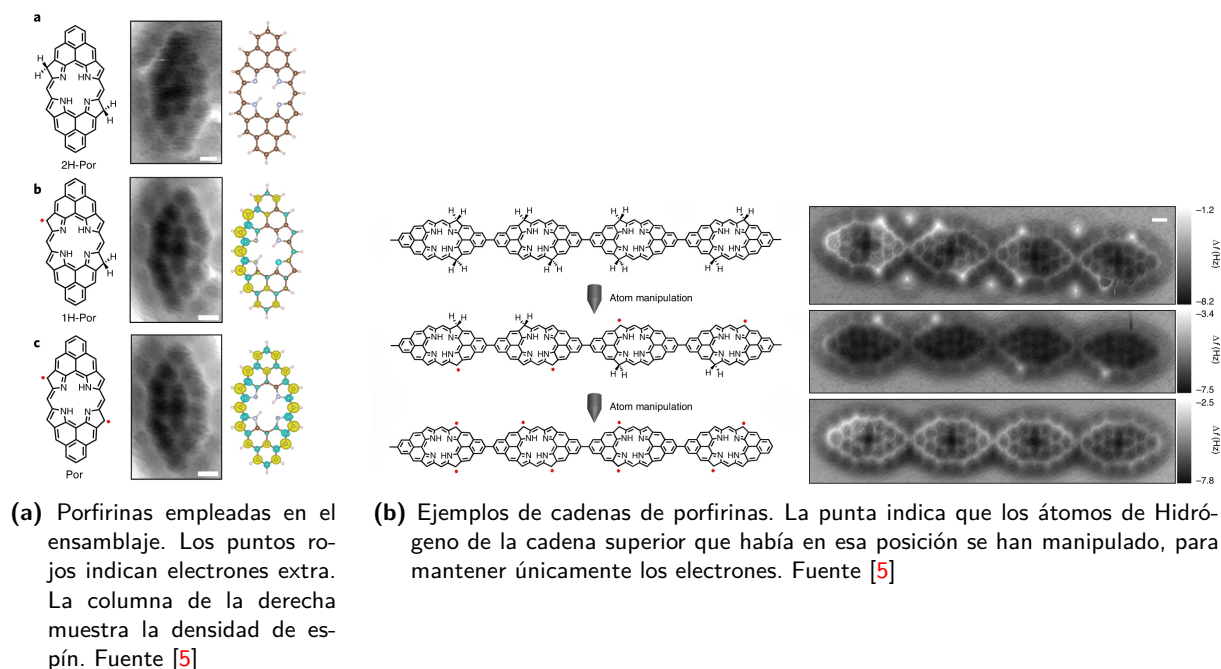


Figura 1.4 – Imágenes de las cadenas de porfirinas

Dados estos resultados, estas cadenas no son más que nanoimanes moleculares, que pueden tener interesantes aplicaciones en áreas como la espintrónica, el almacenamiento de información o la computación cuántica.

1.1.2. Aplicaciones de las metaloporfirinas

1.1.2.1. Metaloporfirinas y tecnología fotovoltaica

Entrando en el área de las metaloporfirinas, un posible uso de éstas está en la tecnología fotovoltaica. Como alternativa a las placas solares de Silicio, se encuentran las placas solares *DSSC*¹,

¹Del inglés *dye-sensitized solar cell*, que en español es *célula solar sensibilizada por colorante*

constituidas por dióxido de titanio. Si bien su rendimiento es menor a las tradicionales células solares de silicio, tienen la ventaja de que son más finas y de bajo coste. Una de sus aplicaciones está en las *BIPV*², módulos fotovoltaicos que substituyen a diferentes elementos de construcción (ventanas, fachadas, techos, etc.) [6].

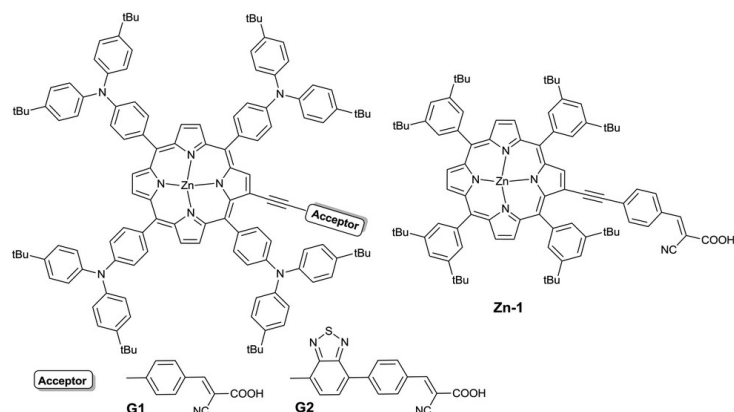


Figura 1.5 – Fórmula molecular de las tres metaloporfirinas fabricadas. El máximo rendimiento se alcanza con la que se llama G2. Fuente [6]

El mecanismo básico de funcionamiento requiere de un compuesto, que se llama *colorante*, sobre el que incide la radiación. Los electrones de dicho compuesto reciben la energía necesaria para desplazarse a lo largo del sistema, pudiendo llegar a la banda de conducción del TiO_2 , y desde éste llega a los electrodos [7]. Existen diferentes colorantes que se pueden emplear, entre los cuales se encuentran las metaloporfirinas, debido a su elevado tiempo de vida en el estado excitado ($> 1 \text{ ns}$) y su fuerte absorción en el visible [7].

El equipo de Covezzi et al. [6] sintetizó tres tipos de metaloporfirinas de Zinc para emplear como colorantes, que se muestran en la **Figura 1.5**. La principal ventaja de estas moléculas frente a otras metaloporfirinas es que, según los investigadores, pueden fabricarse a gran escala, y no solamente a nivel de laboratorio de investigación, si bien la eficiencia no es la más alta comparada con las de otras células: un 6,22%, frente a un 7,1% de otras metaloporfirinas.

1.1.2.2. Metaloporfirinas y espintrónica

La espintrónica es un área de investigación que trata de usar el espín, usualmente de átomos o moléculas, para realizar operaciones lógicas. Candidato prometedor para este tipo de dispositivos son las metaloporfirinas, pues como se verá en este trabajo, presentan tanto anisotropía magnética como un espín localizado en el metal central. Ahora bien, hay que medir por algún procedimiento el espín de la molécula, para lo cual se pueden usar corrientes de electrones. En el estudio de Li et al. [8] justamente tratan esto.

El dispositivo espintrónico fabricado está formado por una metaloporfirina de Hierro, unida por dos extremos a dos cadenas de Grafeno. Esta unión se hace *in situ* empleando la punta de un microscopio de efecto túnel, y el resultado se muestra en la **Figura 1.6**.

No sólo hay que fabricar el dispositivo, sino también caracterizarlo. La caracterización del dispositivo busca aplicar una corriente entre los extremos de las láminas de grafeno. Comparando la conductancia del sistema a la que tiene la lámina del grafeno, se puede averiguar si la corriente

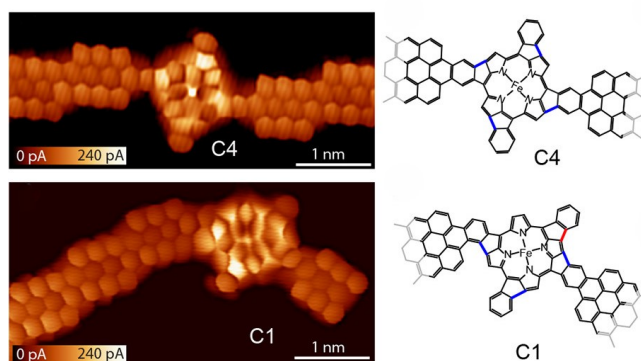


Figura 1.6 – Sistemas de Grafeno-Metaloporfirina-Grafeno. Se muestra tanto la imagen por STM como la fórmula estructural. Fuente [8]

²Del inglés *Building-integrated photovoltaics*

1.2. OBJETIVOS DEL TRABAJO

interacciona con el momento magnético. Para realizar esto, la corriente se introduce mediante la punta del STM (Microscopio de efecto túnel), sobre uno de los extremos del grafeno, a la vez que se levanta del sustrato en el que se encuentra, tal y como se puede visualizar en la [Figura 1.7](#). En los resultados se observan diferencias entre los dos sistemas. Estas se explican cuando los electrones del grafeno pasan a la banda de conducción y llegan a la metaloporfirina, donde excitan el multiplete de espín.

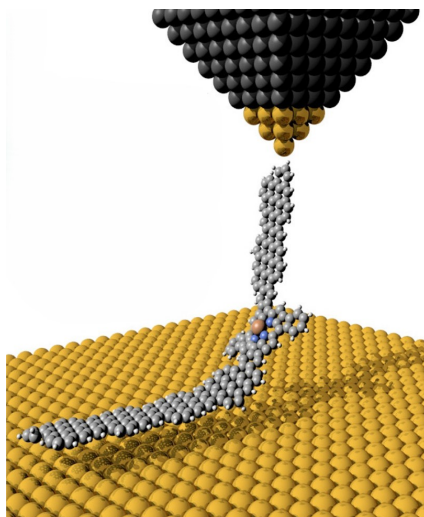


Figura 1.7 – Visualización de la punta levantando el sistema porfirina-grafeno. Fuente [\[8\]](#)

1.1.3. Simulaciones de redes de porfirinas

Si bien los resultados de estos estudios han sido experimentales, todos ellos han necesitado de un cálculo teórico que corrobore lo obtenido experimentalmente, que también pueda permitir deducir más propiedades de las que se podrían obtener únicamente a partir de lo obtenido en un laboratorio.

En el artículo de Chilukuri, Mazur e Hipps [\[9\]](#), se recopilan resultados relativos al estado del arte en las simulaciones sobre las porfirinas y metaloporfirinas. Las dos principales líneas de investigación que destacan son las siguientes:

- **Porfirinas sobre superficies:** Tal y como se ha visto con los ejemplos anteriores, para estudiar las porfirinas se suele usar microscopía de fuerza atómica o de efecto túnel. Para ello es necesario colocar las moléculas sobre una superficie metálica, con las que interaccionan las moléculas, por lo que es posible que algunas propiedades cambien.
- **Porfirinas en nanoestructuras:** Esto se refiere a que las moléculas forman parte de una estructura cristalina. Pueden ser, por ejemplo, cálculos relativos a nanoestructuras formadas sólo por estas moléculas (nanohilos, nanotubos o nanoláminas), o bien cristales que contienen estas moléculas en su red. Las simulaciones tienen como objetivo estudiar diferentes aspectos relativos a las redes cristalinas: bandas de energía, densidad de estados, etc.

1.2. Objetivos del trabajo

El objetivo de este trabajo es caracterizar tres moléculas de metaloporfirinas, que difieren únicamente en el metal de transición que contienen: Hierro, Cobalto o Níquel. Se realizará el estudio mediante simulaciones basadas en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Para caracterizar dichas moléculas, se estudiarán distintas configuraciones de momento magnético, para obtener cuál da la mayor estabilidad a cada molécula. A continuación, se compararán diferentes magnitudes entre

los estados obtenidos: La distancia entre átomos, el momento magnético del metal frente al de la molécula, y la transferencia de carga entre átomos. Finalmente, se hará un breve estudio de los estados en nanoláminas de las metaloporfirinas estudiadas.

Para llevar a cabo lo anterior, primero se realiza una introducción al fundamento teórico de las simulaciones ([Capítulo 2](#)), la Teoría del Funcional de la Densidad. A continuación ([Capítulo 3](#)) se indica el software empleado, y técnicas de post procesado, aparte de explicar con más detalle cómo será el procedimiento a seguir. Finalmente, en el [Capítulo 4](#) se muestran los resultados de las simulaciones y del post procesado.

Capítulo 2

Fundamento Teórico

Este capítulo muestra los fundamentos básicos detrás de la teoría en la que están basadas las simulaciones que se han realizado en el trabajo, la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Además, se añade una breve noción de cómo se implementa en los códigos de simulaciones, los pseudopotenciales y el método PAW.

2.1. Hamiltoniano molecular

Considérese un sistema formado por N electrones, de masa m_e , y M núcleos, de masas M_i y números atómicos Z_i ($i = 1, \dots, M$). Las posiciones de los primeros vienen dadas por vectores $\mathbf{r}$, y las de los segundos por $\mathbf{R}$. El hamiltoniano que describe el sistema presenta términos cinéticos, tanto de electrones como de núcleos, así como las interacciones coulombianas entre los distintos contribuyentes. En representación de posiciones, se escribe como sigue

$$\begin{aligned}
 H = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^M \frac{1}{M_i} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\
 & + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^M \sum_{j<i}^M \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^{N,M} \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \\
 = & T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{ne}
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

∇_i^2 es la laplaciana con respecto a las coordenadas de la partícula a considerar. Los dos primeros términos se corresponden con la energía cinética de electrones y núcleos, respectivamente. El tercero es la interacción coulombiana entre electrones, el cuarto entre núcleos, y el quinto entre electrones y núcleos.

$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$, la función de onda del sistema, determina el estado del sistema. Para ello, hay que resolver la Ecuación de Schrödinger, si bien dado que el hamiltoniano no depende explícitamente del tiempo es posible resolver el sistema empleando la Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) \tag{2.2}$$

No es más que la ecuación de autovalores de H , donde los autovalores son las energías permitidas del sistema, y las autofunciones posibles estados del sistema.

2.2. Aproximación de Born-Oppenheimer

Como se puede apreciar, el sistema anteriormente descrito no puede ser resuelto de forma exacta de manera general. Además, si se usasen métodos numéricos, éstos serían computacionalmente muy costosos. Es por todo esto que hay que recurrir a aproximaciones, siendo la más conocida la aproximación de Born-Oppenheimer.

Desde una perspectiva clásica, entre electrones y núcleos existen fuerzas coulombianas, que producen el desplazamiento de éstos. Ahora bien, dado que la masa de los núcleos es mucho mayor que la de los electrones, a misma fuerza, la velocidad de los electrones será mucho mayor que la de los núcleos [10]. De esta forma, el electrón responde instantáneamente al movimiento iónico [11], mientras que los núcleos sufren el efecto promedio de las fuerzas de los electrones [10].

Dado este argumento, es razonable pensar que la función de onda se pueda factorizar en dos términos: uno correspondiente a los electrones, y el otro a los núcleos. Con los argumentos anteriores, la función electrónica deberá depender no solo de las coordenadas electrónicas, sino de las nucleares también. Para aligerar la notación, se emplea $\mathbf{r}$ para las posiciones de los electrones, y $\mathbf{R}$ para las de los núcleos. Escribimos

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \approx \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Theta(\mathbf{R}) \quad (2.3)$$

donde $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ es la función de onda electrónica, y $\Theta(\mathbf{R})$ la nuclear. Partiendo de esta expresión, es posible operar sobre (2.2) (véase, por ejemplo [10]), para obtener las siguientes expresiones

$$H_e \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R})\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad H_e = T_e + V_{ee} + V_{ne} + V_{nn} \quad (2.4)$$

$$H_n \Theta(\mathbf{R}) = E \Theta(\mathbf{R}) \quad H_n = T_n + E_e(\mathbf{R}) \quad (2.5)$$

Son las nuevas ecuaciones de Schrödinger. Como se puede apreciar, se han separado el movimiento nuclear y electrónico. En la ecuación electrónica, las coordenadas $\mathbf{R}$ actúan como parámetros constantes. En la ecuación nuclear, el término $E_e(\mathbf{R})$ se interpreta como la energía potencial sobre los núcleos. El procedimiento de resolución consiste en resolver primero (2.4) y después (2.5), para obtener los valores de $\mathbf{R}$ óptimos.

Para realizar los cálculos de la parte electrónica, es usual no considerar el término V_{nn} , dado que en $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ las coordenadas nucleares aparecen como parámetros, y no variables sobre las que resolver la ecuación. Su contribución a $E_e(\mathbf{R})$ se añade después de obtener las funciones de onda electrónicas.

