



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE CHIAPAS

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y
MATEMÁTICAS

TESIS

“INTERACCIÓN ATÓMICA DE UN
CÚMULO DE Na”

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS FÍSICAS

PRESENTA

IVAN MUÑOZ GRAJALES

DIRECTOR

DR. JUAN ANDRÉS REYES NAVA

CODIRECTOR

Dr. Sendic Estrada Jiménez

TUXTLAGUTIÉRREZ, CHIAPAS

Agosto del 2018



Universidad Autónoma de Chiapas
Facultad de Ciencias en Física y Matemáticas
Dirección



Tuxtla Gutiérrez, Chiapas
24 de agosto de 2018
Oficio No. FCFM/0372/18

Dr. Juan Andrés Reyes Nava
Dr. Sendic Estrada Jiménez
Presidente y Director de Tesis
Presente

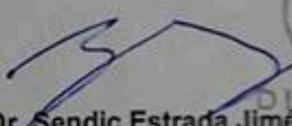
Por este medio me permito informarle que una vez efectuada la revisión de la tesis denominada:

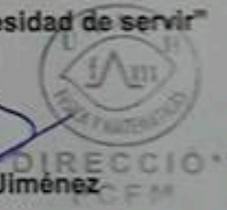
"INTERACCIÓN ATÓMICA DE UN CÚMULO DE Na".

Ha sido aceptada para sustentar el Examen de Grado de Maestro en Ciencias Físicas del Lic. Iván Muñoz Grajales con matrícula escolar: PS207.

Se autoriza su impresión en virtud de cumplir con los requisitos correspondientes.

Atentamente
"Por la conciencia de la necesidad de servir"


Dr. Sendic Estrada Jiménez
Director



C.c.p. Dr. Florencio Corona Vázquez, Secretario Académico de la FCFM.
Lic. Ana Gabriel Aguilar Avendaño, Encargada de Servicios Escolares de la FCFM.
Archivo / Minutario
SEJ/jgav

Agradecimientos

Agradezco a la Facultad de Física y Matemáticas por permitirme realizar el proyecto de Maestría en esta institución, dándome la libertad de poder escoger a un director de tesis externo a la institución. Al doctor Juan Andrés Reyes Nava, por su paciencia y disposición de enseñarme todo lo relacionado a la física en especial en el área de materia condensada. Es usted un ejemplo a seguir como persona e investigador. A todos los investigadores del FCFM (muchos de ellos fueron mis maestros), en especial al Doctor Sendic Estrada Jiménez por las correcciones y por las críticas constructivas que recibí.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el soporte financiero que me proporcionó durante estos dos años, para culminar el proyecto de la maestría. Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Energías Renovables (CIDTER), por brindarme sus estudios para poder desenvolverme en mi proyecto de investigación, gracias por apreciar el trabajo.

En el ámbito personal, agradezco a mi familia en especial a mi mamá y abuela por estar conmigo cada día de mi vida y en cada proyecto que he emprendido gracias a su apoyo, entusiasmo y dedicación hacia mi vida, las amo. También no menos importante a mis amigos, gracias por sus entusiasmos, distracciones y quitarme de vez en cuando el estrés que causa este bonito proyecto de investigación. A mis amigos de maestría por sus enseñanzas en cuestiones física y matemáticas en el trayecto de la maestría, a Fidel por ayudarme en la programación cuando más lo necesitaba, gracias.

Y a todas las personas que han contribuido directamente e indirectamente a realizar este sueño llamado maestría, gracias infinitas.

Resumen

Los experimentos evidencian que el enfriamiento de una colección de cúmulos de Na_{309} dan como resultado dos estructuras en donde su cohesión es más acentuada, la más estable es la estructura icosaédrica perfecta, la segunda estructura se desconoce, pero las interacciones atómicas modeladas con el potencial de Gupta da como resultado la determinación de la segunda estructura candidata. El modelo revela que la estructura desconocida es una del tipo Estructura Cristalina Hexagonal Compacta (HCP). Existen modelos que describen la interacción atómica de un cúmulo, uno de ellos es el modelo de Gupta. Gupta describe la interacción atómica de un cúmulo metálico pese a que es un modelo sencillo da una buena descripción de la interacción. Desafortunadamente las limitaciones que tiene el modelo no se han entendido, no existe artículos donde analicen dicho modelo. Por otra parte existen teorías que describen el mismo sistema, actualmente la Teoría Funcional de las Densidades (DFT) es la más realista en cuanto a la descripción del sistema. Este trabajo constara en la descripción y evaluación del modelo con el fin de encontrar esas limitaciones que impiden al modelo describir la interacción atómica de un cúmulo metálico de una forma mas realista.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Objetivos	1
1.2. Justificación	1
2. Antecedentes	3
2.1. Introducción	3
2.2. Estudios donde describen el modelo	4
2.2.1. Efecto de los adsorbatos en los modos de fonón de superficie: H en Pd (001) y Pd (110)	4
2.2.2. Cálculo de tensión elástica y efectos electrónicos sobre la segregación de superficie	5
2.2.3. Teoría simple para la estructura electrónica y atómica de pequeños conglomerados	7
2.3. Estudios teóricos del cumulo del sodio 309	11
2.3.1. Transición estructural de los cúmulos de Na_{309}	11
2.4. Resumen	16

3. Fundamentos	17
3.1. Introducción	17
3.2. Mecánica cuántica de muchos cuerpos	18
3.2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer	18
3.2.2. Principio varicional	21
3.2.3. Aproximación de Hartree-Fock	22
3.2.4. Teoría del Funcional de la Densidad	26
3.3. Mecánica cuántica para moléculas	30
3.3.1. Teoría de Orbitales Moleculares	30
3.3.2. Teorema de momentos	31
3.3.3. Aproximación de enlace fuerte	37
4. Metodología	39
4.1. Introducción	39
4.2. Descripción del modelo de Gupta	40
4.3. Utilización de VASP	47
4.4. Energía atómica de enlace con base a DFT	56
4.5. DFT vs Gupta	61
4.6. Resumen	63

5. Resultados	65
5.1. Introducción	65
5.2. Energía de cohesión de un cúmulo de Na_{309} a nivel DFT	66
5.3. Energías atómicas de enlace del sodio con base a DFT .	71
5.4. Limitaciones del modelo de Gupta	77
5.5. Resumen	80
6. Conclusión	83

Índice de figuras

2.1. Relajaciones cerca de las impurezas [2].	7
2.2. Dispersión $D = N_s/N$ para los clústeres fcc y bcc, ilustrando que $N_s(bcc) \approx N_s(fcc)$. [3]	10
2.3. El equilibrio mecánico <i>ico</i> – <i>hcp</i> configuración de Na_{309} . Esta fase sólida alternativa del grupo consiste en un núcleo icosaédrico (<i>esferas verdes</i>) de cuatro capas <i>ABCA</i> , con los siguientes 120 átomos de capa C en la secuencia hcp (<i>esferas doradas</i>), y con una tapa adicional de 42 átomos (<i>rosa esferas</i>) cubriendo uno de sus vértices. Hay 12 posibles vértices a cubrir, y para cada uno, hay 5 posibles orientaciones para el límite. Por lo tanto, para cada configuración ico allí existen 60 configuraciones de <i>ico</i> – <i>hcp</i> . [4]	12
2.4. Análisis de la unión del clúster. El conjunto de todas las distribuciones de átomos igualmente coordinados con respecto a su energía cohesiva describe la energía de enlace del clúster en sus configuraciones ico y ico-hcp. [4]	13
2.5. Calor específico estimado por aproximación armónica suponiendo solo dos estructuras inherentes para el sistema: las Configuraciones de equilibrio mecánico ico y ico-hcp. Eso predice la transición sólido sólido: un pico muy pequeño (de altura alrededor de 3.6 kB / átomo), ubicado a 58 meV / átomo. [4]	14