2.3. Teorema de Hellman-Feynman

Considérese un estado $|\Phi\rangle$ normalizado, autovalor del hamiltoniano H del sistema. Este hamiltoniano depende de un parámetro, λ , así que es de esperar que el estado considerado también dependa de λ . Añadido a esto, la energía del sistema también dependerá de dicho parámetro

$$E(\lambda) = \langle \Phi(\lambda) | H(\lambda) | \Phi(\lambda) \rangle \quad H(\lambda) | \Phi(\lambda) \rangle = E(\lambda) | \Phi(\lambda) \rangle \quad (2.6)$$

Nos preguntamos acerca de cómo varía este valor cuando se modifica dicho parámetro, es decir, de la derivada de $E(\lambda)$ con respecto a λ . Para aligerar la notación, se omiten los paréntesis (λ) . Aplicando la regla de la cadena,

$$\frac{dE}{d\lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} (\langle \Phi | H | \Phi \rangle) + \left\langle \Phi \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right| \Phi \right\rangle + \langle \Phi | H \frac{\partial}{\partial \lambda} (|\Phi\rangle) \quad (2.7)$$

2.4. PRINCIPIO VARIACIONAL PARA EL CÁLCULO DEL ESTADO FUNDAMENTAL

el tercer término es el complejo conjugado del primero, y además, como H es hermítico, se tiene que $\langle \phi | H = E \langle \phi |$, así que

$$\frac{dE}{d\lambda} = \left\langle \Phi \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right| \Phi \right\rangle + E \left[\frac{\partial}{\partial \lambda} (\langle \Phi |) | \Phi \rangle + \langle \Phi | \frac{\partial}{\partial \lambda} (| \Phi \rangle) \right] = \left\langle \Phi \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right| \Phi \right\rangle + E \frac{\partial}{\partial \lambda} (\underbrace{\langle \Phi | \Phi \rangle}_{1=\text{cte}}) = \quad (2.8)$$

con lo que finalmente se llega a

$$\boxed{\frac{dE}{d\lambda} = \left\langle \Phi \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right| \Phi \right\rangle} \quad (2.9)$$

que se conoce como el Teorema de Hellman-Feynman [12].

Ahora se particulariza para el sistema objeto de estudio en este capítulo, el sistema de núcleos y electrones. El espacio de estados es el electrónico, en el que se han tomado como parámetros las coordenadas nucleares ($\mathbf{R}$). El estado es aquel que se pueda obtener resolviendo la Ecuación de Schrödinger electrónica (2.4). En este caso, λ es cualquiera de las coordenadas nucleares. Recordemos que la energía electrónica actúa como un potencial sobre los núcleos, así que $-dE/dR$ es la fuerza sobre la coordenada R , así que se ha obtenido un método para calcular las fuerzas sobre los núcleos [12].

$$\boxed{F = \frac{dE_e}{dR} = \left\langle \Phi(\mathbf{R}) \left| \frac{\partial H}{\partial R} \right| \Phi(\mathbf{R}) \right\rangle} \quad (2.10)$$

2.4. Principio variacional para el cálculo del estado fundamental

Considérese el estado $|\Psi\rangle$ en un sistema gobernado por el hamiltoniano H . Se puede obtener el valor medio de éste en dicho estado como

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.11)$$

Se puede demostrar que este valor medio será siempre mayor o igual que el estado fundamental, $\langle H \rangle \geq E_0$ [13]. Por lo tanto, la minimización del valor medio permitirá obtener información acerca del estado fundamental.

Esta minimización hace pensar que es posible formular un principio variacional para el cálculo del estado fundamental. Para ello se define el funcional de la energía como el valor medio de la energía para el estado $|\Psi\rangle$

$$E[\Psi] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (2.12)$$

que no es más que una función, cuyo valor depende de la función de onda empleada. Hay que tener en cuenta que la función de onda debe de estar normalizada, que es una ligadura de la forma $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$. Ésta se debe introducir con un multiplicador de Lagrange E . El principio variacional será [14]

$$\delta \{ E[\Psi] - E(\langle \Psi | \Psi \rangle - 1) \} = 0 \quad (2.13)$$

Comúnmente, el estado fundamental se escribe como sigue (para estados normalizados)

$$E_0 = \min_{\Psi} E[\Psi] \quad (2.14)$$

2.5. Teoría del Funcional de la Densidad

Con la formulación variacional es posible construir teorías que permitan resolver el Hamiltoniano electrónico. Para ello se considera una función de onda de prueba, y se introduce en dicha expresión, para minimizarla. Esto es el caso de las Teorías de Hartree o Hartree-Fock, donde se obtienen un conjunto de ecuaciones autoconsistentes [15]. Ahora bien, estas ecuaciones dependen de las coordenadas de todos los electrones, lo que computacionalmente es muy costoso, haciendo que los cálculos realizados tarden una elevada cantidad de tiempo.

La gran ventaja de la Teoría del Funcional de la Densidad (de ahora en adelante DFT, de sus siglas en inglés, *Density Functional Theory*) es que las ecuaciones autoconsistentes que se tienen que resolver dependen únicamente de tres coordenadas espaciales, por lo que este costo computacional es mucho menor que en el caso del modelo de Hartree-Fock. De hecho, el desarrollo de la DFT fue tan importante que uno de sus mayores contribuidores, Walter Kohn, recibió el Premio Nobel de Química en 1998 [16].

Lo primero de todo es definir la densidad electrónica, que no es más que el número de electrones por unidad de volumen. Se obtiene a partir de la función de onda electrónica como

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int d^3r_2 \cdots d^3r_N |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 \quad (2.15)$$

que es la probabilidad de encontrar un electrón en la posición $\mathbf{r}$, multiplicada por el número de electrones. Al integrar en todo el espacio se debe obtener el número de electrones totales del sistema

$$\int d^3r \rho(\mathbf{r}) = N \quad (2.16)$$

Como se puede ver, la densidad depende únicamente de tres coordenadas, al contrario de la función de onda, que depende de $3N$ coordenadas.

Se trabaja dentro del espacio de estados electrónico, donde el hamiltoniano es el dado por la expresión (2.4). Para seguir la notación de la bibliografía, se denota al término V_{en} como V_{ext} de aquí en adelante. La expresión desarrollada del hamiltoniano electrónico es

$$H_e = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2}_{T_e} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{V_{ee}} - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^{N,M} \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|}}_{V_{ext}} \quad (2.17)$$

En (2.12), se definió el Funcional de la Energía, que depende de la función de onda del sistema. Resulta razonable pensar que se puede escribir a partir de la densidad electrónica, construyendo así el funcional dependiente de ρ . H_e depende de una serie de términos para los cuales se pueden definir otros funcionales. Los correspondientes a las contribuciones de T_e y V_{ee} son

$$T[\rho] = \langle \Psi | T_e | \Psi \rangle \quad (2.18)$$

$$V_{ee}[\rho] = \langle \Psi | V_{ee} | \Psi \rangle \quad (2.19)$$

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.20)$$

En cuanto al término externo, se puede demostrar [11] que el valor medio de V_{ext} se puede escribir como

$$V_{ext}[\rho] = \langle \Psi | V_{ext} | \Psi \rangle = \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d^3r \quad (2.21)$$

2.5. TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

donde $v(\mathbf{r})$ es la expresión del potencial debido a los núcleos, en un punto del espacio. Asimismo, el funcional de la energía será la suma de la contribución electrónica y externa

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d^3r = \langle \Psi | H_e | \Psi \rangle \quad (2.22)$$

2.5.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

En 1964 Hohenberg y Kohn [17] publicaron el artículo que sentaría las bases de la DFT. En él enunciaron y demostraron, en menos de una hoja, los teoremas en los que se basa la DFT. Aparte de en dicho artículo, los enunciados de los teoremas y las demostraciones se pueden encontrar en cualquier libro de la bibliografía, como pueden ser [11, 14].

Teorema 1. *El potencial externo queda determinado, salvo por una constante aditiva, por la densidad electrónica.*

Demostración. Se demuestra por reducción al absurdo. Considérense dos hamiltonianos, H y H' , que se diferencian únicamente en el potencial externo, con funciones de onda normalizadas del estado fundamental $|\Psi\rangle$ y $|\Psi'\rangle$. Los estados fundamentales son E_0 y E'_0 respectivamente. Ambas funciones de onda producen la misma densidad electrónica ρ .

Es evidente que

$$E_0 < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle$$

sumando y restando H' se llega a

$$E_0 < \underbrace{\langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle}_{E'_0} + \langle \Psi' | H - H' | \Psi' \rangle$$

dado que se diferencian únicamente en el potencial externo, se podrá escribir.

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\mathbf{r})\{v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})\} d^3r$$

Se puede hacer el mismo razonamiento con E'_0 y $|\Psi\rangle$, donde se obtiene

$$E'_0 < E_0 + \int \rho(\mathbf{r})\{v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})\} d^3r$$

Si se restan ambas expresiones se elimina el término de la integral,

$$E_0 - E'_0 < E'_0 - E_0$$

que es un absurdo. Es decir, no puede haber dos potenciales externos para los que la densidad electrónica sea la misma. □

Teorema 2. *Para cualquier densidad electrónica ρ' , el funcional de la energía (2.12) construido a partir de ρ' cumple que*

$$E[\rho'] \geq E_0 \quad (2.23)$$

donde E_0 es la energía del estado fundamental.

Demostración. Según el teorema anterior, la densidad ρ' se corresponde con otro potencial externo, para el cual el estado fundamental es $|\Psi'\rangle$. Es evidente entonces que

$$\langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = E[\rho'] \geq E_0$$

□

¿Qué dicen estos dos teoremas? Para obtener el estado fundamental, es preciso fijar tanto el número de electrones, N , como el potencial externo, $v(\mathbf{r})$. El estado fundamental permite obtener la densidad $\rho(\mathbf{r})$. Es decir, $\rho(\mathbf{r})$ viene dado por N y $v(\mathbf{r})$. Ahora bien, según (2.16), conocer $\rho(\mathbf{r})$ permite fijar N . Añadido a esto, el **Teorema 1** afirma que es posible obtener $v(\mathbf{r})$ a partir de $\rho(\mathbf{r})$. Es decir, gracias a este teorema, **conocer $\rho(\mathbf{r})$ permite obtener la función de onda del estado fundamental** [14].

En cuanto al **Teorema 2**, éste no es más que la formulación del principio variacional para la energía con respecto a la densidad electrónica. Tomando como ligadura (2.16), la expresión variacional será

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left[\int d^3r \rho(\mathbf{r}) - N \right] \right\} = \delta \left\{ F[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d^3r - \mu \left[\int d^3r \rho(\mathbf{r}) - N \right] \right\} = 0 \quad (2.24)$$

y la ecuación de Euler-Lagrange

$$\mu = \frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta F}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) \quad (2.25)$$

2.5.2. Formalismo de Levy-Lieb

Los Teoremas de Hohenberg-Kohn presentan dos grandes problemas:

- Existen potenciales externos para los cuales hay más de un estado fundamental, pero para demostrar el Teorema [17] se ha hecho uso de que son no degenerados.
- Una densidad es *v-representable* cuando es la densidad asociada a un potencial externo dado. Todas las densidades consideradas en los **Teoremas 1** y **2** lo son. Sin embargo, existen expresiones de densidades, que si bien parecen razonables desde el punto de vista físico, no son *v-representables*, y por lo tanto no satisfacen los **Teoremas 1** y **2** [14].

Debido a esto es necesario reformular el formalismo. La solución fue dada por Levy [18], y demostrada rigurosamente por Lieb [19]. Considérense dos estados, $|\Psi\rangle$ y $|\Psi_0\rangle$, ambos normalizados y dan lugar a la misma densidad electrónica, pero sólo $|\Psi_0\rangle$ es un estado fundamental. En ese caso, se tiene que $\langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle > \langle \Psi_0 | T + V_{ee} | \Psi_0 \rangle$, lo que motiva a redefinir el funcional $F[\rho]$ como

$$F[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle \quad (2.26)$$

es decir, se toma el mínimo valor entre los elementos de matriz de todas las funciones de onda que den lugar a la misma densidad. Dicho esto, la minimización en (2.14) se puede hacer en dos pasos: Primero minimizar sobre las funciones de onda que den lugar a la misma densidad de carga, y después minimizar entre las densidades de carga. En ese caso, se puede escribir

$$E_0 = \min_{\Psi} \langle \Psi | H_e | \Psi \rangle = \min_{\rho} \left\{ \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle + \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | V_{ext} | \Psi \rangle \right\} \quad (2.27)$$

$$= \min_{\rho} \left\{ F[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d^3r \right\} = \min_{\rho} E[\rho] \quad (2.28)$$

Al introducir la ligadura (2.16) se vuelve a obtener la expresión variacional (2.24), obteniéndose también (2.25). Como se ha podido observar, en ningún momento se ha relacionado la densidad con el potencial externo, así que el segundo problema queda eliminado (sólo se requiere que la densidad pueda provenir de una función de onda). Además, no se ha impuesto que tenga que haber un sólo estado fundamental, es decir, el camino de minimización puede llegar a distintos estados pero de misma energía E_0 , eliminando también el primer problema.

2.5.3. Ecuaciones de Kohn y Sham

La expresión (2.25) no es muy útil, en el sentido en el que no permite obtener gran información a partir de ella. Lo que sí que se puede hacer es manipularla para llegar a algo que sí que interese. Como motivación, en el modelo de Hartree-Fock, se construyen un conjunto de ecuaciones correspondientes a un sistema de electrones independientes entre sí [15]. ¿Se podrá hacer algo similar partiendo de (2.25)?

Hay que tener en cuenta que un sistema de electrones independientes es mucho más fácil de resolver que un sistema más general. Dado que no existen interacciones entre los electrones, se puede estudiar cada uno por separado, y luego obtener el estado global a partir de un determinante de Slater [13]. Desgraciadamente, el sistema objeto de estudio (la molécula) no es de este tipo, dado que existe el término V_{ee} , que es el de interacción entre electrones.

Considérese un sistema de N electrones independientes. Lo relativo a este sistema se escribe con el subíndice s . En dicho sistema, $F_s[\rho] = T_s[\rho]$, dado que no hay interacción entre electrones. Substituyendo en (2.25) se obtiene

$$\mu = \frac{\delta T_s}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_s(\mathbf{r}) \quad (2.29)$$

donde $v_s(\mathbf{r})$ es el potencial externo en dicho sistema. Recuérdese que en este sistema de partículas no interactuantes el hamiltoniano del sistema es [11]

$$H_s = \sum_{i=1}^N h_i \quad \text{con} \quad h_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \quad (2.30)$$

y que la ecuación de Schrödinger para cada partícula será

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \mathcal{E} \phi_i(\mathbf{r}) \quad i = 1, \dots, N \quad (2.31)$$

Como ya se ha mencionado, los estados del sistema global son determinantes de Slater, de la forma $\phi = \frac{1}{\sqrt{N}} \det(\phi_1 \cdots \phi_N)$. En este sistema, el cálculo de la densidad electrónica es sencillo [14]

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.32)$$

La idea fundamental que se va a aplicar es la siguiente: El sistema de N electrones interactuantes sometido al potencial externo $v(\mathbf{r})$ es equivalente al sistema de N electrones no interactuantes sometidos al potencial externo $v_s(\mathbf{r})$ [11]. Es decir, la ecuación (2.25) debe de ser igual a (2.29). De esta forma, basta con obtener la densidad a partir de las ecuaciones de electrones independientes. Para ello hay que relacionar los funcionales de las dos expresiones, para lo que se introducen otros nuevos funcionales:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad \text{con} \quad \begin{cases} J[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \\ E_{xc}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] - (T_s[\rho] + J[\rho]) \end{cases} \quad (2.33)$$

El término $J[\rho]$ es la contribución clásica del funcional $V_{ee}[\rho]$. El término $E_{xc}[\rho]$ se conoce como *Término de Intercambio-Correlación*. Contiene tanto la diferencia en energía cinética debido a la interacción ($T[\rho] - T_s[\rho]$) como el término que no es clásico en el potencial de interacción ($V_{ee}[\rho] - J[\rho]$). Esto permite dar una expresión a $v_s(\mathbf{r})$

$$v_s(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.34)$$

De esta forma, el conjunto de ecuaciones a resolver son las siguientes:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + v_{xc}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \mathcal{E} \phi_i(\mathbf{r}) \quad i = 1, \dots, N \quad (2.35)$$

Con estas ecuaciones se obtienen las funciones de onda $\phi_i(\mathbf{r})$, con las cuales se calcula la densidad electrónica del sistema real. Este conjunto de N ecuaciones se conocen como *Ecuaciones de Kohn y Sham*, pues fueron dichos investigadores quienes las obtuvieron en 1965 [20]. Lo único desconocido en estas ecuaciones es la expresión del término $v_{xc}(\mathbf{r})$, del que se hablará a continuación.

2.5.4. Término de Intercambio y correlación

Como se acaba de mencionar, no se puede dar una expresión exacta del término $v_{xc}(\mathbf{r})$, y esto es lo que hace que la implementación de esta teoría no sea exacta (si se conociera $v_{xc}(\mathbf{r})$ sí que sería exacta). Es por ello que se recurren a aproximaciones en la forma funcional de $E_{xc}[\rho]$. Escoger la expresión de $E_{xc}[\rho]$ es muy importante, dado que se trata de la principal fuente de error de la DFT [11]. A continuación se muestran algunos ejemplos de expresiones:

- *Local Density Approximation* (LDA): Se trata de la expresión más sencilla posible. En líneas generales, dependerá únicamente de cómo sea la densidad electrónica en dicho punto

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\mathbf{r}) d^3r \quad (2.36)$$

El término $\epsilon_{xc}(\mathbf{r})$ es el intercambio y correlación de energía por partícula en un gas de electrones uniforme de densidad $\rho(\mathbf{r})$ [14].

- *General Gradient Approximation* (GGA): Una consideración más razonable consiste en considerar que no sólo depende de la densidad en cada punto, sino también del entorno [11]

$$E_{xc}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})) d^3r \quad (2.37)$$

- DFT+U: Existen situaciones en las que las expresiones anteriores no describen correctamente la interacción. Esto es el caso de electrones las capas d ó f de los átomos, donde las aproximaciones subestiman el fuerte acople de los electrones. Para solventar este problema, se introduce un término que sí explique el modelo correctamente, como puede ser un potencial de tipo Hubbard, lo que se ejemplifica en la siguiente expresión [21]

$$E_{xc}^{DFT+U}[\rho] = E_{xc}^{GGA}[\rho] + E[\hat{\rho}] - E^{dc}[\hat{\rho}] \quad (2.38)$$

$\hat{\rho}$ da cuenta de las densidades de dichos orbitales, $E[\hat{\rho}]$ es el término que se añade, y $E^{dc}[\hat{\rho}]$ es la parte del funcional inicial correspondiente a los orbitales.

2.5.5. Resolución autoconsistente

Como se puede apreciar en (2.35), el conjunto de las N ecuaciones están relacionadas entre sí, debido a aquellos términos que contengan a ρ . Es por ello que se tiene que resolver el conjunto de ecuaciones de forma autoconsistente: Se selecciona una ρ inicial de prueba, a partir ella se calcula $v_s(\mathbf{r})$ y se resuelven las ecuaciones (2.35). Con las funciones de onda obtenidas, se obtiene la densidad electrónica con (2.32), y se compara con la densidad de prueba. Si la diferencia entre ellas es lo suficientemente pequeña, el cálculo ha convergido, y ya se conoce la densidad a emplear. En caso contrario, se toma la nueva densidad para volver a repetir el proceso desde el cálculo de $v_s(\mathbf{r})$. Se muestra el proceso en un diagrama de flujos en la Figura 2.1.

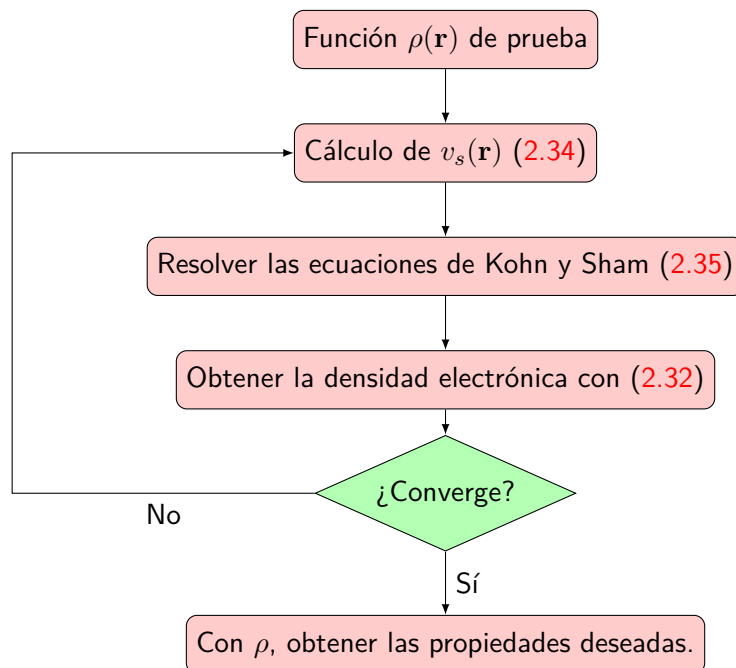


Figura 2.1 – Diagrama de flujo del algoritmo de autoconsistencia. Influenciado por [22]

2.6. Método PAW y pseudopotenciales

Para resolver las ecuaciones de Kohn y Sham en un programa de ordenador, la función buscada se escribe como combinación lineal de un conjunto de funciones base.

Estas pueden ser, por ejemplo, orbitales atómicos en torno a cada núcleo, u ondas planas. En las proximidades a los núcleos, debido a términos de la forma $1/r$, las funciones de onda oscilan mucho. Esto hace que sean necesarias más funciones de onda para describir la solución, que en realidad lejos del núcleo no van a contribuir.

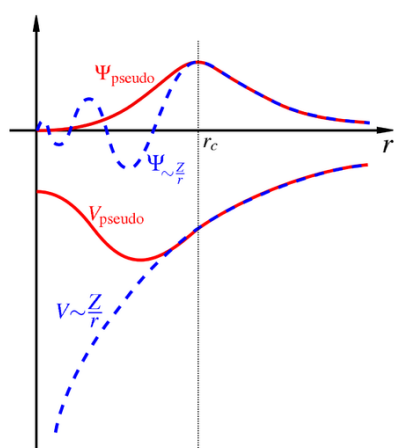


Figura 2.2 – Representación visual de la diferencia entre el potencial real (azul), y el pseudopotencial (rojo), y su efecto sobre las funciones de onda. Fuente [23]

Otra cuestión que se tiene que tener en cuenta es que los electrones próximos a los núcleos no se ven afectados por el resto de núcleos del sistema. Es decir, si hubiera una forma de “ignorar” las oscilaciones próximas a los núcleos, y que no se tuviera en cuenta a los electrones internos, se reducirían los tiempos de cálculo considerablemente.

La solución a este problema radica en el uso de *pseudopotenciales*. En vez de usar el potencial divergente, dentro de una región éste se substituye por una expresión que sea finita cuando $r \rightarrow 0$. Así, fuera de la región el potencial será el mismo, y por lo tanto la función de onda también, mientras que dentro de la región la *pseudofunción* no oscilará, tal y como se muestra en la **Figura 2.2**. Ahora bien, el sistema no es técnicamente el mismo, y por lo tanto los valores de cualquier magnitud no serán los mismos. Hay que relacionar la pseudofunción de onda con la función de onda exacta.

Una solución a este problema se conoce en inglés como *Projected augmented waves*. Fue propuesto por Blöchl [24], y unos años más tarde Kresse y Joubert [25] lo modificaron para ajustarlo

a los pseudopotenciales que se empleaban en ese momento en los códigos de DFT. Para entender el formalismo, se recomiendan las referencias [26, 27], si bien a continuación se muestran los aspectos más importantes.

En resumen, este método se basa en construir un operador $\mathcal{T}$ que permita relacionar la pseudo-función de onda $|\tilde{\Psi}\rangle$ con la real $|\Psi\rangle$: $|\Psi\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\Psi}\rangle$. En torno a cada átomo, se define la *augmented region*, una esfera de radio r_c^a centrada en el átomo a-ésimo, de forma que el operador sólo modifica la función de onda en el interior de estas regiones (pues es ahí donde los potenciales se ven modificados). El operador se puede escribir como

$$\mathcal{T} = \mathbb{1} + \sum_a \mathcal{T}_a \quad (2.39)$$

donde la suma es en el número de átomos del sistema y $\mathcal{T}_a$ es un operador que no tiene efecto fuera de la región para el átomo a-ésimo. Se denotan por $|\phi_i\rangle$ las funciones base de la función de onda real, y $|\tilde{\phi}_i\rangle$ a las funciones base para la pseudofunción. Ambas tienen que coincidir fuera de las regiones de aumento. Al hacer las cuentas, se logra obtener

$$\mathcal{T} = \mathbb{1} + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i| \quad |\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i| \tilde{\Psi}\rangle \quad (2.40)$$

donde las $|\tilde{p}_i\rangle$ son un conjunto de funciones que satisfacen que $\sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i| = \mathbb{1}$ dentro de cada región de aumento.

Añadido a esto, se toma la *frozen core approximation*, con la que se considera que las funciones de onda de los electrones que no sean de valencia se encuentran dentro de las regiones de aumento, y no participan en la interacción con el resto de átomos y electrones del sistema. Con esto ya se han resuelto los dos problemas planteados.

A partir de lo que se acaba de obtener, es posible relacionar los valores esperados, densidades electrónicas, energías, etc. con sus pseudovalores, como se puede ver en cualquiera de las referencias citadas anteriormente.

Como comentario final, hay que tener en cuenta que el conjunto de funciones base es finito en una simulación computacional, que es una aproximación a mayores. Salvo esto, el método PAW es exacto.

Software empleado y metodología

Los contenidos teóricos presentados en el capítulo anterior son la base del software empleado en los cálculos realizados en el trabajo. Además, los resultados obtenidos deben de pasar por una etapa de post procesado para poder realizar su interpretación.

En este capítulo se da un breve resumen al software empleado en el trabajo, que se basa en el fundamento teórico del capítulo anterior, al igual que otros programas empleados en el procesado de los resultados. Asimismo, se detalla más profundamente el proceso que se ha seguido.

3.1. VASP

Tal y como indican en su página web, VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) es un software dirigido a la modelización de materiales mediante cálculos de *primeros principios*¹, como la DFT, resolviendo las ecuaciones de Kohn y Sham [28].

La base de funciones de onda empleada es de ondas planas, motivada por el hecho de que el sistema se encierra en una red periódica (ya sean moléculas o sólidos). Permite también estudiar procesos de relajación iónica, es decir, obtener las posiciones de equilibrio de los iones. Para ello, hace uso de los resultados de las expresiones de las fuerzas del [Apartado 2.3](#). Otro hecho a considerar es que resuelve las ecuaciones de Kohn y Sham en el espacio recíproco.

El programa requiere de unos archivos de entrada, y devuelve archivos de salida. La información detallada se encuentra en la wiki de VASP ([29] para los archivos de entrada, y [30] para los de salida).

Los cuatro archivos de entrada son los siguientes:

- POSCAR: Contiene tanto los vectores que generan la red directa, como las posiciones de cada átomo del sistema.
- POTCAR: Contiene los pseudopotenciales para cada tipo de átomo, además de indicar qué tipo de E_{xc} se debe usar. El funcional de intercambio y correlación que se empleará en la práctica será el dado por Perdew, Burke y Ernzerhof [31].
- KPOINTS: Contiene información acerca de los puntos k en el espacio recíproco.
- INCAR: Es el archivo de entrada más importante, pues indica qué y cómo se realiza la simulación. En cada línea del archivo se especifican los valores de distintos comandos, que son los que

¹Un cálculo de *primeros principios/ab initio*, se basa únicamente en expresiones establecidas. Es decir, la expresión que se pretende resolver no contiene, por ejemplo, parámetros empíricos.

especifican cómo se realizan los cálculos. Algunos de los más importantes, son los siguientes:

- Para indicar el número de iteraciones máximas en la relajación electrónica e iónica son NELM y NSW respectivamente. EDIFF y EIFFG indican el criterio para terminar la relajación electrónica e iónica respectivamente.
- NUPDOWN fija la diferencia entre el número de electrones de espín up y down.
- ENCUT fija la energía máxima de las ondas planas empleadas.
- IBRION da cuenta de qué se tiene que hacer con la estructura cristalina. Por ejemplo, si es igual a 0 ésta no se ve modificada en el transcurso del cálculo, pero si es igual a 2 se hace la relajación iónica.
- ISYM indica si se usan o no las simetrías, y cómo se usan éstas.
- ISPIN sirve para realizar cálculos con polarización de espín (igual a 2) o no (igual a 1). Todos los cálculos de este trabajo se hacen con polarización de espín.

En cuando a los archivos de salida, éstos son varios. Los archivos que más se van a usar durante el trabajo son

- CONTCAR: Es como el archivo POSCAR, pero con las posiciones finales de los átomos.
- OUTCAR: Es el archivo principal de salida. En él se recoge información sobre cada iteración electrónica, y también sobre algunas de las magnitudes del cálculo: Fuerzas sobre los átomos y tensores de esfuerzo, o la energía del sistema.

También se usarán para el post procesado, otros archivos, como son el CHG y CHGCAR (que se escriben dando el valor .True. a LCHARG en INCAR).

3.2. Sobre el post procesado de los resultados

Algunas de las magnitudes que dan los archivos de salida de VASP no son correctas, debido a que la forma en las que los ha calculado no es la más exacta. Esto es el caso de las cargas y momentos locales, sobre cada átomo. Para obtenerlas correctamente, será necesario emplear otras técnicas distintas al finalizar los cálculos. Otro punto a tener en cuenta es que se necesita una herramienta de visualización de los resultados, que pueda representar diferentes archivos relativos a los cálculos realizados por VASP.

Para ambos problemas, se deben de usar otros programas y códigos, que se detallan a continuación.

3.2.1. Método de Bader

Cuando se tiene únicamente un átomo en el sistema, es evidente que toda la carga se corresponde a dicho átomo. Ahora bien, cuando se añade otro átomo, no es posible delimitar fácilmente qué contenido de la distribución de carga se corresponde a cada uno de los átomos.

La pregunta es sencilla: ¿Cómo se puede dividir el espacio, para saber qué parte del espacio se corresponde con la carga asociada a cada átomo? Una de las formas de hacer esto fue propuesta por Richard Bader [32], consiste en delimitar estas regiones como los puntos del espacio donde $\nabla\rho(\mathbf{r}) = 0$. Las regiones que se delimitan se llaman *regiones de Bader*. El algoritmo computacional que lleva a cabo esta división fue desarrollado por el grupo de Henkelman [33, 34, 35], y forma parte del post procesado de los cálculos.

En este trabajo, se empleará este método de división del espacio para delimitar la información acerca de la transferencia de carga, como la contribución al momento magnético de cada átomo, tal

3.3. METODOLOGÍA

y como se detallará en el siguiente capítulo.

Usando VASP es posible obtener información acerca de la carga y momentos en torno a cada átomo. Ahora bien, la región que considera en torno a cada átomo son esferas, que no pueden rellenar todo el espacio. Esto quiere decir que si se suman las magnitudes en cada esfera, no se corresponderá con el valor total. Es por esto que se emplea el método de Bader como herramienta de post procesado.

3.2.2. VESTA

Para visualizar los resultados obtenidos se usa la aplicación VESTA [36]. Entre otras características, permite representar visualmente diferentes archivos del software VASP, como son los archivos CONTCAR/POSCAR, para así estudiar la disposición de los sistemas. También sirve para representar los archivos CHGCAR y mostrar distribuciones de carga o espín.

3.3. Metodología

El objetivo principal del trabajo consiste en estudiar propiedades de tres metaloporfirinas, cada una con un metal de transición distinto: hierro, cobalto y níquel. Para ello el trabajo se ha dividido en varias etapas, que se desarrollan en esta sección.

3.3.1. Estudio de metaloporfirinas

Se trata de la parte principal del trabajo: estudiar y caracterizar las moléculas con hierro, cobalto y níquel.

3.3.1.1. Primeros cálculos y barrido de espín

Para una familiarización con el software, se realizan los primeros cálculos. Para ello, se construye el archivo POSCAR con la porfina, y se substituyen los hidrógenos centrales por hierro, cobalto o níquel.

En el archivo INCAR, los valores de las entradas mencionadas en se toma, aparte de ISPIN = 2, se introducen, entre otros, los siguientes comandos,

$$\begin{aligned} \text{EDIFF} &= 1 \cdot 10^{-6} & \text{EDIFFG} &= -0.005 & \text{NELM} &= 40 & \text{NSW} &= 200 \\ \text{ISYM} &= -1 \text{ (no usa ninguna simetría)} \end{aligned}$$

Para los siguientes apartados, es necesario anotar dos valores dados por el archivo OUTCAR: El valor de Energy without entropy (la energía total, suma de la de los iones y electrones de valencia en cada celda unidad), y el valor total de la magnetización, que está relacionado con el número de electrones orientados con espín up con respecto a los de espín down.