2.6.	Termodinámica del conjunto microcanónico de clústeres de Na_{309} determinados por el método multistograma. [4]	15
3.1.	Representación de los M núcleos y N electrones mediante vectores de posición \vec{R} , \vec{r} respectivamente. [6]	19
3.2.	Gráfica de los valores esperados de energía de los sistemas electrónicos A, B, C, D. [6]	21
3.3.	Grafica de la densidad local de estados al aplicar el tercer momento. Notemos que existe un cola por debajo de H_{ii} y un pico comprimido por debajo de H_{ii} [8]	31
3.4.	Grafica de la densidad local de estado al aplicar el segundo momento w_i representa el ancho de banda asociada a la densidad local de estado correspondiente.	32
3.5.	Grafica de la densidad local de estado cuando se aplica el cuarto momento. [8]	33
3.6.	Camino que contribuyen al segundo momento (a), y (b) es el tercer momento de la densidad local de estados de un cristal hexagonal en 2 dimensiones. [8]	36
3.7.	Átomos en interferencia según la distancia entre ellos.	38
4.1.	Función rectangular de la densidad de estados $D(E)$ con un ancho de banda ϵ_d para un metal de transición. [9]	43
4.2.	Ejemplo de ejecución del protocolo ssh para conexión remota.	47
4.3.	Ejemplo para la creación de carpeta de trabajo.	48
4.4.	Archivos de entrada que necesita el software de VASP.	48
4.5.	Parámetros del archivo INCAR.	49

4.6. Parámetros del archivo K-POINTS.	49
4.7. Estructura del archivo POTCAR.	50
4.8. Estructura del archivo POSCAR.	51
4.9. Comando para mandar a correr el cálculo.	51
4.10. Modificación del archivo INCAR para realizar la optimización estructural del sistema.	53
4.11. Gráfica de la energía de interacción (U) vs configuración nuclear (χ); χ_0 representa la configuración nuclear más estable y χ^* representa cualquier configuración nuclear dada. [6]	54
4.12. Visualización de la estructura del archivo de salida DOSCAR.	55
4.13. cúmulo de Na_{309} equilibrado a nivel Gupta.	57
4.14. Fragmento del Na_{308} sin el átomo que se encontraba en un vértice del ico.	57
4.15. Ilustración de la energía de cohesión un átomo con el resto del cúmulo.	58
4.16. Capas y el átomo central que componen al cúmulo de Na_{309}	59
4.17. Átomos con diferente entorno atómico que se encuentra en la cuarta capa.	59
4.18. Átomos con diferente entorno atómico que se encuentra en la tercera capa.	60
4.19. Átomos con diferente entorno atómico que se encuentra en la segunda capa.	60

4.20. Átomo con diferente entorno atómico que se encuentra en la primera capa.	61
4.21. Histograma del cúmulo de Na_{309} a nivel Gupta, el cúmulo de Na_{309} cuenta con 4 tipos de numero de coordinaciones etiquetadas con los numeros 6, 8, 9, y 12. [4]	62
5.1. Cúmulo de Na_{309} equilibrado a nivel Gupta	66
5.2. Ilustración de las posiciones atómicas del cúmulo de Na_{309} equilibrado a nivel DFT.	67
5.3. Estructura electrónica del Cúmulo Na_{309}	68
5.4. Cúmulo de Na_{309} equilibrado y centrado a nivel DFT.	69
5.5. Estructura electrónica del Cúmulo Na_{309}	69
5.6. Densidad de estados del Cúmulo Na_{309}	70
5.7. Archivo de salida de la energías de cohesión del del cúmulo de Na_{309} sin hacer ningun cambio en las posiciones atómicas.	70
5.8. Archivo de salida de las energías de cohesión por cada movimiento que aplico VASP para encontrar la configuración de equilibrio mecánico.	71
5.9. Histogramas que muestran las energías de cohesión del átomo de sodio al cúmulo, el histograma de arriba representa al modelo de Gupta y el de abajo a DFT.El átomo de coordinación 12 encerrado en un círculo representa el átomo central del cúmulo	72
5.10. Graficas donde muestra la energía promedio de los átomos en función de su coordinación a nivel Gupta y DFT.	73

5.11. Representación gráfica del archivo de salida “OUTCAR” los números de la izquierda representan los carozos y los números de la derecha representan el valor de la energía que posee la distribución de carga generada por los elec- trones de valencia, dicha distribución está en interacción con el carozo etiquetado.	74
5.12. Ilustración del archivo de salida LOCPOT.	75
5.13. Histograma en donde se representan la distribución de los sitios respecto al potencial electrostático promedio en ellos.	76

Capítulo 1

Introducción

1.1. Objetivos

General: Identificar las limitaciones del modelo de Gupta.

Específicos:

- Describir el modelo de interacción atómica de Gupta.
- Calcular la energía con que están cohesionados los átomos en una nanopartícula de sodio.
- Evaluar la efectividad del modelo.
- Determinar las limitaciones del modelo.

1.2. Justificación

El modelo de interacción de Gupta describe la interacción atómica en un cúmulo alcalino. Este modelo es usado para determinar propiedades del cúmulo como: la energía de cohesión, curva calórica del sistema y

capacidad calorífica. Incluso el modelo determina los candidatos a la estructura más cohesiva del cúmulo y las transiciones de fase.

Lo interesante del modelo es que a pesar de ser muy sencillo reproduce muy bien las propiedades ya mencionadas del cúmulo, aunque desafortunadamente el origen de sus limitaciones no es del todo claro. Aunque existen estudios científicos que describen a este, no hemos encontrado reportes que describan sus limitaciones.

Este trabajo ayudará a entender la interacción atómica en un cúmulo de sodio, describiendo minuciosamente el modelo de interacción de Gupta, identificando sus limitaciones y explicando por qué éstas obstaculizan al modelo para describir las propiedades reales del sistema.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Introducción

En este capítulo evidenciaremos todos los trabajos de investigación que hablan acerca del el análisis del modelo de interacción de Gupta y como este determina eficientemente las propiedades de los cúmulos.

El modelo de interacción de Gupta se ha usado para la investigación de Efecto de los adsorbatos en los modos de fonón de superficie: H en Pd (001) y Pd (110), el modelo determina la matriz dinámica de dichos sistemas. Se concluyó que el modelo describe eficientemente el cambio de la energía total del sistema en aleaciones de Pd-H.

El modelo se ha usado en teorías electrónicas para el cálculo de la segregación de calor de impurezas en la superficie de un metal, esto se realiza considerando tanto la contribución electrónica de la energía de superficie y la energía de desajuste de tamaño.

Otro trabajo de investigación donde se describe el modelo es en la teoría simple para la estructura electrónica y atómica de pequeños conglomerados, dicho modelo es utilizado para la determinación de varias propiedades que posee un cúmulo como: la energía de cohesión, enlace atractivo, estabilidad atómica y formación de aleaciones como función del tamaño

del cúmulo.

En el estudio de cúmulos de Na_{309} el modelo de interacción de Gupta se usó para predecir la segunda estructura más amarrada del cúmulo Na_{309} .

2.2. Estudios donde describen el modelo

2.2.1. Efecto de los adsorbatos en los modos de fonón de superficie: H en Pd (001) y Pd (110)

Unos de los trabajos teóricos de D. Tománek donde se describe el modelo de interacción de Gupta es el efecto de los adsorbatos en los modos de fonón de superficie: H en Pd (001) y Pd (110). Donde específicamente usan el modelo para determinar la matriz dinámica para la obtención del espectro fonónico.

Dicho modelo es descrito de la siguiente forma [1]:

$$E_{coh}(tot) = \sum_i E_{coh}(i). \quad (2.1)$$

Donde $E_{coh}(tot)$ es la energía total del sistema, $E_{coh}(i)$ es la energía de enlace atómico, dicha energía es la acción simultánea entre una energía atractiva y repulsiva. Describiendo dichas energías de interacciones tenemos [1]:

$$E_{coh}(i) = E^{BS}(i) + E^R(i) \quad (2.2)$$

Donde $E^{BS}(i)$ es la energía de interacción atractiva, $E_{coh}(i)$ es la energía de interacción repulsiva. El término de interacción atractiva es aproximadamente la energía del estado base de la nube electrónica del cúmulo dicha nube se construye con los estados estacionarios de un solo electrón [1].

$$E^{BS}(i) = \int_{-\infty}^{E_f} (E - E_0) N_i(E) dE \quad (2.3)$$

Donde $N_i(E)$ representa la densidad local de estados, si se aproxima a segundo momento la densidad local de estados llegamos a la descripción de la energía de interacción atractiva. Para la descripción del término repulsivo se obtiene con la aproximación Born Mayer, uniendo ambos términos se obtiene la descripción completa del modelo de interacción de Gupta [1].

$$E_{coh}(tot) = E^{BS}(i) + E^R(i) = - \left\{ \sum_{j \neq i} \xi_0^2 e^{[-2q(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1)]} \right\}^{1/2} + \sum_{j \neq i} \varepsilon_0^R e^{[-p(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1)]} \quad (2.4)$$

Donde r_{ij} son las distancias entre átomos, p y q son parámetros que describen las dependencias de las distancias de las integrales de salto y de las interacciones Born–Mayer respectivamente.