3.3.1.2. Barrido de espín

Supóngase que se tiene un algoritmo que trata de encontrar el mínimo de una función. El mínimo alcanzado no tiene por qué ser el mínimo absoluto de la función, puede ser un mínimo local. En los cálculos realizados ocurre lo mismo: Es posible que con otros valores de magnetización, diferentes a los obtenidos en los primeros cálculos, la energía del sistema sea menor.

Es por esto que se realizan nuevos cálculos para cada molécula. En el archivo INCAR, se añade el comando NUPDOWN, cuyos valores posibles para cada metal de transición son

$$\text{Fe} \longrightarrow 0,2,4 \quad \text{Co} \longrightarrow 1,3,5 \quad \text{Ni} \longrightarrow 0,2,4$$

Tal y como se ha indicado anteriormente, la magnetización total de la molécula se debe al número de electrones con espín up con respecto a los de espín down, de ahí que la primera quede fijada al fijar el valor de NUPDOWN.

3.3.1.3. Distancias promedio entre átomos

En la molécula hay 4 tipos de átomos: El metal, nitrógeno, carbono e hidrógeno. Cada átomo tiene distintos vecinos, a los cuales les separan unas ciertas distancias, que son similares entre mismas parejas de especies atómicas. Es de esperar que haya diferencia en las distancias dependiendo del estado de la molécula.

Para estudiar esto, se va a obtener la distancia promedio, a partir de las coordenadas atómicas en los archivos CONTCAR, entre las siguientes parejas de átomos: Metal-Nitrógeno, Nitrógeno-Carbono, Carbono-Hidrógeno, los cuales se indican en la **Figura 3.1**. Dado el elevado número de átomos en la red, y que habrá que hacerlo en 9 estados diferentes, lo más recomendable será realizar un código de programación, que haga lo siguiente:

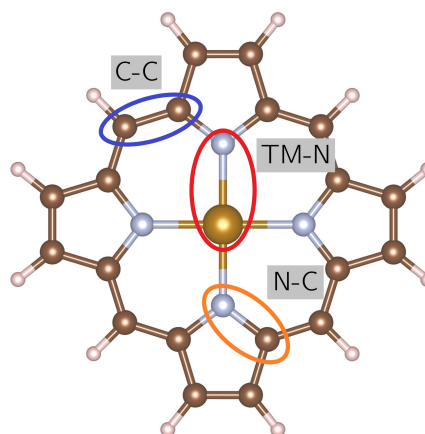


Figura 3.1 – Visualización de las distancias a calcular

- Metal-Nitrógeno: Calcular la distancia del metal a cada nitrógeno y hacer el promedio.
- Nitrógeno-Carbono: Para cada nitrógeno, calcular la distancia a los dos carbonos más próximos y promediar. Promediar el valor para cada nitrógeno.
- Carbono-Carbono: Para cada carbono, obtener la distancia a los dos carbonos más próximos, y promediar. Promediar el valor obtenido para cada átomo.

3.3.1.4. Momento magnético e intercambio de carga

Un átomo tiene un número Z de electrones. Ahora bien, cuando este átomo se encuentra en una molécula, o un sólido, intercambia carga con el resto de átomos, así que el número de electrones en cada átomo cambia. Añadido a esto, los electrones pueden tener orientación de espín up o down, cuyas densidades son $\rho_+(\mathbf{r})$ y $\rho_-(\mathbf{r})$ respectivamente. Es posible que la diferencia entre las densidades sea apreciable en diferentes regiones del espacio, haciendo que el espín electrónico sea no nulo en dicha región, y que por lo tanto surja un momento magnético en dicha región. Hay que estudiar estos dos efectos, el intercambio de la carga y el momento magnético, para poder caracterizar los diferentes estados.

Este estudio forma parte del post procesado de las simulaciones. Previo a ello es necesario realizar otras simulaciones en cada estado, para obtener las densidades de carga y que se pueda aplicar el método de Bader. Para ello, tomando como referencia los cálculos anteriores, se modifica el archivo INCAR, añadiendo las entradas

```
LCHARG = .TRUE.      LAECHG = .TRUE.
```

que permiten crear los archivos correspondientes a todos los electrones del átomo, tanto los de valencia como los que se encuentran dentro de la región de aumento (el método de Bader requiere tener en cuenta todos los electrones). Además, hay que eliminar lo correspondiente a la relajación iónica (EDIFFG, NSW e ISIF), y tomar IBRION = -1, dado que la estructura ya está relajada.

Uno de los archivos que se obtiene es CHGCAR. Tiene dos partes: la correspondiente a la densidad

3.3. METODOLOGÍA

de carga, $\rho_+(\mathbf{r}) + \rho_-(\mathbf{r})$, y la correspondiente a la densidad de espín, $\rho_+(\mathbf{r}) - \rho_-(\mathbf{r})$. Hay que separar estas dos partes y aplicar el método de Bader a cada una de ellas. Con la primera se obtiene la carga que hay en cada átomo, y con la segunda el momento magnético de cada átomo. La transferencia de carga se obtiene restando al valor anterior el número atómico de dicho átomo.

Como complemento a este estudio, es interesante también visualizar cómo se distribuye por el espacio la distribución de carga. Así se pueden visualizar los orbitales que se ocupan o que se encuentran vacíos. También se puede representar la densidad de espín, y mostrar qué átomos contribuyen al momento magnético total. Todo esto se realiza visualizando los archivos anteriores con el programa VESTA.

3.3.1.5. Estudio con GGA+U

Hierro, cobalto y níquel presentan electrones de valencia en el orbital $3d$, donde las interacciones electrónicas juegan un papel fundamental. Como se ha indicado en el [Capítulo 2](#), la aproximación de intercambio y correlación de la GGA tiende a subestimar dichas interacciones en sistemas con orbitales d parcialmente ocupados. En muchos casos, la incorporación de un potencial efectivo de Hubbard mediante la metodología GGA+U permite describir con mayor realismo la física de correlación local. Aún así, esta mejora no es universal y su conveniencia depende tanto del sistema específico como de la disponibilidad de datos experimentales con los que contrastar los resultados. En este trabajo no se dispone de dichos datos experimentales, así que se realizarán los cálculos tanto con GGA como con GGA+U, para ofrecer una visión comparativa más completa acerca de las propiedades estudiadas. Se repiten los apartados [3.3.1.1](#), [3.3.1.2](#) y [3.3.1.4](#) usando un término de intercambio y correlación del tipo GGA+U.

El funcional empleado es el de Dudarev et al. [37]. Requiere de los valores de dos parámetros, U , que da cuenta de la intensidad de la interacción coulombiana, y J , que da cuenta de la interacción de intercambio. Cada especie atómica tiene que tener un valor en concreto. El funcional empleado, depende en realidad de $U - J$, no de cada variable por separado, así que basta con dar este valor.

Para realizar los cálculos con GGA+U, se añaden las siguientes entradas en el archivo INCAR²:

```
LDAU          = .TRUE.
LDAUTYPE       = 2
LDAUL          = 2 -1 -1 -1
LDAUU          = 2.5 0.0 0.0 0.0
LDAUJ          = 0.00 0.0 0.00 0.00
```

LDAU sirve para indicar que se usa el cálculo con GGA+U, LDAUTYPE indica qué expresión de GGA+U se emplea y LDAUL da el valor del número cuántico l de los orbitales a los que hay que añadir la corrección (Si es igual a -1 , quiere decir que no se aplica a los orbitales en torno a ese tipo de átomos). Con LDAUU y LDAUJ, se dan los valores a U y J , si bien en este caso se usa el primero para dar el de $U - J$, debido a que es lo que importa con el funcional empleado (es por ello que todos los números en el segundo son iguales a 0). Para el hierro y cobalto, $U - J = 2,5$ eV, mientras que en el níquel es igual a 3 eV.

3.3.1.6. Orientación del momento magnético

Los estados estudiados hasta el momento tienen un cierto valor de momento magnético, pero todavía se desconoce la dirección en la que se orienta. En los cálculos realizados hasta este punto,

²Cuando aparecen más de un número en cada comando, cada uno de ellos se refiere a un tipo de átomos distinto (metal, nitrógeno, carbono e hidrógeno).

el momento angular y el de espín se encuentran alineados, y tampoco se ha tenido en cuenta el término espín-órbita en el hamiltoniano del sistema. Teniéndolo en cuenta, ambos momentos quedarían desacoplados. El objetivo ahora es el obtener la dirección en la que el eje de cuantización del espín hace más estable a la molécula. Se va a realizar únicamente para los estados fundamentales obtenidos con los cálculos con GGA+U. Este estudio se realiza en dos pasos, que se indican a continuación.

1. Lo primero de todo es repetir los cálculos ya realizados, pero con una mayor precisión. Para ello, se modifican los valores de EDIFF y EDIFFG, dando unas condiciones de convergencia más estrictas

$$\text{EDIFF} = 1 \cdot 10^{-7} \quad \text{EDIFFG} = -0.001$$

Este paso es necesario porque el cálculo de la orientación no va a modificar la estructura iónica del sistema, así que es necesario que la estructura se encuentre lo más relajada posible, lo que se obtiene restringiendo más las condiciones de convergencia.

2. A continuación se hace el cálculo de la orientación del eje de cuantización. Se utiliza como POSCAR el CONTCAR del anterior paso. Partiendo del INCAR del paso anterior, hay que modificar una serie de términos. Principalmente, se elimina lo relativo a la relajación iónica (EDIFFG, NSW e ISIF) y se aumenta el número de pasos iónicos (NELM=250).

Relativo al momento magnético, hay que eliminar ISPIN, y añadir la entrada LSORBIT = .TRUE., con la que se indica que se tiene que tener en cuenta el término espín-órbita, aparte de indicar también la no colinealidad buscada. Se escriben también SAXIS y MAGNOM. Para el primero hay que dar tres números, que se corresponden con las componentes x, y, z de la dirección en la que se orienta el espín. El segundo consiste en tres números por átomo, que indican la dirección y magnitud del momento magnético iniciales, con respecto a la dirección del espín global (dada por SAXIS). Se va a tomar el espín del metal en la dirección del de la molécula, y el resto igual a 0.

En los tres tipos de metaloporfirinas se realizan las simulaciones para tres posibles orientaciones del eje del espín, que se visualizan en la **Figura 3.2**: El eje z (perpendicular a la molécula, **Figura 3.2a**), eje x (en la dirección del metal a un átomo de nitrógeno, **Figura 3.2b**), y el eje 45° (a 45 grados del eje x, en el plano de la molécula, **Figura 3.2c**).

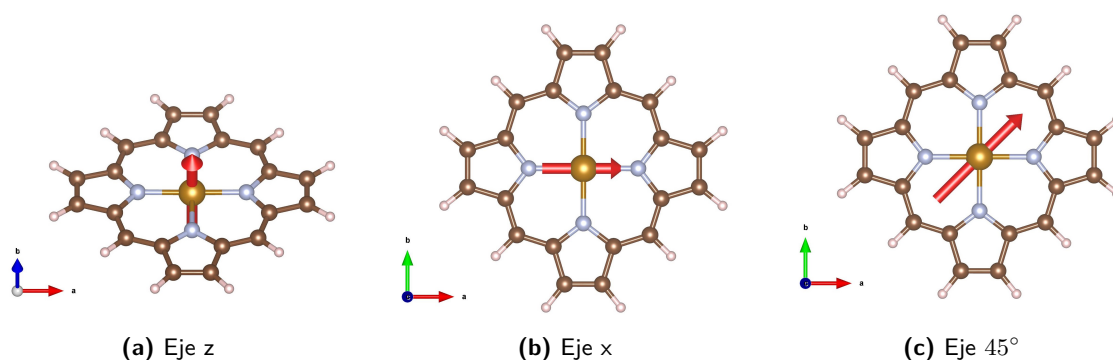


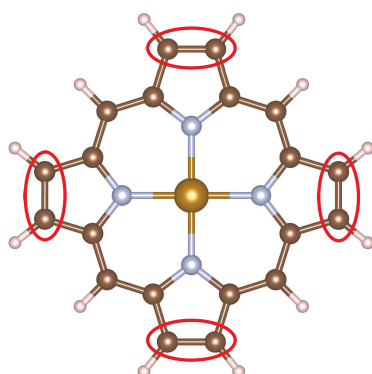
Figura 3.2 – Visualización de las tres direcciones para el momento magnético

3.3.2. Perspectiva a futuro: Ensamblaje de metaloporfirinas

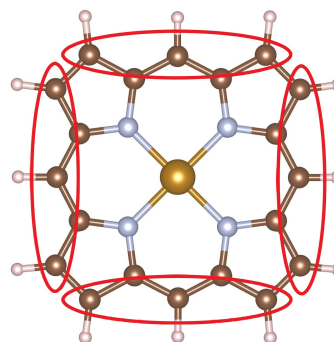
Como una primera aproximación al proceso de ensamblaje de metaloporfirinas, se realizan simulaciones con redes bidimensionales. Para ello, hay que realizar la unión entre diferentes moléculas, lo que se puede realizar de dos formas distintas, tal y como se muestra en la **Figura 3.3**. El primer mé-

3.3. METODOLOGÍA

todo, [Figura 3.3a](#), ensambla las moléculas por sus vértices, mientras que en el segundo, [Figura 3.3b](#), lo hace por las aristas.



(a) Método 1 de ensamblaje



(b) Método 2 de ensamblaje

Figura 3.3 – Métodos de ensamblaje de las metaloporfirinas. Los átomos de hidrógeno (en blanco) enlazados a los átomos de carbono dentro de los círculos rojos se deben de eliminar

Dado que lo que se va a estudiar es un material bidimensional, hay que modificar el archivo KPOINTS, pues el número de puntos k será distinto de uno. Hay una fila que indica el número de puntos K . En el caso de una molécula se escribe 1 1 1, que quiere decir que se trabaja con $1 \times 1 \times 1 = 1$ punto k en el espacio recíproco, dado que lo que se busca es una celda de gran tamaño, para que la molécula no interaccione con sus celdas vecinas. Ahora se cambia a 6 6 1, que serán 36 puntos k . Esta decisión se toma tras analizar la convergencia de los cálculos para diferentes cantidades de puntos k . Otro cambio que se tiene que hacer es el archivo que ejecuta la simulación. En vez de vasp_gam, usar vasp_std. El análisis que se realiza es el mismo que lo explicado en los [Apartados 3.3.1.1 y 3.3.1.2](#).

Resultados

4.1. Estudio de las moléculas de metaloporfirinas

Si bien ya se han mostrado en el [Apartado 3.3](#) para explicar algún procedimiento, en la [Figura 4.1](#) se muestran las tres metaloporfirinas, tal y como aparecen en el software VESTA. Los átomos de hidrógeno son de color beige, los de carbono son los marrones cobrizo, y los grises azulados son los átomos de nitrógeno. El átomo central es el metal de transición.

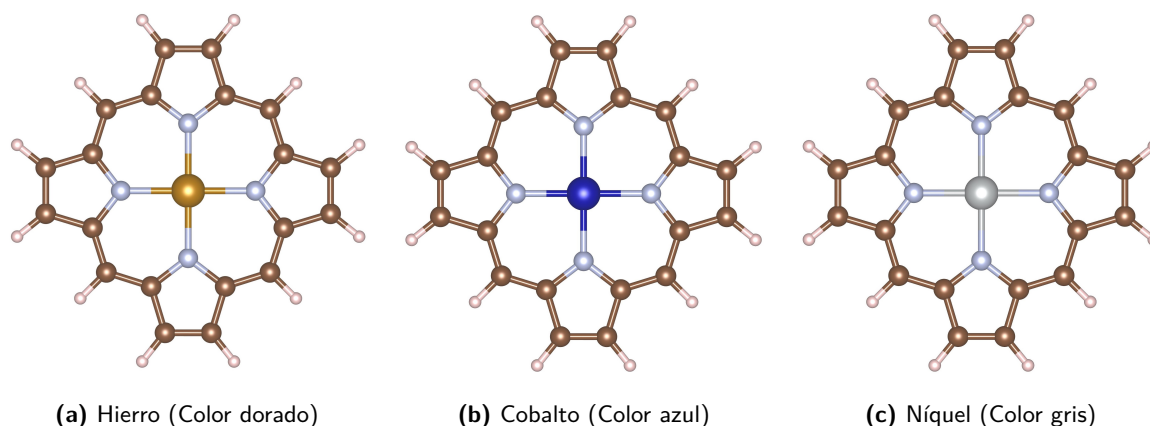


Figura 4.1 – Visualización de los tres tipos de metaloporfirinas, en el software VESTA

En cuanto a los resultados, lo obtenido con el E_{xc} de GGA y GGA+U se mostrarán a la vez, haciendo el análisis detallado para los datos del GGA+U, y finalmente comparando las diferencias con el caso de GGA. Para facilitar la visualización en las gráficas, en lo relativo a los diferentes estados que se calculan en cada molécula, éstos se agruparán en 3 grupos: bajo, medio y alto espín. En la [Tabla 4.1](#) se indica el momento magnético en cada caso. En las diferentes gráficas que aparecerán a lo largo del capítulo, lo relativo a los mismos estados de espín se representará del mismo color, y se unirá con segmentos discontinuos, para ayudar con la visualización de los resultados.

4.1.1. Barrido de espín

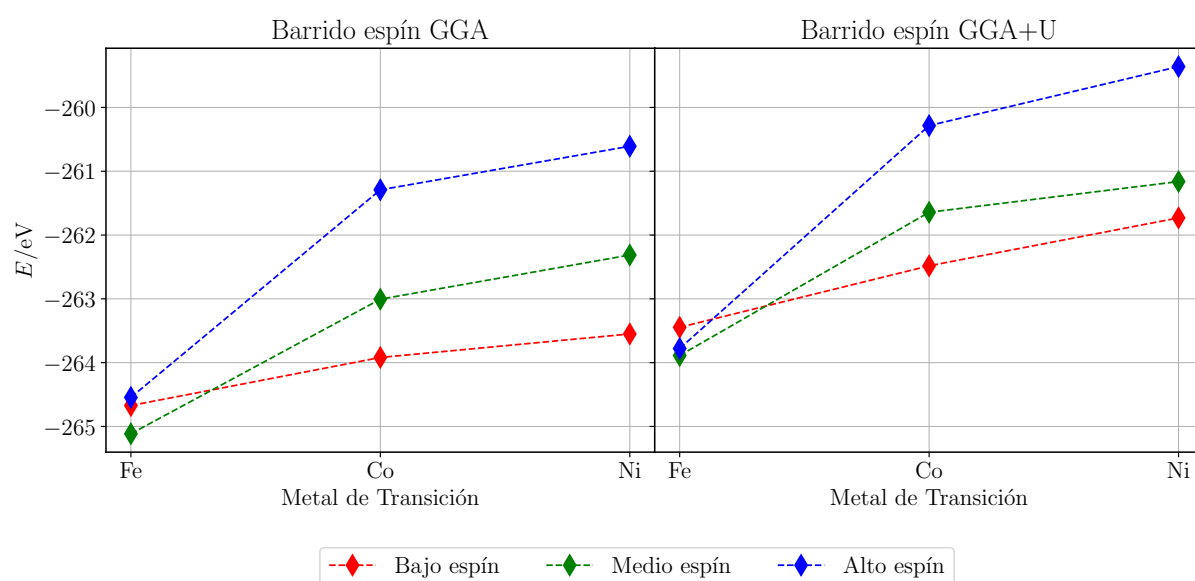
Para comparar estados dentro de una misma molécula, y determinar cuál es el estado fundamental, se toma el valor de Energy without entropy del archivo OUTCAR, tal y como se explicó en el [Apartado 3.3.1.1](#). Se recuerda que este valor es la energía total del sistema contenido en una

Metal	μ/μ_B		
	Fe	Co	Ni
Bajo espín	0	1	0
Medio espín	2	3	2
Alto espín	4	5	4

Tabla 4.1 – Clasificación de los momentos magnéticos para cada metal

celda unidad. El estado fundamental será el estado con menor valor en la energía. Estos valores se representan en la [Figura 4.2](#).

Se observa, tanto en el caso de GGA y GGA+U, que los estados fundamentales serán el de bajo espín para la molécula con cobalto y níquel, y el de medio espín para el hierro. La diferencia entre ambos casos aparece en la ordenación de los estados excitados de la molécula de hierro: Usando GGA, el de bajo espín es el primer estado excitado, y el de alto espín es el de segundo estado excitado, mientras que con GGA+U intercambian los papeles.

**Figura 4.2** – Visualización de la energía almacenada en cada celda unidad para los diferentes estados de cada molécula, tanto al emplear el E_{xc} de GGA como el de GGA+U

Se puede observar también que en la molécula de hierro los tres estados están más próximos en energía que en las otras dos moléculas: La distancia entre el estado fundamental y el segundo estado excitado es menor que la que hay en las otras dos moléculas entre el fundamental y el primer excitado. Con esto se aprecia cómo será más fácil la transición a estados excitados en la molécula del hierro.

Otra diferencia reseñable entre los resultados de GGA y GGA+U es que, al comparar los estados dentro de una misma molécula, los estados con GGA+U son de mayor energía, y además se encuentran más próximos. Esto es de esperar teniendo en cuenta que modifican la repulsión para ciertos electrones. La diferencia sustancial aparece en los estados fundamentales de la Metaloporfirina con hierro, pues se puede apreciar cómo el primer y segundo estados excitados son diferentes:

4.1.2. Distancia entre átomos

Continuando con las distancias ente átomos, éstas se muestran en la **Figura 4.3**. Lo primero que se observa es que en los estados fundamentales de las 3 moléculas, se tienen: las menores distancias entre el metal y los nitrógenos, entre carbonos y la mayor entre nitrógeno y carbono. Otra observación a destacar es que donde más cambia la distancia es en el enlace TM-N (en torno a $0,08\text{\AA}$; en los otros dos enlaces es en torno a $0,01\text{\AA}$).

En las distancias entre el Metal central y los átomos de nitrógeno (TM-N), se puede apreciar cómo las distancias para el cobalto y níquel son mucho mayores que las de los estados fundamentales. En el caso del hierro, ésta es similar para el estado fundamental (medio espín) y el estado excitado de bajo espín. La similitud entre las distancias de estos dos estados también se aprecia en las otras dos distancias. Esto se observa tanto para GGA, donde el bajo espín es el primer estado excitado, como para GGA+U, donde es el segundo estado excitado. De hecho, en el caso de GGA+U las distancias son mucho más similares. Por lo tanto, para diferenciar entre estados es importante la disposición de la densidad electrónica, dado que la posición de los núcleos es la misma.

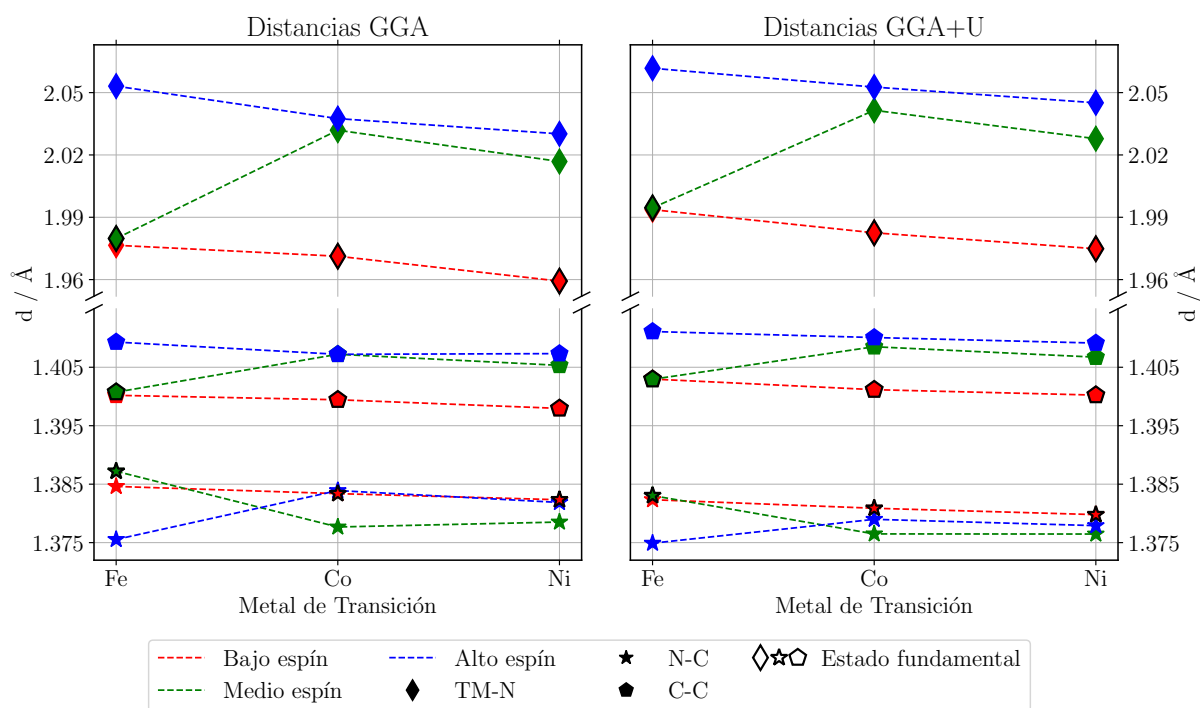


Figura 4.3 – Distancias entre átomos empleando el E_{xc} GGA y GGA+U

En cuanto a las distancias C-C y N-C, lo primero que se aprecia es que los cambios son menores que en las distancias TM-N (como mucho de $0,01\text{\AA}$), si bien el cambio relativo de los estados excitados con respecto al fundamental es mucho menor: Para la TM-N es del orden de 10^{-1} , y en las otras dos, del orden de 10^{-2} . Esto quiere decir que la diferencia principal entre estados se debe al aumento de distancia entre los átomos de nitrógeno y el Metal central, mientras que el resto de los átomos se adaptan ligeramente a las nuevas posiciones de los átomos de nitrógeno. Se observa asimismo un comportamiento análogo en cómo cambian las distancias al pasar a estados excitados entre las distancias C-C y TM-C.

En las moléculas de cobalto y níquel, las distancias TM-N y C-C son claramente mayores en los estados excitados. En el caso de la distancia N-C, el comportamiento es diferente: disminuye en el 1º estado excitado, pero vuelve a aumentar en el segundo. Esto último también se observa en la molécula de hierro.

Comparando ahora las dos gráficas, la principal diferencia está en que las distancias TM-N son mayores con GGA+U. Las distancias entre carbonos (C-C) son ligeramente más grandes usando GGA+U. En cuanto a la distancia N-C se puede ver cómo es menor con GGA+U.

En resumen, se observa un comportamiento similar en las moléculas con cobalto y níquel, mientras que para la de hierro éste es diferente. En este caso, las distancias son similares entre el estado fundamental y el primero excitado, si bien las energías son diferentes. El origen de esta diferencia tiene que venir de otra causa. Añadido a esto, usar un E_{xc} de tipo GGA+U aumenta la distancia entre el Metal y los átomos de nitrógeno, al igual que entre átomos de Carbono, y disminuye entre los átomos de Carbono y nitrógeno.

4.1.3. Intercambio de carga y momento magnético

A partir del método de Bader, es posible obtener la carga intercambiada por cada átomo (cuando se aplica sobre $\rho_+(\mathbf{r}) + \rho_-(\mathbf{r})$) o el momento magnético intercambiado en cada átomo (al aplicar el algoritmo sobre $\rho_+(\mathbf{r}) - \rho_-(\mathbf{r})$). Para representar lo obtenido, en el caso en el que haya más de un átomo del mismo tipo, lo que ocurre en el caso de las cargas, se hace un promedio en los valores en cada átomo. El resultado final se muestra en la [Figura 4.4](#). En las gráficas superiores, se compara el momento magnético del átomo metálico con el de la molécula, y en las gráficas inferiores, se representa la carga intercambiada por cada tipo de átomo.

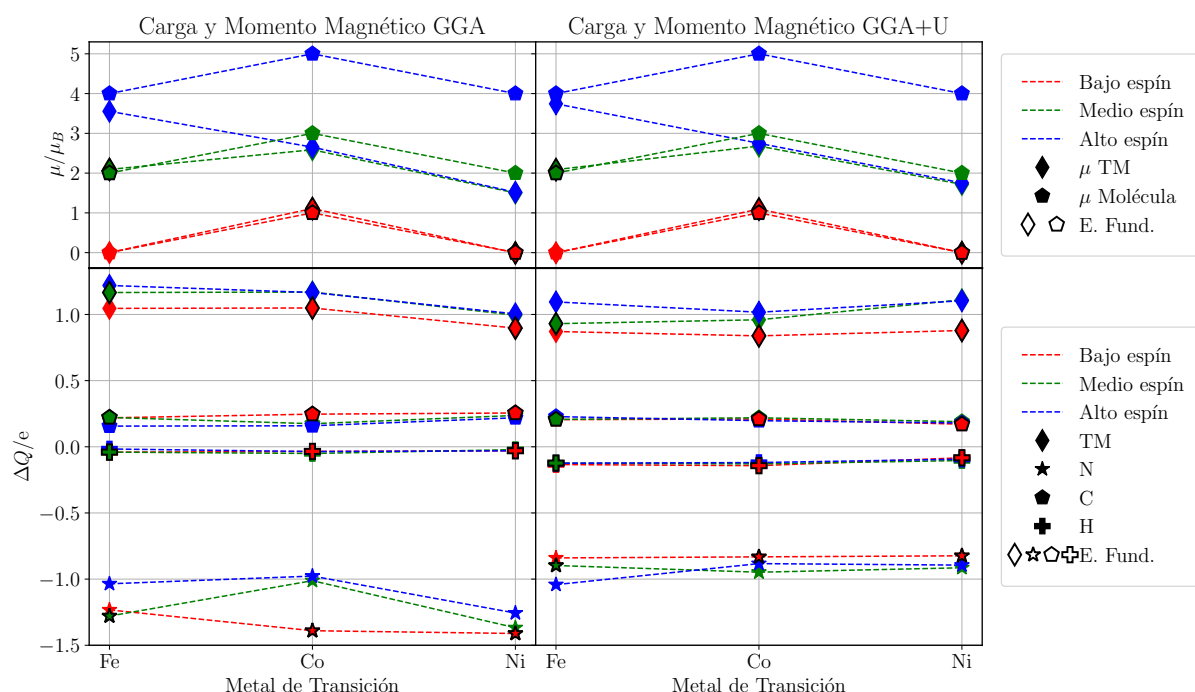


Figura 4.4 – Momentos magnéticos (superior) y cargas intercambiadas (inferior) empleando el E_{xc} de GGA y GGA+U

Si el momento magnético del metal es mayor que el de la molécula, entonces el primero se encuentra orientado en el sentido contrario que el del resto de átomos de la molécula. Esto es lo que ocurre en el estado fundamental de la molécula con cobalto y hierro. En el del níquel, y en primer estado excitado de la de hierro (bajo espín), los dos valores son iguales, ambos a 0. Esto quiere decir que el momento magnético cero de la molécula se debe a que ni el metal ni el resto de átomos presenta un momento magnético.

En los estados de medio espín de las moléculas de cobalto y níquel (primer estado excitado),

se aprecia una diferencia mayor entre el momento magnético de la molécula y del metal mayor que en el estado fundamental: aumenta la contribución al momento magnético del resto de átomos. Lo sorprendente aparece en los estados de alto espín en dichas moléculas: El momento magnético del metal es el mismo, y quienes ganan momento magnético al pasar del primer estado excitado al segundo son el resto de átomos de la red. Este fenómeno no se observa en el de alto espín del hierro, donde el momento del metal es poco menor al de la molécula. Se vuelven a apreciar diferencias entre la molécula con hierro y las otras dos.

Si ahora se comparan los resultados con GGA y GGA+U, lo que se observa es que el momento magnético en los estados de alto espín de los 3 casos, y los de medio espín de las moléculas de cobalto y níquel, es que en el caso de GGA+U es mayor, lo que significa que la densidad de espín es mayor en torno al átomo metálico.