El espectro fonónico se obtiene a partir de la matriz dinámica. La matriz dinámica $D(k)$ correspondiente al vector de onda k se obtiene como [1]:

$$D_{\alpha\beta,\kappa\nu}(k) = (M_\kappa M_\nu)^{-\frac{1}{2}} \sum_{R_i - R_j} \Phi_{\alpha\beta,i\kappa j\nu} e^{[-ik \cdot (R_i - R_j)]} \quad (2.5)$$

Aquí M_κ es la masa del κ th, M_ν es la masa del ν th átomo. $\Phi_{\alpha\beta,i\kappa j\nu}$ es la force-constants matrix, que puede ser expresado como [1]:

$$\Phi_{\alpha\beta,i\kappa j\nu} = \frac{\partial^2 E_{coh}(tot)}{\partial u_{\alpha,i\kappa} \partial u_{\beta,j\nu}} \quad (2.6)$$

2.2.2. Cálculo de tensión elástica y efectos electrónicos sobre la segregación de superficie

Está bien establecido que el comportamiento en las aleaciones binarias de la segregación superficial está determinado por diferentes energías superficiales de los componentes puros y del desajuste de tamaño de energía. Mientras tanto estos efectos han estado considerados en teorías fenomenológicas de segregación superficial, existen teorías electrónicas

que restringen dichos sistemas con componentes del mismo tamaño atómico y hacen tratable el desajuste de tamaño de energía de una manera brusca en las teorías continuas [2].

Para bajas concentraciones x del soluto A en aleaciones A_xB_{x-1} su concentración superficial x_s esta dado por [2]:

$$\frac{x_s}{1-x_s} = \frac{x}{1-x} e^{-Q_{seg}/kt}, \quad (2.7)$$

Donde el calor de segregación Q_{seg} es el trabajo involucrado por el intercambio de una superficie atómica A por un bulto atómico B . En el caso diluido, Q_{seg} esta dado por [2]:

$$Q_{seg} = E^{tot}(A \text{ impurezas en la superficie de } B) - E^{tot}(A \text{ impurezas en el bulto de } B) \quad (2.8)$$

Para una geometría dada, la energía total E^{tot} esta dado por la energía de interacción atractiva E_{BS}^{tot} y la energía de interacción repulsiva E_R^{tot} , como [2]:

$$E^{tot} = E_{BS}^{tot} + E_R^{tot}, \quad (2.9)$$

desarrollando los dos terminos de energía de interaccion, la energía total del sistema E^{tot} queda dado como [2]:

$$E_{coh}(tot) = \sum_i \left\{ - \left\{ \sum_{j \neq i} \xi^2 e^{[-2q(\frac{r_{ij}}{r_{ij}^0(0)} - 1)]} \right\}^{1/2} + \frac{q/p}{(Z_{bulk})^{1/2}} \sum_{j \neq i} \xi e^{[-p(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1)]} \right\}. \quad (2.10)$$

Cuando se calcula Q_{seg} en diferentes superficies del Pt , modelamos la superficie y bulto del cristal semi-infinito correspondiente al bulto [2].

Dicho cúmulo se encuentra embebido al solido, en la cual consiste de un átomo central y un número variable de primeros vecinos, como se muestra en la figura 1(a) y 1(b). Ya que el cambio de energía ocurre dentro de

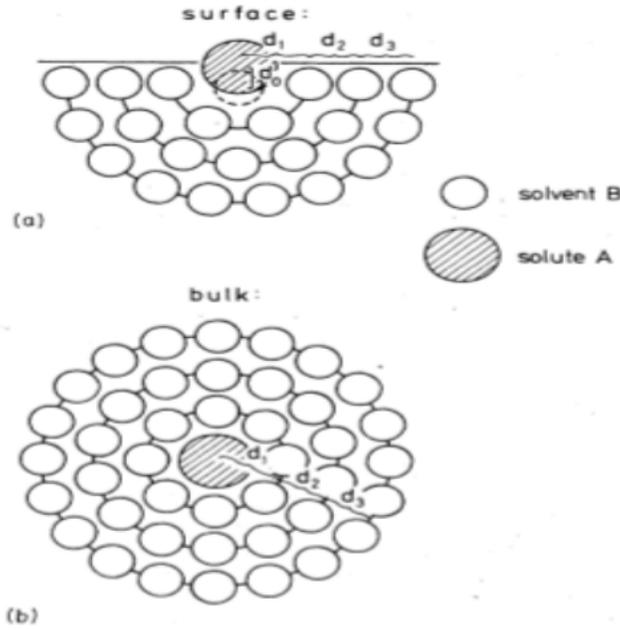


Figura 2.1: Relaciones cerca de las impurezas [2].

la superficie finita y clúster que conforma al bulto al intercambiar una superficie A y un bulto atómico B , la Ec. 2.8 puede ser escrita como [2]:

$$Q_{seg} = [E^{tot}(B \text{ superficial}) + E^{tot}(A \text{ en el bulto de } B)] - [E^{tot}(A \text{ en la superficie de } B) + E^{tot}(B \text{ del bulto})]. \quad (2.11)$$

2.2.3. Teoría simple para la estructura electrónica y atómica de pequeños conglomerados

se han estado estudiando laboriosamente cúmulos conformado de más de cien átomos. Se han estado observando que dichos cúmulos poseen muchas propiedades interesantes: Por ejemplo, estructura atómica y electrónica, catálisis, y absorción de radiación electromagnética. Este es el objetivo de la presente investigación, dar una explicación acerca de las propiedades de interés que poseen dichos cúmulos [3].

A .Energía cohesiva. La energía de cohesión $E_{coh}(i)$ de un átomo i puede

ser expresada por el bulto como [3]:

$$E_{coh}(i) = (Z_i/Z_b)^{(1/2)} E_{coh}(bulk) + E_R. \quad (2.12)$$

Aquí Z_i y Z_b son el número de coordinación efectivo atómico del átomo i y el bulto atómico respectivamente. Se sabe que para la transición de los metales Z_i puede ser aproximado por el número de coordinación a primeros vecinos Z_i^1 , esto también podría ser el caso proporcional para el $n - simo$ vecino $Z_i^n/Z_i^1 = Constante del cumulo como un todo$, la cual dicha suposición es físicamente razonable. La energía de cohesión promedio de un cúmulo conformado por N átomos es [3]:

$$\langle E_{coh} \rangle = \frac{1}{N} \sum_i E_{coh}(i), \quad (2.13)$$

donde i es la suma de todos los átomos del clúster. Similarmente la energía promedio de enlace con enlaces N_b está dada por [3]:

$$\langle E_{coh} \rangle = \frac{1}{N_b} \sum_i E_{coh}(i). \quad (2.14)$$

Como se observa dichas ecuaciones a pesar de ser muy sencilla ayudan a la descripción de la energía de enlace para distintos tamaños de cúmulos y para determinar los números mágicos de los átomos que conforman un cúmulo pequeño para los cuales son particularmente estables.

B. Estructuras estables. Debido a la pequeña porción de átomos superficiales en un clúster extremadamente grande, la energía de superficie tiene un despreciable efecto en sus estructuras cristalinas. Claramente, la energía cohesiva total de un cúmulo puede ser escrita en términos del promedio de la energía de enlace $E_{coh,b(s)}(i)$ por átomo como [3]:

$$E_{coh} = (N - N_s)E_{coh,b} + N_s E_{coh,s}. \quad (2.15)$$

Aquí b y s se refieren al bulto y la superficie, respectivamente N_s es el número de átomos en la superficie. La diferencia de energía de cohesión

de un cúmulo *bcc* y *fcc* está dada por [3]:

$$E_{coh}(fcc) - E_{coh}(bcc) = (N - N_s)[E_{coh,b}(fcc) - E_{coh,b}(bcc)] + N_s[E_{coh,s}(fcc) - E_{coh,b}(bcc)] \quad (2.16)$$

Aquí usamos el hecho de que la dispersión N_s/N es la misma para los clústeres *bcc* y *fcc* como sugerencia en la Fig. 2.2. La transición estructural ocurre cuando [3]:

$$E_{coh}(fcc) - E_{coh}(bcc) = 0 \quad (2.17)$$

En la Ec. 2.16 la energía de superficie puede ser escrita aproximadamente como [3]:

$$N_s(E_{coh,s} - E_{coh,b}) = E_{coh,b} \sum_i [Z_i/Z_b]^{(1/2)} - 1]. \quad (2.18)$$

Desde que el cambio de energía cohesiva para la transición de *bcc* a *fcc* está a menos el primer orden más bajo que la energía cohesiva misma. Dividimos la Ec. 2.18 por $NE_{coh,b}$ y obtenemos una estructura de transición.

$$\frac{E_{coh,b}(fcc) - E_{coh,b}(bcc)}{E_{coh,b}} = \frac{1}{N} \left[\sum_{i(fcc)} [Z_i/Z_b]^{(1/2)} - 1 \right] - \sum_{i(bcc)} [Z_i/Z_b]^{(1/2)} - 1]. \quad (2.19)$$

La expresión del lado izquierdo es una constante la cual depende de que tan grande es el cúmulo en el bulto y de las propiedades electrónicas del material.

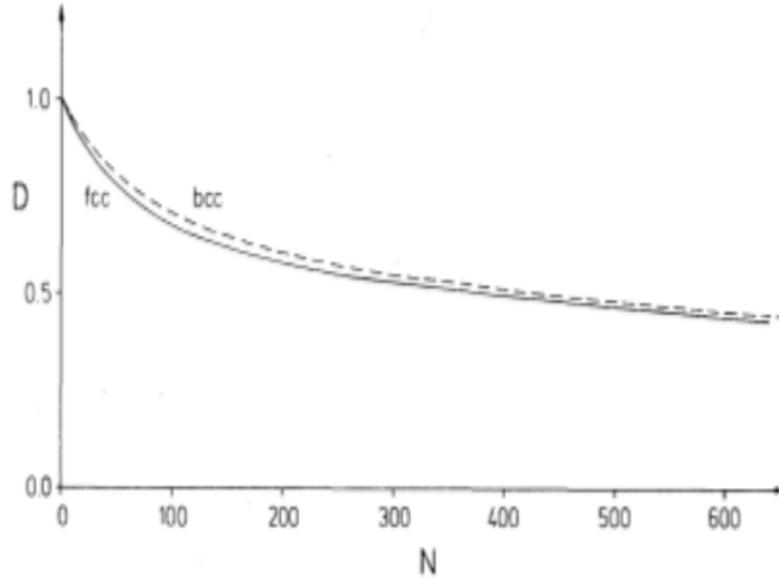


Figura 2.2: Dispersión $D = N_s/N$ para los clústeres fcc y bcc, ilustrando que $N_s(bcc) \approx N_s(fcc)$. [3]

C. Distancia promedio entre átomos en un cúmulo

Investigaciones científicas han observado que cúmulos metálicos pequeños tales como *Cu* (cobre), *Pt* (paladio), y *Ni* (níquel) sus distancias interatómicas promedio es más pequeña que el correspondiente bulto del cristal. El cálculo de la distancia interatómica como función del tamaño del cúmulo, se determina con la expresión de la energía de cohesión.

$$\begin{aligned}
 E_{coh}(i) = & \frac{E_{coh}(bulk)}{(1 - q/p)Z_{bulk}^{(1/2)}} \left[\sum_j \exp[-2q(R_j/R_0 - 1)] \right]^{(1/2)} \\
 & - \frac{1}{Z_i^{(1/2)}} \frac{q}{p} \sum_j \exp[-p(R_j/R_0 - 1)].
 \end{aligned} \tag{2.20}$$

Aquí R_0 y R_j son las distancias atómicas entre primeros vecinos y del átomo j -ésimo respectivamente, q y p son parámetros. Como se discutió antes esta repulsión no fue necesaria incluirla para determinar $\langle E_{coh} \rangle$, la estructura estable, etc. La distancia para el equilibrio interatómico

es obtenida por [3]:

$$\frac{\partial E_{coh}(i)}{\partial \vec{r}_i} = 0. \quad (2.21)$$

2.3. Estudios teóricos del cumulo del sodio 309

2.3.1. Transición estructural de los cúmulos de Na_{309}

Una propiedad fundamental de los cúmulos es su estructura ya que determina su temperatura dinámica y otras propiedades fisicoquímicas. Experimentos extremadamente controlados han permitido medir y caracterizar la estructura y las propiedades termodinámicas de los grupos de algunos metales. Es el atributo de poseer una estructura icosaédrica a baja temperatura y cambiar a una nueva geometría por una transición de fase sólido-sólido alrededor de 40 K por debajo temperatura de fusión, es decir, $T_{melt} = 230K$. Ha habido intentos de reproducir esta transición termodinámica en una perspectiva completamente teórica. La transición fue buscada por medios de simulaciones de templado en paralelo utilizando el Potencial de Gupta. [4].

La interacción atómica es reproducida por el modelo de potencial de Gupta semiempírico usando una parametrización basada en cálculos de primeros principios de sodio. Este modelo es incapaz de reproducir completamente la termodinámica de los cúmulos de sodio estudiados hasta ahora. Sin embargo, es al menos probable que algunas de sus predicciones puedan ser correctas en al menos para cúmulos que son lo suficientemente grandes. Esta posibilidad es esperada porque su forma analítica tiene en cuenta el carácter de banda esencial del enlace metálico y porque su parametrización se basa en los cálculos ab-initio. [4].

Entre todas las configuraciones encontradas con el mismo motivo estructural, el que tenía la energía más baja es seleccionado como el modelo representativo de dicha morfología. La morfología más cohesiva es una perfecta estructura icosaédrica (configuración ico), tal como fue deducido

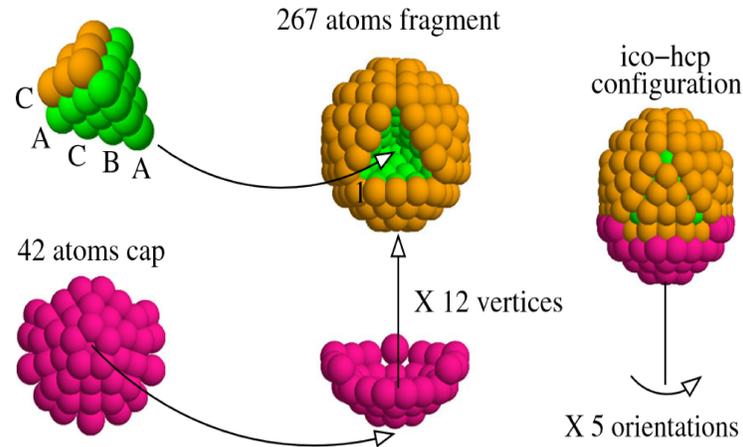


Figura 2.3: El equilibrio mecánico *ico* – *hcp* configuración de Na_{309} . Esta fase sólida alternativa del grupo consiste en un núcleo icosaédrico (*esferas verdes*) de cuatro capas *ABCA*, con los siguientes 120 átomos de capa *C* en la secuencia *hcp* (*esferas doradas*), y con una tapa adicional de 42 átomos (*rosa esferas*) cubriendo uno de sus vértices. Hay 12 posibles vértices a cubrir, y para cada uno, hay 5 posibles orientaciones para el límite. Por lo tanto, para cada configuración *ico* allí existen 60 configuraciones de *ico* – *hcp*. [4]

por experimentos fotoelectrónicos. El otro (configuración *ico-hcp*), solo 497 *meV* menos vinculante, es una especie de estructura anti-Mackay Fig. 2.3 Consiste en un núcleo icosaédrico perfecto de 147 átomos (verde esferas), seguido en secuencia *hcp* por una caparazón de 120 átomos (esferas doradas), que está cubierto con una tapa de 42 átomos (esferas rosas). Esta pieza puede ser racionalizada como resultado de realizar una ranura de 4 átomos hasta un límite compuesto por 46 átomos, que tiene una simetría quintuple al eje. La presencia de núcleos idénticos en ambas estructuras permite identificar la conexión geométrica existente entre ellos: con respecto al núcleo, hay existen 12 vértices donde se puede colocar la tapa, y puede estar orientado de cinco maneras posibles en cada vértice. Por lo tanto, existen 12×5 estructuras *ico-hcp* para cada *ico* Fig. 2.3. Las distribuciones calculadas revelan que la unión entre cualquier átomo y el resto del grupo es determinado en esencia por su número de coordinación. En realidad, cuanto mayor es el número de coordinación de un átomo, mayor es su unión al clúster. Según Fig. 2.3, los átomos se distribuyen dentro del clúster en la configuración *ico* en cuatro coordinaciones: 6, 8, 9 y 12. Existen 12, 90, 60 y 147 átomos con estas coordinaciones, respectivamente. Este resultado expresa la cantidad y la naturaleza de

los sitios ensamblando la estructura ico: vértices, bordes, caras, y en el bulto. El ambiente atómico de un átomo determina la unión entre este átomo y el resto del grupo. Por lo tanto, átomos igualmente coordinados son vinculantes para el clúster con una serie de diferentes energías iguales a la cantidad de átomos de distintos ambientes que interactúan con tales átomos [4].