En cuanto a la carga intercambiada, si $\Delta Q > 0$, el átomo pierde electrones, y si $\Delta Q < 0$ gana electrones. Lo primero ocurre en los átomos de carbono y del metal, y lo segundo en los de hidrógeno y nitrógeno. Se puede observar también cómo en los tres estados de cada molécula, la carga intercambiada por los átomos de hidrógeno y carbono es la misma, apareciendo las diferencias en la intercambiada por el metal y los átomos de nitrógeno. Al exigir diferentes momentos magnéticos a cada estado, la redistribución local de la carga será diferente, provocando estas diferencias en la transferencia de carga.

En el caso de la carga cedida por el metal, ésta aumenta con momento magnético de la molécula. Destaca también que en la molécula de níquel la carga intercambiada en los dos estados excitados es la misma, al contrario que en las otras dos moléculas.

En los átomos de nitrógeno se observa un comportamiento distinto. Recibe menos electrones en el estado de bajo espín de las tres moléculas. En la de hierro, recibe una mayor carga electrónica cuanto mayor es el momento magnético de la molécula, cosa que no ocurre en las otras dos moléculas: en ellas el orden del alto y medio espín se cambia. En cualquier caso, se aprecia cómo la molécula de hierro presenta un comportamiento distinto. Destaca también que la diferencia entre la carga intercambiada en la molécula de hierro entre los estados donde más y menos se intercambia es mayor que en las otras dos moléculas.

Al comparar con el caso del GGA, se observa cómo la carga intercambiada en el metal es mayor (salvo en el estado fundamental de la molécula de níquel). En cuanto a la carga electrónica recibida por los átomos de nitrógeno, ésta es menor con GGA+U, y están en un menor rango de valores. Añadido a esto, se intercambian completamente en qué estados se intercambia más o menor carga. Por ejemplo, en valor absoluto, los estados de espín donde menos carga se intercambia, son los de bajo espín en GGA+U, y de alto espín en GGA. Esto se debe a que en el caso de GGA en los átomos de carbono la carga intercambiada es diferente en cada estado.

4.1.4. Visualización de la transferencia de carga y momento magnético

Se acaba de analizar cómo es el intercambio de carga en los distintos átomos. Añadido a lo que se ha realizado se puede hacer un estudio visual, para ver cómo cambia la ocupación de los orbitales en los distintos átomos, visualizando la densidad de carga electrónica en VESTA. Se estudia principalmente cómo es la transferencia de carga en torno al átomo central. Para ello, se ha dividido el sistema en dos partes: el metal y el resto de la molécula. Se han realizado simulaciones para cada sistema, y obtenido la densidad de carga en cada caso. Lo que se representa en el programa VESTA es la diferencia en la densidad de carga entre la molécula entera y las dos divisiones:

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\text{Molécula}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{Metal}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{Resto}}(\mathbf{r}) \quad (4.1)$$

Lo que se representa se conoce como *isosuperficies*, y no es más que la superficie que encierra

una cantidad de carga $\Delta\rho(\mathbf{r})$. Comparando distintas isosuperficies, se puede averiguar qué enlaces son más fuertes, y se puede intuir qué orbitales son los que se involucran en el proceso, con respecto a los conjuntos de referencia.

Los resultados para los estados de cada molécula se muestran en las Figuras 4.5 a 4.7 (hierro, cobalto y níquel respectivamente). La isosuperficie de la columna izquierda es la mayor, la de la columna central la intermedia, y la de la derecha la menor. Es decir, si se logran distinguir la forma de orbitales en la columna de la derecha, pero sólo uno en la de la izquierda, este último será el que sea más importante. De color amarillo se indican las regiones que han ganado electrones, y de azul las regiones que los pierden.

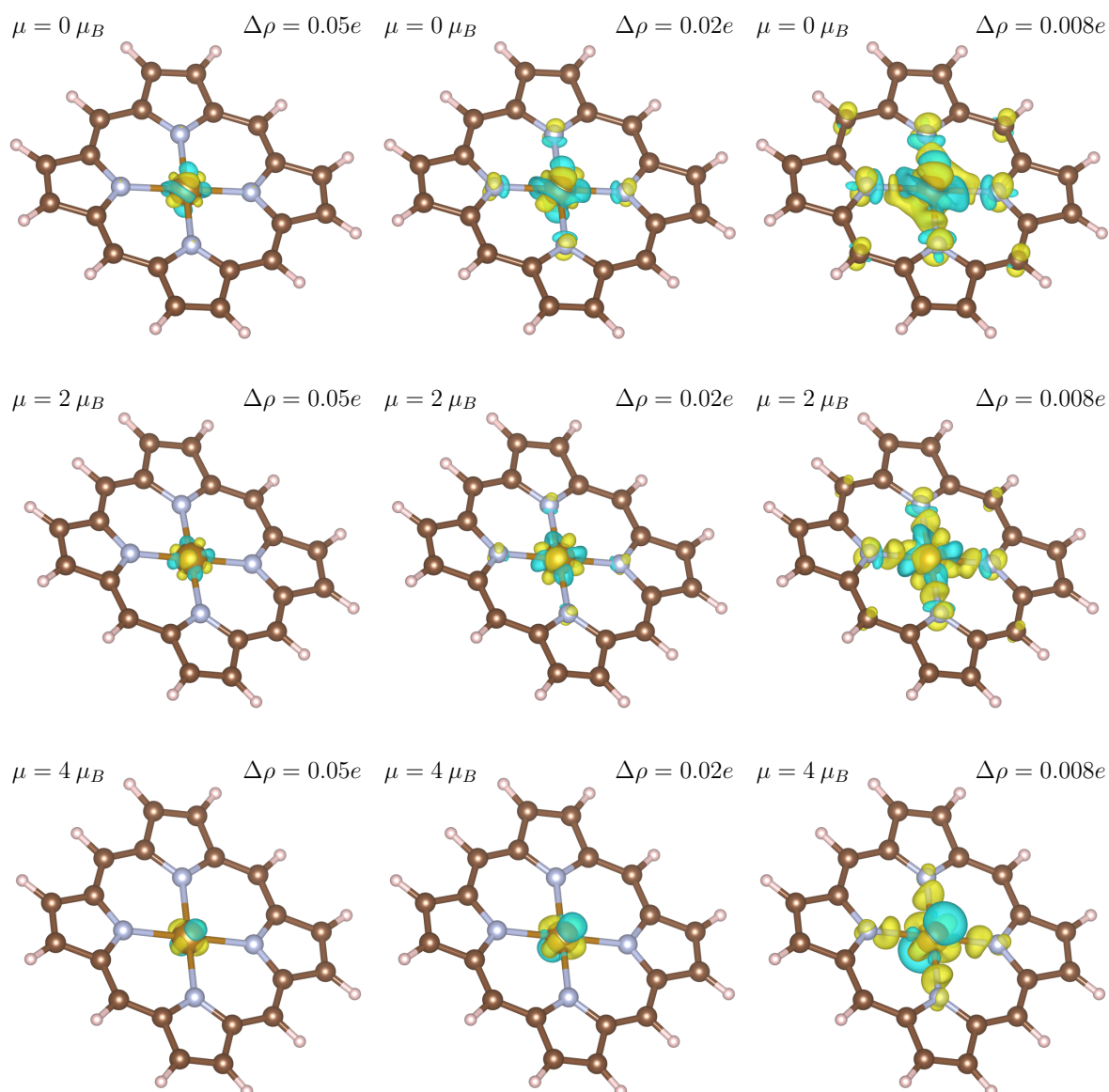


Figura 4.5 – Visualización de la ocupación de los orbitales en la molécula con hierro

Como característica general a todos los estados, en las representaciones de la menor isosuperficie se observa cómo entre los átomos de Nitrógeno y el del metal hay una región de color amarillo. Esto hace ver que desaparece la carga entre átomos, y que no comparten entre ellos electrones. Asimismo, en los átomos de nitrógeno también se observa cómo se ocupan los orbitales p_z , mientras que se

desocupa el p_x ó p_y , dependiendo del átomo.

Otra característica que concierne a múltiples estados es la ausencia de simetrías. En la tercera columna, es de esperar que la densidad de carga sea similar en la zona en torno a los ejes entre un nitrógeno y el metal, pero esto no es el caso. Esto no ocurre en el estado de alto espín en la molécula de hierro, medio espín de la de cobalto, y bajo espín de la de cobalto y níquel, donde la simetría es apreciable y destacable.

Comenzando con la molécula de hierro (Figura 4.5), en el estado de bajo espín se aprecia cómo se ocupan los orbitales d_{z^2} y d_{xy} en el átomo del metal. En el de medio espín, el orbital d_{xy} se ocupa, mientras que el $d_{x^2-y^2}$ se encuentra vacío. En el caso del alto espín, se aprecia como el orbital d_{xy} se ocupa, y con menor importancia, el d_{xz} . Se observa también la forma del orbital d_{z^2} , que en este caso se desocupa.

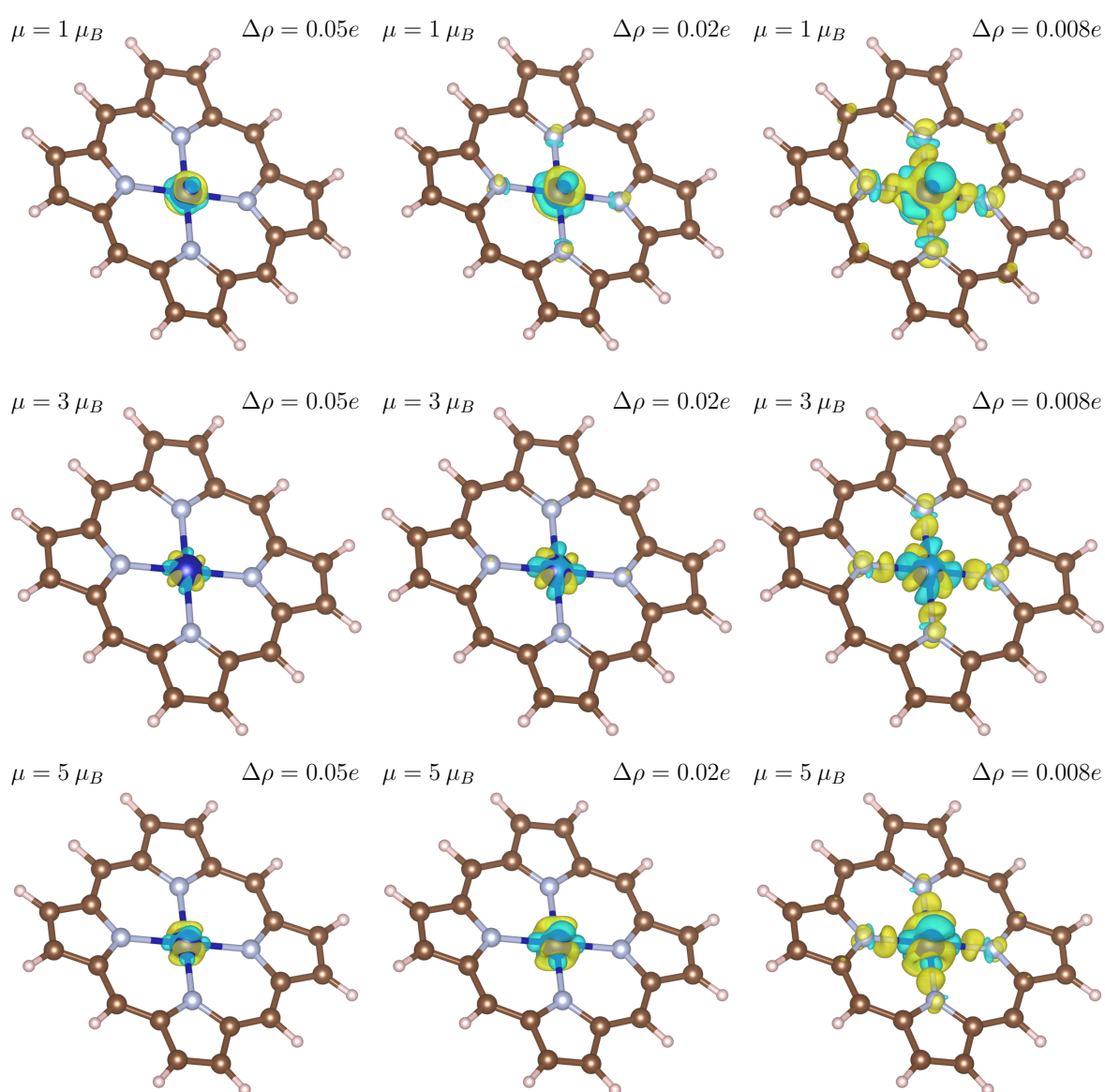


Figura 4.6 – Visualización de la ocupación de los orbitales en la molécula con cobalto

En cuanto a la molécula con cobalto (Figura 4.6), se puede apreciar cómo tanto en los tres

estados los orbitales desocupados son el $d_{x^2-y^2}$ y el d_{z^2} (en el de medio espín no se observa tanto como en los otros dos estados). En el caso del bajo espín, de color amarillo aparece una forma similar a los orbitales d_{yz} y d_{xz} . En cuanto al estado de medio espín, el orbital ocupado es el d_{xy} .

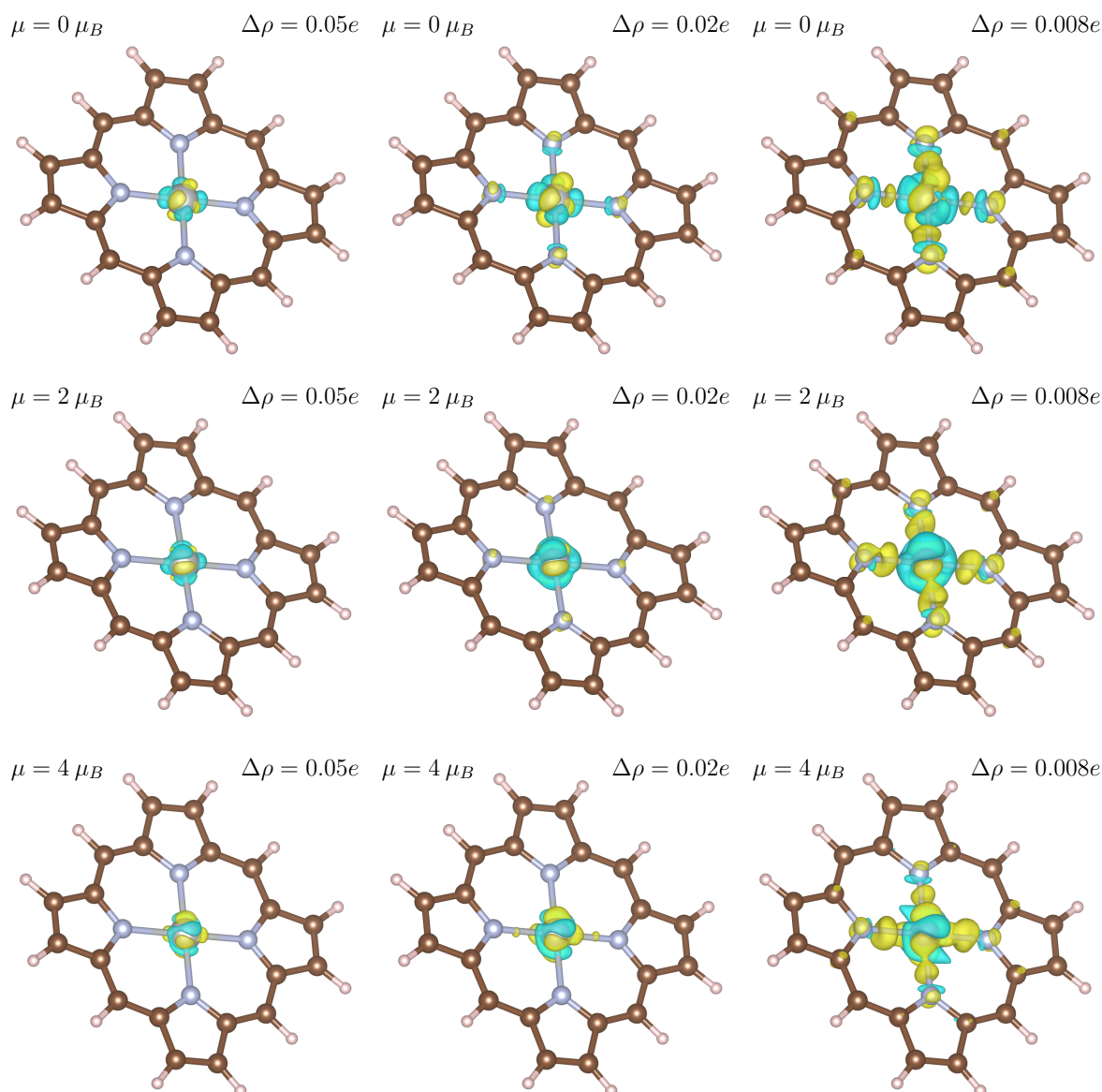


Figura 4.7 – Visualización de la ocupación de los orbitales en la molécula con níquel

Finalmente, observando la molécula de níquel (**Figura 4.7**), se aprecian similitudes en los estados excitados de alto y medio espín, pues se observa la ocupación de los orbitales d_{yz} y d_{xz} , desocupándose los d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$. La ocupación del estado fundamental es diferente pues se encuentra ocupado el d_{xy} , y desocupado el $d_{x^2-y^2}$, como en los otros casos.

No sólo se ha estudiado la transferencia de carga, también el momento magnético, para el que también se pueden hacer visualizaciones. En este caso, lo que se representa es la densidad de espín

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_+(\mathbf{r}) - \rho_-(\mathbf{r}) \quad (4.2)$$

Las regiones que se observen será aquellas donde haya diferencia en la densidad de electrones con

4.1. ESTUDIO DE LAS MOLÉCULAS DE METALOPORFIRINAS

espín up y down, lo que indica que es una región donde existe un momento magnético no nulo. Esto permitirá visualizar distintos aspectos que se mencionaron previamente en el análisis. Para ello, se ha seleccionado un mismo valor de $\Delta\rho(\mathbf{r})$ para las isosuperficies de cada estado y de cada molécula, siendo el resultado lo observado en la [Figura 4.8](#). Si la superficie es amarilla, $\Delta\rho > 0$ (may más electrones con espín up que down), y si es azul, $\Delta\rho < 0$ (al revés).

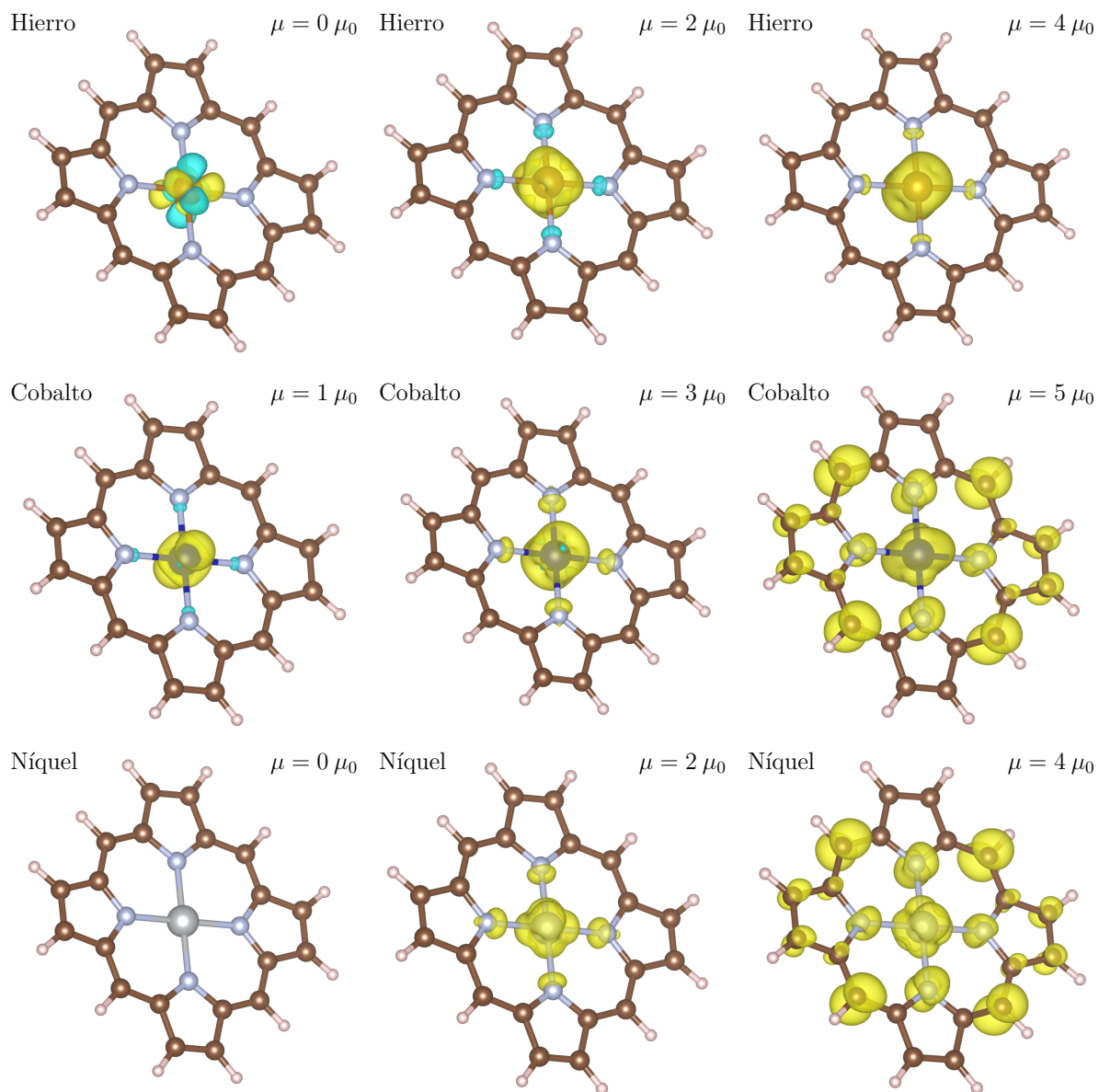


Figura 4.8 – Visualización de la densidad de espín. Se ha tomado $\Delta\rho = 0,01e$. Las columnas, de izquierda a derecha, se corresponden con el bajo, medio y alto espín. Cada fila se corresponde a una de las moléculas

A primera vista, se aprecia que en los estados de la molécula de cobalto y níquel de alto espín hay un momento magnético no nulo en los átomos fuera del metal, tal y como se constató en el análisis. Las superficies en torno al átomo del metal son similares a las de los estados de medio espín, lo que permite intuir que el momento magnético de dichos átomos es prácticamente el mismo en los dos estados, otro hecho que también se remarcó en el análisis.

Otra observación fue que en los estados de medio espín de la molécula de hierro, y el de bajo espín de cobalto, aparecía un pequeño momento magnético en el resto de la molécula, en la dirección

contraria al del metal. Se aprecian unas pequeñas superficies de color azul en ambos casos en los átomos de Nitrógeno, corroborando visualmente lo que se predijo.

Por último, en los estados de bajo espín de las moléculas de hierro y níquel, se concluyó que el momento magnético de la molécula era cero porque el del metal era cero. Lo que ahora se observa es que en la de hierro, localmente no es cero en toda la región en torno al metal, si bien el tamaño de los lóbulos azules y amarillos se compensan entre sí para que el balance en el volumen de Bader del átomo sea cero. En el caso del níquel, la densidad de espín sí es nula en todo el espacio.

4.1.5. Orientación del momento magnético

Ahora que se han estudiado los resultados con GGA y GGA+U y se han comparado, para ver las diferencias que hay al seleccionar un tipo de E_{xc} que no es el adecuado, es el momento de estudiar la orientación del momento magnético. Para ello, tal y como se indicó en el [Apartado 3.3.1.6](#), se estudian los posibles desdoblamiento de niveles en los estados fundamentales calculados con GGA+U, para tres orientaciones distintas, al añadir el término espín-órbita. En las tres moléculas, la orientación de menor energía es la misma, de 45° con respecto al enlace TM-N. En la [Figura 4.9](#), se representan las energías de los otros dos niveles con respecto a éste.

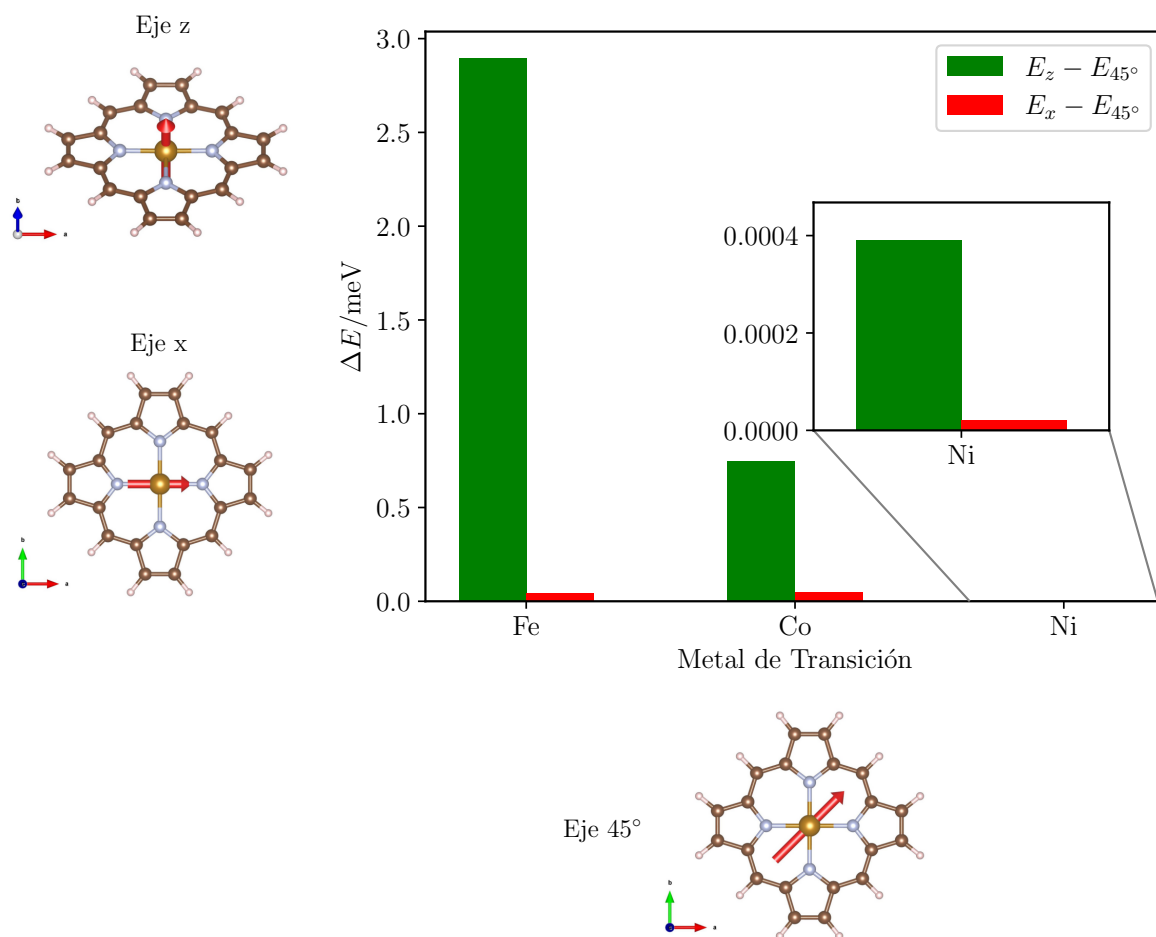


Figura 4.9 – Diferencia de energía entre los estados de diferente momento magnético. Se muestran también las tres orientaciones posibles del momento magnético

Lo primero que se puede apreciar es que la escala de energía está en orden de meV , tres órdenes de magnitud menor que la [Figura 4.2](#). Los tres niveles energéticos se encuentran muy próximos a los

de los estados fundamentales, así que no se solapan con los de los estados excitados.

Lo segundo reseñable es que las diferencias en la molécula con níquel son de cuatro órdenes de magnitud menores que las de las otras moléculas. Hay que tener en cuenta que en el estado fundamental del níquel hay el mismo número de electrones con espín up y down, así que los electrones no contribuyen al momento magnético total de la molécula. Por lo tanto es de esperar que los tres estados sean muy parecidos en energía, dado que el momento magnético es prácticamente cero.

Centrando el análisis en las moléculas de hierro y cobalto, lo primero que se puede apreciar es que la $E_z - E_{45^\circ}$ es mucho mayor que $E_x - E_{45^\circ}$. De hecho, son dos órdenes de magnitud mayores. Con esto se concluye que es más fácil que la molécula pase a un estado con el momento magnético orientado en el propio plano de la molécula, que a un estado con el momento magnético fuera de ésta.

Al enfocar ahora el estudio en el $E_z - E_{45^\circ}$ para ambas moléculas, se aprecia cómo es mayor para la de hierro. Esto quiere decir que cuesta más energía desplazar el momento magnético fuera del plano de la molécula con hierro que con cobalto. Tanto la moléculas de hierro como la de cobalto presentan una anisotropía magnética, siendo ésta más intensa en la primera. De hecho, tal y como se indicó en la [Apartado 1.1.2.2](#), es esta anisotropía magnética de la metaloporfirina de hierro lo que Li et al. [8] emplearon en el dispositivo espintrónico fabricado.

4.2. Estudio de las redes bidimensionales de metaloporfirinas

En la [Figura 4.10](#) se muestran las dos redes bidimensionales que se han construido. En el primer método de ensamblaje ([Figura 4.10a](#)), hay que tener en cuenta que en la celda unidad no se encuentran todos los átomos del patrón que se repite: Los dos átomos de carbono que la derecha del cuadrado y los de la zona superior son en realidad de las celdas unidad adyacentes.

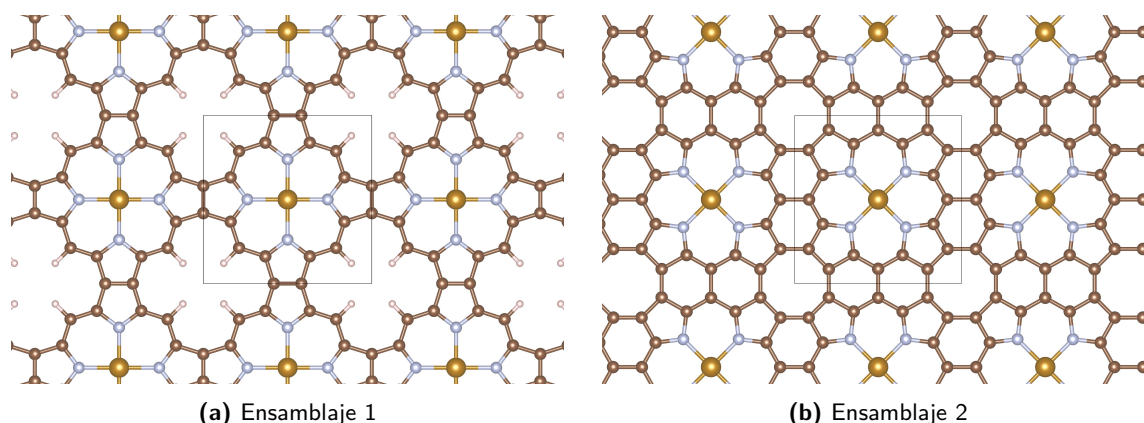


Figura 4.10 – Visualización de los dos tipos de ensamblaje realizados. Se indica dentro de un cuadrado el patrón que se repite

Al igual que se hizo en el estudio de la molécula, se realiza el barrido de espín, fijando el valor del momento magnético de la celda. En la [Figura 4.11](#) se muestra el resultado. La energía que se muestra es la misma que en el caso de las moléculas, pero hay que recalcar que es la energía almacenada en la celda, que no es la almacenada por la red bidimensional (ésta es infinita, al haber una repetición infinita de nuestra celda).

En los dos tipos de ensamblaje, el estado fundamental es el mismo que en las moléculas: Bajo espín para la red con cobalto y níquel, y medio espín para la de hierro. La ordenación de los estados es la misma también, a excepción del sistema con cobalto en el ensamblaje 1, donde los niveles de

bajo y medio espín tienen la misma energía. Al igual que para las moléculas, los estados de la red de hierro son más próximos en energía que en las otras dos redes.