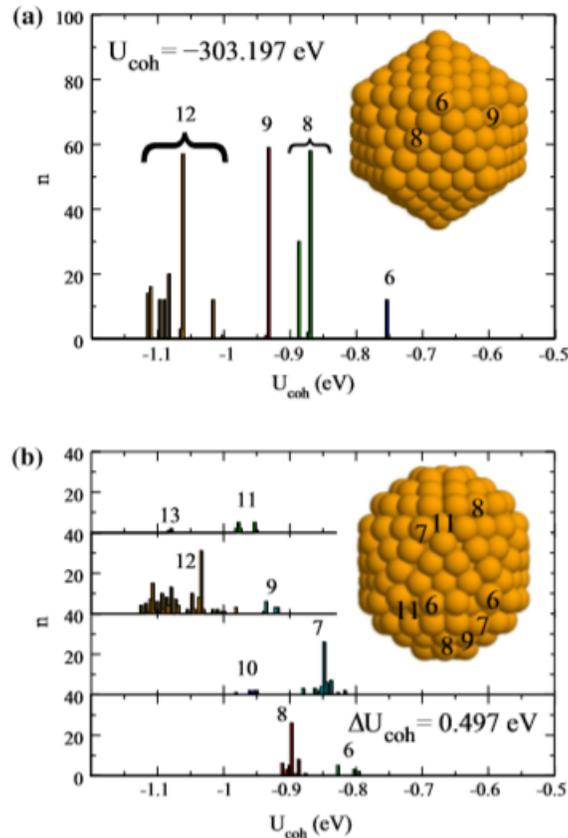


Figura 2.4: Análisis de la unión del clúster. El conjunto de todas las distribuciones de átomos igualmente coordinados con respecto a su energía cohesiva describe la energía de enlace del clúster en sus configuraciones ico y ico-hcp. [4]

Ahora, mostramos que un conjunto de sistemas idénticos a el modelo del clúster Na_{309} dado por el potencial de Gupta sin duda sufre una transición sólido a sólido entre las morfologías ico y ico-hcp. La simplicidad de esto es que el potencial del modelo nos permite analizar la termodinámica de tal conjunto.

La muestra de microestados de cualquier estado termodinámico del con-

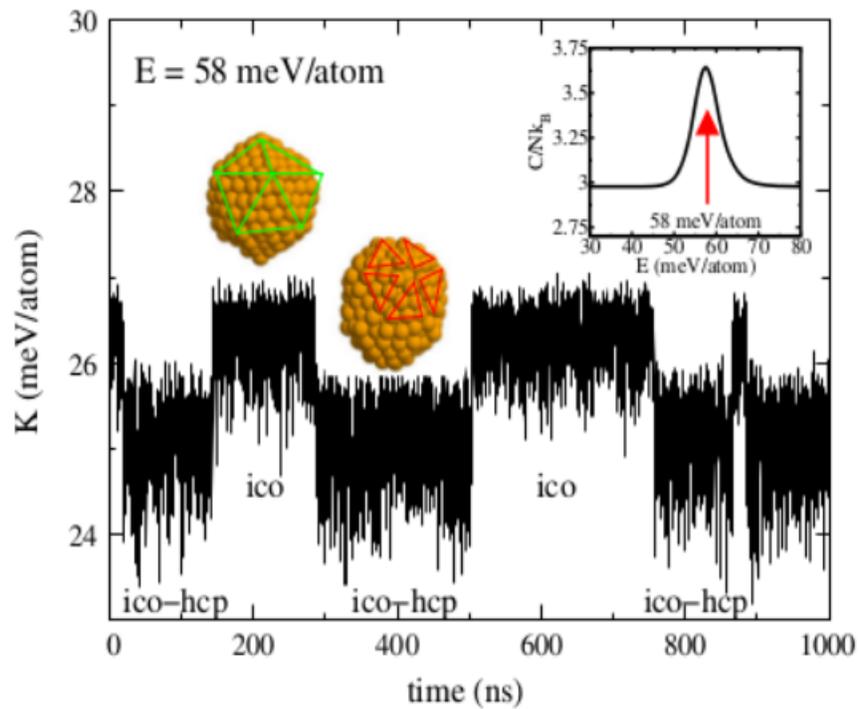


Figura 2.5: Calor específico estimado por aproximación armónica suponiendo solo dos estructuras inherentes para el sistema: las Configuraciones de equilibrio mecánico ico y ico-hcp. Eso predice la transición sólido sólido: un pico muy pequeño (de altura alrededor de 3.6 kB / átomo), ubicado a 58 meV / átomo. [4]

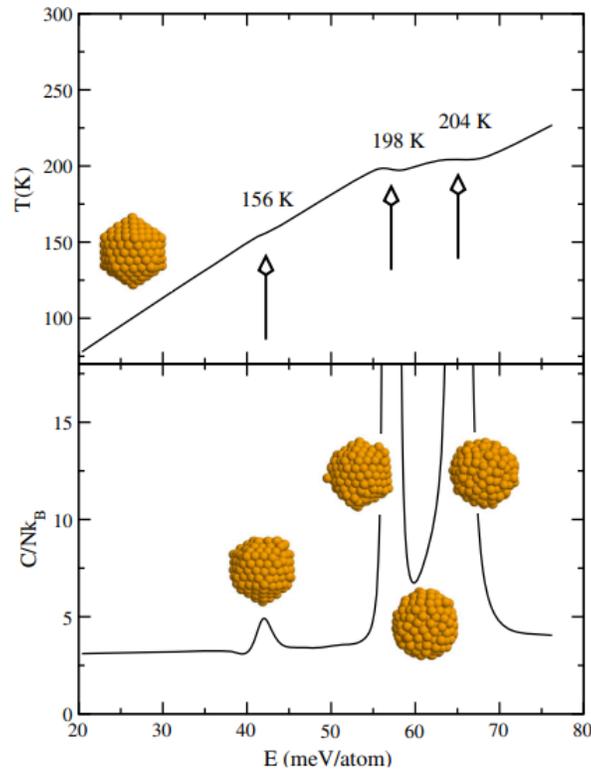


Figura 2.6: Termodinámica del conjunto microcanónico de clústeres de Na_{309} determinados por el método multistograma. [4]

junto esta formado por el conjunto de estados dinámicos visitado por un clúster libre que evoluciona a la energía de tales estados. Los estados cuyas energías se encuentran en la región de 68 a 80 meV/átomo fueron muestreados con la independencia de trayectorias de 100 cúmulos, cada una con 2.5 ns de extensión y los demás con evoluciones de 25 ns. Para cada estado, la distribución potencial de energía era calculado a partir de su muestra de microestados [4].

El modelo Gupta es incapaz de reproducir en todas las transiciones termodinámicas experimentadas por un conjunto de clústeres Na_{309} . Ciertamente, es incapaz de reproducir la fusión. Pero, no hay certeza de su incapacidad para reproducir la transición sólido-sólido. Sin embargo, una posible forma de resolver esta incertidumbre es para confirmar el modelo de subestimación de la cohesión de átomos poco coordinados. En cualquier caso, el modelo proporciona un candidato para la estructura desconocida en fase sólida de estos grupos. Es útil como una configuración inicial para buscar la estructura real de la misma [4].

2.4. Resumen

Las investigaciones de D. Tománek describen claramente las propiedades físicas que puede describir el modelo de interacción de Gupta para un cúmulo.

En las investigaciones para determinar los modos de fonón en la superficie H(hidrogeno) en Pd(paladio) (001) y Pd(paladio) (110) el modelo de Gupta se usa para determinar la matriz dinámica o la matriz de segunda derivadas, hacen un breve desarrollo analítico del modelo para después determinar los modos fononicos.

Las investigaciones para la determinación de la tensión elástica y efectos sobre las segregaciones usan el modelo de Gupta para determinar concentraciones superficiales de ciertos solutos a partir de la determinación de calor Q_{seg} .

En cuanto a las investigaciones de pequeños conglomerados se determinan las propiedades de ciertos cúmulos metálicos como energía de cohesión, estructuras de equilibrio mecánico y distancia promedio entre átomos. Todas estas propiedades se determinan a partir del modelo de interacción de Gupta para el cual los resultados fueron buenos aunque las limitaciones del modelo subestima ciertas propiedades que se ven reflejados en los resultados.

Específicamente en los cúmulos de Na_{309} el modelo de interacción de Gupta es crítico para determinación de la transición sólido-sólido para un ensamble microcanonico de Na_{309} , todo esto con el fin de predecir un candidato de la segunda estructura mas amarrado del cúmulo de Na_{309} .

Capítulo 3

Fundamentos

3.1. Introducción

En este capítulo se abordarán los conceptos y teorías fundamentales que servirán como base para esta investigación, dicho capítulo se dividirá en dos secciones. La primera sección abordaremos aspectos esenciales de la mecánica cuántica de muchos cuerpos. Explicaremos temas como, aproximación de Born-Oppenheimer, aproximación de Hartree Fock, Teoría Funcional de la Densidad, etc. Todo con el fin de poder describir la interacción entre átomos de un cúmulo. La segunda sección abordaremos lo necesario de mecánica cuántica para moléculas. En esta sección se abordará, temas como la Teoría de Orbitales Moleculares, aproximación de enlace fuerte, teorema de momentos. Esto con el fin de poder analizar detalladamente el modelo de interacción de Gupta.

3.2. Mecánica cuántica de muchos cuerpos

3.2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born-Oppenheimer es un tema central en la química moderna. Dicha aproximación se describirá de manera cualitativa. La aproximación consta en suponer que los núcleos de una molécula, son muy masivos comparados a la masa de los electrones de la misma molécula, por consiguiente esto nos permite desacoplar el movimiento nuclear con el movimiento electrónico, considerando a los núcleos fijos y los electrones en constante movimiento. Consideremos el Hamiltoniano de la molécula como la composición de dos Hamiltonianos uno electrónico y otro nuclear.

$$\hat{H} = \hat{H}_{elec} + \hat{H}_{nuc}. \quad (3.1)$$

La Ec 3.1 nos describe el desacoplamiento del movimiento electrónico con el movimiento nuclear. Considerando el Hamiltoniano electrónico y nuclear de la siguiente forma [5]:

$$\hat{H}_{elec} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (3.2)$$

$$\hat{H}_{nucl} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>1}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (3.3)$$

En la Ec 3.2 el primer término representa la energía cinética de los electrones, el segundo término representa la interacción atractiva electrón-núcleo, y el tercer término representa la interacción repulsiva electrón-electrón. En la Ec 3.3 el primer término representa la energía cinética de los núcleos, y el segundo término representa la interacción repulsiva núcleo-núcleo. Los vectores \vec{R} , \vec{r} representa la posición de los núcleos y electrones respectivamente, ambos están ilustrados en la Ecu 3.1.

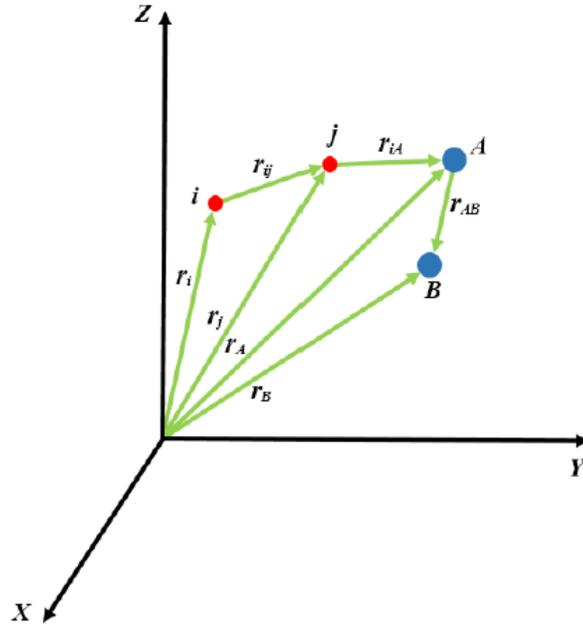


Figura 3.1: Representación de los M núcleos y N electrones mediante vectores de posición \vec{R} , \vec{r} respectivamente. [6]

La solución a la ecuación de Schrödinger tomando el hamiltoniano electrónico.

$$\hat{H}_{elec} \Phi_{elec} = \epsilon_{elec} \Phi_{elec}, \quad (3.4)$$

la función de onda es:

$$\Phi_{elec} = \Phi_{elec}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\}). \quad (3.5)$$

dicha función describe el movimiento electrónico del sistema. Como podemos observar, el movimiento electrónico depende explícitamente de las posiciones de los núcleos.

Habíamos mencionado que los núcleos son mucho más pesados que los electrones. Esto es aproximadamente 1840 veces, por lo que nos lleva a considerar los núcleos fijos. A consecuencia de lo mencionado la energía cinética de los núcleos se desprecia, por lo que el hamiltoniano nuclear

se reduce a [5]:

$$\hat{H}_{nucl} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>1}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \equiv \hat{T}_{NN}. \quad (3.6)$$

Entonces el Hamiltoniano de la molécula se reduce a:

$$\hat{H} = \hat{H}_{elec} + \hat{T}_{NN}. \quad (3.7)$$

Dado que el hamiltoniano asociado a los núcleos es una constante, el hamiltoniano asociado a la molécula se reduce, denominándolo hamiltoniano electrónico \hat{H}_{ele} .

$$\hat{H}_{ele} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + T_{NN} \quad (3.8)$$

En cuanto a la energía total [5].

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{nuc} \quad (3.9)$$

En cuanto a la energía nuclear.

$$E_{nuc} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>1}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (3.10)$$

Así la ecuación de Schrödinger del sistema electrónico es:

$$\hat{H}_{ele} \Phi_{elec}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\}) = \epsilon_{elec}(\{\vec{R}_A\}) \Phi_{elec}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\}) \quad (3.11)$$

Como se observa $\epsilon_{elec}\{\vec{R}_A\}$ está en función de las posiciones de los núcleos, esto significa que para cada configuración nuclear fija tendremos un valor de energía y función de onda diferente. Notemos que el sistema es muy extenso lo que provoca tener muchas variables, por lo que el sistema generalmente es imposible de resolverlo.

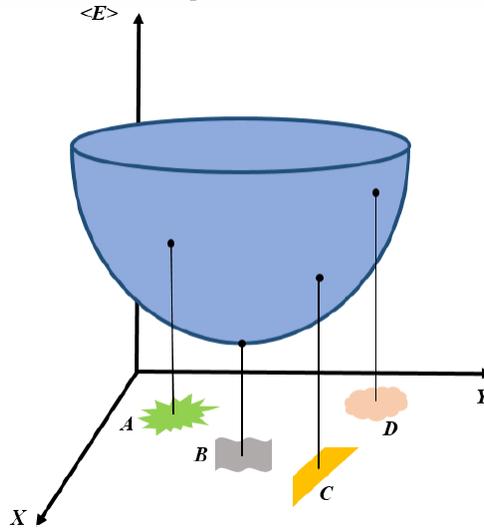


Figura 3.2: Gráfica de los valores esperados de energía de los sistemas electrónicos A, B, C, D. [6]

3.2.2. Principio variacional

Como hemos estado mencionando en el tema anterior, nos resulta generalmente imposible resolver la Ec 3.11. Al tener una ecuación con N variables el problema se vuelve generalmente irresoluble. Sin embargo existen métodos matemáticos que ayudan a reducir la complejidad del problema. Uno de ellos es el principio variacional.

A grandes rasgos el principio variacional consta de tomar una función de onda de prueba ψ y optimizarla hasta obtener un valor de energía mínima como se muestra en la Fig 3.2.