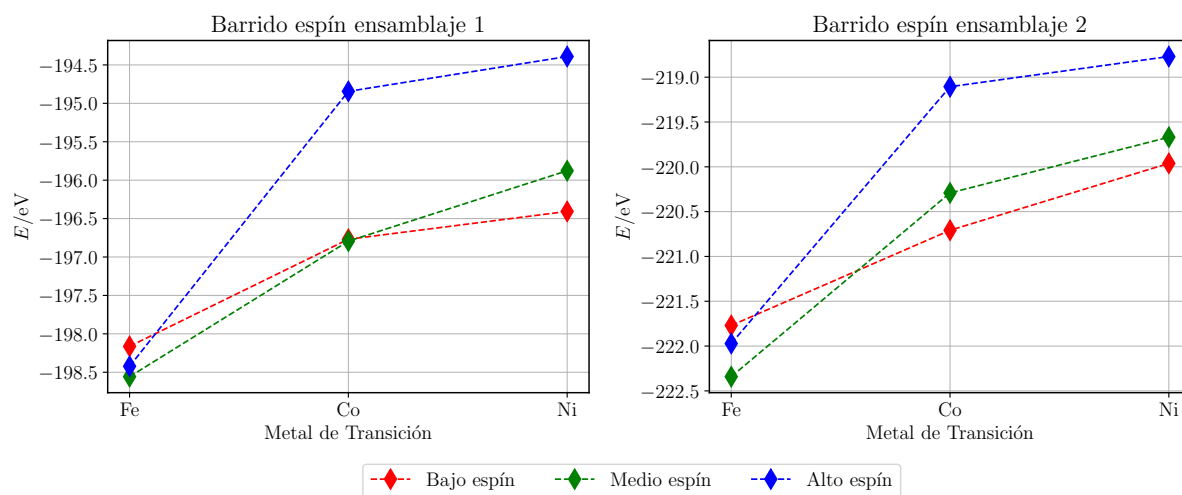


Figura 4.11 – Energías de los estados para los dos tipos de ensamblaje

Conclusiones

En líneas generales, se ha logrado estudiar satisfactoriamente las tres moléculas de Metaloporfirinas. Se han logrado obtener y analizar los distintos estados de la molécula, estudiando cómo evolucionan parámetros como las distancias entre átomos en los diferentes estados, al igual que la carga intercambiada por cada tipo de átomo, o el momento magnético.

Una de las observaciones más importantes de este estudio ha sido la diferencia en estas magnitudes estudiadas de la molécula de Hierro con las otras dos moléculas. Estas diferencias comienzan en el hecho de que el momento magnético del estado fundamental es el intermedio, y no el bajo (como en las otras moléculas), lo que cambia también el ordenamiento de niveles. Añadido a esto, tanto en las distancias TM-N como C-C, el comportamiento del estado de spin medio es diferente (siendo más similar al de bajo spin, y no al de alto). Otra propiedad destacable es el comportamiento del momento magnético del metal en el estado de alto spin es una diferencia notable, pues este es mayor que en la de medio spin.

En cuanto a la orientación del momento magnético, se ha visto cómo en las moléculas de momento magnético no nulo, las que tienen Cobalto y Níquel, hay una gran diferencia en energías entre la orientación dentro y fuera del plano de la molécula, siendo la preferente dentro del plano. La anisotropía magnética es más apreciable en la molécula de hierro, que puede ser útil en distintas áreas, como la espintrónica.

Añadido a este estudio, la comparativa entre el cálculo de GGA y GGA+U ha permitido mostrar y comprender cómo una elección diferente e incorrecta del término de intercambio y correlación puede dar resultados incorrectos en diferentes magnitudes. Dado que los metales presentan átomos en niveles d , el término E_{xc} a emplear es el GGA+U, no el GGA. Entre otras cosas, destaca que las energías de los estados son menores (la interacción entre átomos es mayor) y no da correctamente el orden de los estados en la molécula de hierro. Tampoco da correctamente las distancias, pues entre el metal y los átomos de hidrógeno es menor, igual que entre átomos de Carbono, y las diferencias entre las de Nitrógeno y Carbono de distintos estados es mayor. Muestra diferencias también en la carga intercambiada por los átomos de Nitrógeno, y tampoco da cuenta de la pequeña magnetización de los átomos que no son el metal en algunos estados.

Por último, el breve estudio de las redes bidimensionales puede servir como una primera introducción al ensamblaje de moléculas de metaloporfirinas. Esto deja las puertas abiertas a futuros trabajos donde se pueda profundizar más en ello.

Bibliografía

- [1] Magdalena Biesaga, Krystyna Pyrżyńska y Marek Trojanowicz. «Porphyrins in analytical chemistry. A review». En: *Talanta* 51.2 (2000), págs. 209-224. ISSN: 0039-9140. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(99\)00291-X](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(99)00291-X).
- [2] Albino García Sacristán. *Fisiología Veterinaria*. 2.^a ed. Tébar Flores, oct. de 2020. ISBN: 978-84-7360-644-8.
- [3] Masahiko Taniguchi y Jonathan S. Lindsey. «Synthetic Chlorins, Possible Surrogates for Chlorophylls, Prepared by Derivatization of Porphyrins». En: *Chemical Reviews* 117.2 (ene. de 2017), págs. 344-535. ISSN: 0009-2665. DOI: [10.1021/acs.chemrev.5b00696](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00696).
- [4] Yan Zhao, Kaiyue Jiang, Can Li, Yufeng Liu, Chengyang Xu, Wenna Zheng, Dandan Guan, Yaoyi Li, Hao Zheng, Canhua Liu, Weidong Luo, Jinfeng Jia, Xiaodong Zhuang y Shiyong Wang. «Precise Control of π -Electron Magnetism in Metal-Free Porphyrins». En: *Journal of the American Chemical Society* 142.43 (oct. de 2020), págs. 18532-18540. ISSN: 0002-7863. DOI: [10.1021/jacs.0c07791](https://doi.org/10.1021/jacs.0c07791).
- [5] Yan Zhao, Kaiyue Jiang, Can Li, Yufeng Liu, Gucheng Zhu, Michele Pizzochero, Efthimios Kaxiras, Dandan Guan, Yaoyi Li, Hao Zheng, Canhua Liu, Jinfeng Jia, Mingpu Qin, Xiaodong Zhuang y Shiyong Wang. «Quantum nanomagnets in on-surface metal-free porphyrin chains». En: *Nature Chemistry* 15.1 (ene. de 2023), págs. 53-60. ISSN: 1755-4330. DOI: [10.1038/s41557-022-01061-5](https://doi.org/10.1038/s41557-022-01061-5).
- [6] A. Covezzi, A. Orbelli Biroli, F. Tessore, A. Forni, D. Marinotto, P. Biagini, G. Di Carlo y M. Pizzotti. «4D- π -1A type β -substituted Zn^{II} porphyrins: ideal green sensitizers for building-integrated photovoltaics». En: *Chemical Communications* 52.85 (sep. de 2016), págs. 12642-12645. ISSN: 1359-7345. DOI: [10.1039/C6CC05870A](https://doi.org/10.1039/C6CC05870A).
- [7] Khushboo Sharma, Vinay Sharma y S. S. Sharma. «Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status». En: *Nanoscale Research Letters* 13.1 (dic. de 2018), pág. 381. ISSN: 1931-7573. DOI: [10.1186/s11671-018-2760-6](https://doi.org/10.1186/s11671-018-2760-6).
- [8] Jingcheng Li, Niklas Friedrich, Nestor Merino, Dimas G. de Oteyza, Diego Peña, David Jacob y Jose Ignacio Pascual. «Electrically Addressing the Spin of a Magnetic Porphyrin through Covalently Connected Graphene Electrodes». En: *Nano Letters* 19.5 (mayo de 2019), págs. 3288-3294. ISSN: 1530-6984. DOI: [10.1021/acs.nanolett.9b00883](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b00883).
- [9] Bhaskar Chilukuri, Ursula Mazur y K. W. Hipps. «Structure, Properties, and Reactivity of Porphyrins on Surfaces and Nanostructures with Periodic DFT Calculations». En: *Applied Sciences* 10.3 (ene. de 2020), pág. 740. ISSN: 2076-3417. DOI: [10.3390/app10030740](https://doi.org/10.3390/app10030740).
- [10] Carlos Sánchez del Río. *Física Cuántica*. 8.^a ed. Ediciones Pirámide, 2023. ISBN: 978-84-368-4856-4.
- [11] Peter Atkins y Ronald Friedman. *Molecular Quantum Mechanics Fifth Edition*. Oxford University Press, 2010.

- [12] Peter Politzer y Jane S. Murray. «The Hellmann-Feynman theorem: a perspective». En: *Journal of Molecular Modeling* 24 (sep. de 2018), pág. 266. ISSN: 1610-2940. DOI: [10.1007/s00894-018-3784-7](https://doi.org/10.1007/s00894-018-3784-7).
- [13] Claude Cohen Tannoudji, Franck Laloë y Bernard Diu. *Quantum mechanics. 2, Angular momentum, Spin and Approximation methods*. 2nd ed. Weinheim: Wiley-Vch, 2020. ISBN: 978-3-527-34554-0.
- [14] Robert G. Parr y Yang Weitao. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 1995. ISBN: 9780195092769. DOI: [10.1093/oso/9780195092769.001.0001](https://doi.org/10.1093/oso/9780195092769.001.0001).
- [15] Brian Harold Bransden y Charles Jean Joachain. *Physics of atoms and molecules*. 2nd ed. Prentice Hall, 2003. ISBN: 0-582-35692-X.
- [16] *Nobel Prize in Chemistry 1998*. URL: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1998/summary/>. (visitado en: 23-2-2025).
- [17] P. Hohenberg y W. Kohn. «Inhomogeneous electron gas». En: *Physical Review* 136.3B (1964). ISSN: 0031899X. DOI: [10.1103/PhysRev.136.B864](https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864).
- [18] Mel Levy. «Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem». En: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 76.12 (dic. de 1979), págs. 6062-6065. ISSN: 0027-8424. DOI: [10.1073/pnas.76.12.6062](https://doi.org/10.1073/pnas.76.12.6062).
- [19] Elliott H. Lieb. «Density functionals for coulomb systems». En: *International Journal of Quantum Chemistry* 24.3 (sep. de 1983), págs. 243-277. ISSN: 0020-7608. DOI: [10.1002/qua.560240302](https://doi.org/10.1002/qua.560240302).
- [20] W. Kohn y L. J. Sham. «Self-consistent equations including exchange and correlation effects». En: *Physical Review* 140.4A (1965). ISSN: 0031899X. DOI: [10.1103/PhysRev.140.A1133](https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133).
- [21] Burak Himmetoglu, Andrea Floris, Stefano de Gironcoli y Matteo Cococcioni. «Hubbard-corrected DFT energy functionals: The LDA+U description of correlated systems». En: *International Journal of Quantum Chemistry* 114.1 (ene. de 2014), págs. 14-49. ISSN: 00207608. DOI: [10.1002/qua.24521](https://doi.org/10.1002/qua.24521).
- [22] Eric Welch. «Eric Welch PhD Dissertation - First Principle modeling of hybrid halide perovskites for optoelectronic applications». Tesis doct. Texas State University, oct. de 2019, pág. 102. DOI: [10.13140/RG.2.2.22423.52646](https://doi.org/10.13140/RG.2.2.22423.52646).
- [23] VASP Wiki: Pseudopotentials. URL: <https://www.vasp.at/wiki/index.php/Category:Pseudopotentials>. (visitado en: 26-4-2025).
- [24] P. E. Blöchl. «Projector augmented-wave method». En: *Physical Review B* 50.24 (dic. de 1994), págs. 17953-17979. ISSN: 0163-1829. DOI: [10.1103/PhysRevB.50.17953](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953).
- [25] G. Kresse y D. Joubert. «From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method». En: *Physical Review B* 59.3 (ene. de 1999), págs. 1758-1775. ISSN: 0163-1829. DOI: [10.1103/PhysRevB.59.1758](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758).
- [26] Carsten Rostgaard. *The Projector Augmented-wave Method*. 2009. arXiv: [0910.1921](https://arxiv.org/abs/0910.1921). URL: <https://arxiv.org/abs/0910.1921>.
- [27] Lórien MacEnulty. *Introduction to the Projector Augmented Wave (PAW) Method and its use in DFT+U subspaces*. Mar. de 2021. URL: <https://youtu.be/5WEdd78GDFw?si=mWvE4Q2HgiHTGHY4>. (visitado en: 26-4-2025).
- [28] About VASP. URL: <https://www.vasp.at/info/about/>. (visitado en: 23-4-2025).
- [29] VASP Wiki: Input files. URL: https://www.vasp.at/wiki/index.php/Category:Input_files. (visitado en: 23-4-2025).
- [30] VASP Wiki: Output files. URL: https://www.vasp.at/wiki/index.php/Category:Output_files. (visitado en: 23-4-2025).

- [31] John P. Perdew, Kieron Burke y Matthias Ernzerhof. «Generalized gradient approximation made simple». En: *Physical Review Letters* 77.18 (1996). ISSN: 10797114. DOI: [10.1103/PhysRevLett.77.3865](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865).
- [32] Richard F W Bader. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Oxford University Press, dic. de 1990. ISBN: 9780198551683. DOI: [10.1093/oso/9780198551683.001.0001](https://doi.org/10.1093/oso/9780198551683.001.0001).
- [33] Graeme Henkelman, Andri Arnaldsson y Hannes Jónsson. «A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density». En: *Computational Materials Science* 36.3 (jun. de 2006), págs. 354-360. ISSN: 09270256. DOI: [10.1016/j.commatsci.2005.04.010](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2005.04.010).
- [34] Edward Sanville, Steven D. Kenny, Roger Smith y Graeme Henkelman. «Improved grid-based algorithm for Bader charge allocation». En: *Journal of Computational Chemistry* 28.5 (abr. de 2007), págs. 899-908. ISSN: 0192-8651. DOI: [10.1002/jcc.20575](https://doi.org/10.1002/jcc.20575).
- [35] W Tang, E Sanville y G Henkelman. «A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias». En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 21.8 (feb. de 2009), pág. 084204. ISSN: 0953-8984. DOI: [10.1088/0953-8984/21/8/084204](https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/8/084204). URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/21/8/084204>.
- [36] Koichi Momma y Fujio Izumi. «VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data». En: *Journal of Applied Crystallography* 44.6 (dic. de 2011), págs. 1272-1276. ISSN: 0021-8898. DOI: [10.1107/S0021889811038970](https://doi.org/10.1107/S0021889811038970).
- [37] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys y A. P. Sutton. «Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study». En: *Physical Review B* 57.3 (ene. de 1998), pág. 1505. ISSN: 1550235X. DOI: [10.1103/PhysRevB.57.1505](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505).

Relación con las asignaturas del Grado

La realización del presente trabajo ha sido posible debido a los conocimientos adquiridos en diferentes asignaturas del grado, comenzando con Física Computacional. Los cálculos y el post procesado se han realizado en el entorno Linux, que se aprendió a manejar en dicha asignatura. Asimismo, los conocimientos adquiridos de programación han facilitado la escritura de breves programas que han sido necesarios a lo largo del trabajo.

El fundamento teórico se ha construido a partir del formalismo cuántico aprendido en las asignaturas de Física Cuántica y Mecánica Cuántica. Aplicaciones directas de lo aprendido en ellas han sido el Principio Variacional, o el Teorema de Hellman-Feynmann, a partir de los cuales se ha construido el resto de la base teórica.

Dado que el estudio principal del trabajo ha sido una molécula, los contenidos vistos en Física Atómica han sido fundamentales. Entre otras cosas, en dicha asignatura se profundizó en la aproximación de Born-Oppenheimer (que también se estudió en Física Cuántica), y se han introducido conceptos relativos a los orbitales atómicos y moleculares. La teoría de grupos, más concretamente lo relativo a grupos finitos es fundamental para entender las simetrías en las moléculas (que se han mencionado al visualizar las cargas). Este contenido se ha visto brevemente en esta asignatura, pero con más profundidad en Simetrías, Campos y Partículas.

Para entender cómo funciona VASP, son necesarios conceptos de Física del Estado Sólido. Por ejemplo, en los archivos CONTCAR y POSCAR se describen la red directa y base estructural del sistema¹, o también VASP resuelve las ecuaciones de Kohn y Sham en el espacio recíproco. Los contenidos de esta asignatura tienen también su importancia al fabricar las redes bidimensionales.

¹Recuérdese que aunque se trabaja con moléculas se resuelven las ecuaciones en un sistema periódico, pero con una celdilla lo suficientemente grande para que no se afecten entre sí las moléculas de cada celdilla.