Consideremos un operador hermitiano \hat{O} en el cual definiremos su valor esperado como [5]:

$$\langle \hat{O} \rangle = \int \dots \int \psi_{trial}^* \hat{O} \psi_{trial} d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N \equiv \langle \psi_{trial} | \hat{H} | \psi_{trial} \rangle \quad (3.12)$$

Ahora lo que el principio variacional establece que la energía promedio calculada a partir de la Ec 3.12 sustituyendo el operador hermitiano \hat{O} por el operador Hamiltoniano \hat{H} , siempre será mayor o igual a una energía

E_0 la cual será la energía mínima asociada a la función de onda ψ_0 que se obtiene al optimizar la función de prueba ψ_{trial} [5].

$$\langle \psi_{trial} | \hat{H} | \psi_{trial} \rangle = E_{trial} \geq E_0 = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle \quad (3.13)$$

Aplicando dicho principio a un problema de muchos cuerpos como lo es una molécula, E_0 y ψ_0 son la energía del estado base y función de onda del estado base electrónico respectivamente.

3.2.3. Aproximación de Hartree-Fock

A lo largo de la discusión acerca de la ecuación de Schrödinger para una molécula, hemos estado discutiendo que se es generalmente imposible resolverla, aunque la aproximación de Born-Oppenheimer y el principio variacional han reducido la complejidad del problema. Necesitamos definir un subconjunto adecuado de funciones de onda que ofrezca una aproximación físicamente razonable a la función de onda exacta. La aproximación de Hartree-fock es la aproximación más simple para atacar el problema de muchos cuerpos, la aproximación consiste en aproximar un función de onda como el producto de N funciones de onda de un solo electrón. Esto significa que la nube multielectrónica del sistema compuesta por N electrones, se aproxima construyéndola con N nubes de un solo electrón. Respetando el principio de exclusión de Pauli, el producto de N funciones de onda de un único electrón se le conoce como *determinante de Slater* Φ_{sd} [5]:

$$\psi_0 \approx \Phi_{sd} = \frac{1}{\sqrt{N!}} = \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \dots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \dots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (3.14)$$

Las funciones de un solo electrón $\chi_i(\vec{x}_i)$ son llamados spin orbital, y están compuestos de un orbital espacial $\phi_i(\vec{r})$ y de una de las dos funciones spin,

$\alpha(s)$ o $\beta(s)$.

$$\chi(\vec{x}) = \Phi(\vec{r})\sigma(\vec{s}), \quad \sigma = \alpha(s), \beta(s) \quad (3.15)$$

Esto significa que dicha función de onda $\chi(\vec{x})$ tiene contenida toda la información de la estructura de la nube de un solo electrón y hacia donde apunta su spin. Las funciones spin tienen una propiedad importante que son definidas ortonormales, ($\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$ y $\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$) por lo que son independientes una de la otra. Por convención computacional, las funciones de onda de un único electrón suelen elegirse ortonormales como:

$$\int \chi^*(\vec{x}_i)\chi(\vec{x}_i)d\vec{x} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}, \quad (3.16)$$

donde tenemos que el símbolo de la delta de Kronecker δ_{ij} para el caso igual a 1 si $j = i$ y 0 si $i \neq j$. Las funciones de onda $\chi(\vec{x})$ tienen la interpretación física de representar la amplitud de probabilidad de encontrar un electrón con spin σ dentro de un cierto elemento de volumen $d\vec{x}$. El factor $(N!)^{(-1/2)}$ asegura que Φ_{sd} cumple con la condición de normalización, como se puede observar la Ec 3.14 el determinante de Slater es antisimétrica, ya que matemáticamente cambia el signo al intercambiar dos filas o dos columnas. Sin embargo queremos reiterar este punto que reemplazando la verdadera función de onda ψ_{exact} por un determinante de Slater Φ_{sd} , la aproximación se vuelve ruda. Ahora después de proponer una función de onda asociada al sistema, el siguiente paso es usar el principio variacional para tener el mejor determinante de Slater. En el esquema de Hartree-Fock las funciones de onda $\{\chi_i\}$ son variables bajo la restricción de que son ortonormales de modo que la energía obtenida es mínima [5].

$$E_{HF} = \delta E[\Phi_{sd}] \quad (3.17)$$

El valor esperado del operador Hamiltoniano asociado a la energía del sistema puede derivarse expandiendo el determinante de Slater y construyendo los términos individuales con respecto a las partes que la componen el Hamiltoniano. En resumen la energía HF está dada por:

$$E_{HF} = \langle \Phi_{sd} | \hat{H} | \Phi_{sd} \rangle = \sum_i^N (i | \hat{h} | i) + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N (ii | jj) - (ij | ji) \quad (3.18)$$

donde

$$(i|\widehat{h}|i) = \int \chi_i^*(\vec{x}_1) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right\} \chi_i(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 \quad (3.19)$$

define la contribución debida a la energía cinética y a la energía de interacción electrón-núcleo.

$$(ii|jj) = \int \int |\chi_i(\vec{x}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\chi_j(\vec{x}_2)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (3.20)$$

$$(ij|ji) = \int \int \chi_i(\vec{x}_1) \chi_j^*(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(\vec{x}_2) \chi_i^*(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (3.21)$$

Son las denominadas integrales de Coulomb y de intercambio y correlación respectivamente, dichos términos representan la correlación entre dos electrones. La energía HF de la Ecu 3.18 es un funcional de las funciones de onda de un solo electrón, $E_{HF} = E[\{\chi\}]$ por lo tanto, se aplica el principio variacional directamente a estas funciones de onda. La construcción de que $\{\chi_i\}$ permanezca ortonormal debe cumplirse en el proceso de minimización de energía. Por lo tanto se debe de introducir los multiplicadores de Lagrange ϵ_i en las ecuaciones resultantes. Las Ec 3.22 representan las ecuaciones de Hartree-Fock que determinan las funciones de onda óptimas

$$\widehat{f}\chi_i = \epsilon_i \chi_i, \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (3.22)$$

Aquellas ecuaciones tienen la apariencia de ecuaciones de eigenvalores, donde los multiplicadores de Lagrange representan los eigenvalores del operador \widehat{f} la interpretación física de los ϵ_i son las energías de cada orbital electrónico. El operador \widehat{f} es un operador efectivo de un solo electrón definido como:

$$\widehat{f} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} + V_{HF}(i). \quad (3.23)$$

Los dos primeros términos representan la energía cinética, de los electrones y la energía de interacción atractiva núcleo-núcleo respectivamente.

$V_{HF}(i)$ es el potencial de Hartree-Fock. Dicho potencial físicamente representa el campo promedio repulsivo en el cual está sumergido el i -ésimo electrón, dicho campo es originado por el resto de los electrones. Por lo tanto el operador $\frac{1}{r_{ij}}$ contenido en el Hamiltoniano es remplazado por un potencial efectivo V_{HF} . Consecuentemente a esta interacción electrón-electrón se toma de forma promedio. El operador V_{HF} tiene los siguientes componentes.

$$V_{HF} = \sum_j^N \hat{J}_j(\vec{x}_1) + \hat{K}_j(\vec{x}_1) \quad (3.24)$$

Donde \hat{J} es el operador de Coulomb definido como:

$$\hat{J}_j(\vec{x}_1) = \int |\chi_j(\vec{x}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\vec{x}_2 \quad (3.25)$$

La cual físicamente representa el campo que experimenta un electrón en la posición x_1 originado por la distribución de carga de otro electrón con función de onda χ_i . Recordemos que $\int |\chi_j(\vec{x}_1)|^2 d\vec{x}_2$, representa la probabilidad de encontrar dicho electrón sumergido en el campo promedio en un elemento de área de volumen $d\vec{x}_2$. En otras palabras el operador de Coulomb es la probabilidad de encontrar al electrón de referencia en la posición \vec{x}_2 donde se encuentra el otro electrón que produce el campo. El segundo término de la Ecu 3.25 es la contribución de intercambio de H-F. El operador H-F no tiene interpretación clásica, su interpretación es naturaleza cuántica, la cual proviene del operador spín:

$$\hat{K}_j \chi_j(\vec{x}_1) = \int \chi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(\vec{x}_2) \chi_j(\vec{x}_1) d\vec{x}_2 \quad (3.26)$$

Como es evidente el operador $\hat{K}_j(\vec{x}_1)$ presenta un intercambio de variables en las funciones de onda χ_i y χ_j . Consecuentemente este operador de intercambio correspondiente se llaman no locales. Es importante darse cuenta que la ocurrencia del termino de intercambio matemáticamente proviene de la propiedad antisimétrica del determinante de Slater, esto significa que la entidad física que se analiza son fermiones. El operador $\frac{1}{r_{ij}}$ no depende de las funciones asociadas al spín por lo tanto podemos

separar las funciones de onda χ_i y χ_j en su parte orbital y de spín e integrar independientemente. Debido a que los estados de spín son ortonormales, los electrones con spín similar sufren un intercambio, caso que sean antiparalelos, la condición de ortonormalidad obliga a que las integrales desaparezcan.

Finalmente debemos observar el teorema de Koopmans, la cual proporciona una interpretación física acerca de las energías de cada orbital electrónico ϵ_i que conforman la nube multielectrónica de la Ecu 3.23. En otras palabras, el teorema de Koopmans representa la energía necesaria ϵ_i para poder arrancar un electrón de la nube multielectrónica: $\epsilon_i = E_i - E_{N-1}^i = IE(i)$. Un hecho importante es que para hacer más fina la aproximación de Hartree-Fock para muchos electrones es necesario no solo tener un determinante de Slater si no un conjunto de determinante que representa la función de onda Φ_{sd} tal que Φ_{sd} es un función propia del Hamiltoniano y se define como una suma de los operadores de Hartree-Fock [5].

$$\hat{H}_{HF}\Phi_{sd} = E_{HF}^0\Phi_{sd} = \sum_i^N \hat{f}_i\Phi_{sd} = \sum_i^N \epsilon_i\Phi_{sd} \quad (3.27)$$

3.2.4. Teoría del Funcional de la Densidad

La teoría del funcional de la densidad (DFT), aplicada a sistemas electrónicos es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, donde la funcional de la energía electrónica es minimizada con respecto a la densidad electrónica. Es uno de los métodos más utilizados en los cálculos cuánticos de la estructura electrónica de la materia, tanto en la física de la materia condensada como en la química cuántica. Los métodos tradicionales dentro de las teorías de la estructura electrónica de la materia, en particular la teoría de Hartree-Fock y los derivados de este formalismo se basan en una función de onda multielectrónica. Si bien esta resolución de la ecuación de Schrödinger permite describir de forma exacta el comportamiento de los sistemas muy pequeños, su capacidad de predicción se ve limitada por el hecho de que sus ecuaciones son demasiado complejas de resolver numéricamente. La

DFT reformula el problema para ser capaz de obtener, por ejemplo, la energía y la distribución electrónica del estado fundamental, trabajando con el funcional de la densidad electrónica en vez de con la función de ondas. Una ventaja es que la densidad es una magnitud mucho más simple que la función de ondas y por lo tanto más fácil de calcular y en la práctica son accesibles sistemas mucho más complejos: la función de onda de un sistema de N electrones depende de $3N$ variables, mientras que la densidad electrónica sólo depende de 3 variables. Una desventaja es que, salvo los casos más simples, no se conoce de manera exacta el funcional que relaciona esta densidad con la energía del sistema. En la práctica, se usan funcionales que se han comprobado que dan buenos resultados.

A. Teorema de Hohenberg-Kohn Los teoremas que se enuncian a continuación expresan la base para la teoría de la densidad funcional.

Teorema I: Existe una correspondencia uno a uno entre la densidad del estado Base de un sistema de muchos electrones y el potencial externo que se genera al suponer la aproximación de Born-Oppenheimer [6].

Dado que en vez que trabajemos con una función de onda, trabajamos ahora con una densidad electrónica, dicha densidad tiene únicamente un potencial externo único. Como consecuencia inmediata se tiene que el valor esperado del estado base de cualquier observable, es un único funcional de la densidad electrónica exacta del estado base [5].

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho(r)] \quad (3.28)$$

Para un sistema de N electrones con un potencial externo, existe una única función de onda del sistema definido por la ecuación de Schrödinger. A partir de esta función de onda se obtiene una densidad electrónica que contiene la misma información que la función de onda exacta.

Teorema II: Dada la densidad electrónica de prueba $\rho'(r)$ tal que representa el número correcto de electrones, $\int \rho'(r) dr = N$ entonces [6]:

$$E[\rho'(r)] \geq E_0 \quad (3.29)$$

De aquí se puede decir que cada observable para el estado base del siste-

ma electrónico en estado estacionario se puede calcular de forma exacta a partir de la densidad electrónica, es decir que cada observable se puede describir como funcional de la densidad y la densidad del estado base puede ser calculada, usando argumentos variacionales. Por lo tanto la energía del estado base está en función de la energía cinética de los electrones, el campo externo generado por los núcleos y la energía de interacción repulsiva entre electrón- electrón como:

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] = F[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (3.30)$$

donde $F[\rho(r)]$ es el funcional de energía para las contribuciones cinética y de interacción electrón-electrón. Para solucionar el sistema solo faltaría conocer en términos de la densidad electrónica la forma explícita de $T[\rho(r)]$ y $V_{ee}[\rho(r)]$. Recordemos que una función es una regla que asigna a cada elemento de un primer conjunto un único elemento de un segundo conjunto; un funcional es una función cuyo dominio es un conjunto de funciones [5].

B. Modelo de Kohn y Sham Para hacer tratable la Ecu 3.30 debemos encontrar expresiones para $F[\rho(r)]$ y $V_{ext}[\rho(r)]$ la suposición básica es considerar funciones de onda φ_i ortonormales que determinen la densidad electrónica [7].

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.31)$$

Al tener la densidad electrónica en función de los φ_i . El funcional $F[\rho(\vec{r})]$ queda de la siguiente forma:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = (T[\rho] - T_s[\rho])(E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_c[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (3.32)$$

El funcional de intercambio y correlación tiene contenida toda la información acerca de lo desconocido del sistema, aunque tenemos la información de la energía cinética de los N electrones que eventualmente se conocen, el resto de la información que conforma al funcional $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ son las contribuciones de interacción electrónica repulsiva y los términos de intercambio que se vio en el esquema de Hartree-Fock. Cabe destacar que

el funcional de intercambio y correlación es también un funcional de $\rho(\vec{r})$. Expandiendo el funcional de energía $E[\rho(\vec{r})]$.

$$\begin{aligned}
E[\rho(\vec{r})] &= T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_{NE}[\rho] \\
&= T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} + E_{xc}[\rho] + \int V_{Ne}\rho(\vec{r})d\vec{r} \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_j \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{ij}} |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \\
&\quad + E_{xc}[\rho(\vec{r})] - \sum_i^N \int \sum_A^M \int \frac{Z_A}{r_{iA}} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{x}_1
\end{aligned} \tag{3.33}$$

Como hemos mencionado el termino E_{xc} es el término que se desconoce. Similarmente a la aproximación de Hartree-Fock aplicaremos el principio variacional y consideraremos de nuevo la condición de ortonormalidad $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$ esto nos da como resultados las ecuaciones de Kohn-Sham [7]:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\int \rho(\vec{r}_2) d\vec{x}_1 + V_{xc}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] \right\} \varphi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_1) \right] \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \tag{3.34}$$

Como comentario final V_{xc} es el potencial de intercambio y correlación que viene del termino E_{xc} . Como no se tiene ningún conocimiento de dicha energía, V_{xc} es la variación de E_{xc} , la tiene la siguiente forma:

$$V_{xc} \equiv \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \tag{3.35}$$

Si tuviéramos conocimiento de los términos E_{xc} y V_{xc} podríamos encontrar la energía del estado base de forma exacta, en el caso de la aproximación de Hartree-Fock la aproximación se hace desde el inicio, en cambio en DFT lo hace exacto tomando al sistema de forma completa.

3.3. Mecánica cuántica para moléculas

3.3.1. Teoría de Orbitales Moleculares

En física la teoría de orbitales moleculares es una aproximación al orbital molecular a través de la combinación lineal de orbitales atómicos, la aproximación al orbital molecular es un método para determinar los orbitales moleculares de un sistema de muchos cuerpos, la efectividad de la aproximación radica en la interferencia entre los orbitales moleculares. se asume que la función de onda ψ del orbital molecular está escrita de manera aproximada como una simple combinación lineal de los N orbitales atómicos constituyentes $|i\rangle$ de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\psi_j = \sum_{i=1}^n c_{ij} \chi_i \quad (3.36)$$

Los coeficientes pueden ser determinados numéricamente por sustitución de esta ecuación en la de Schrödinger y la aplicación del principio variacional. Este método se llama combinación lineal de orbitales atómicos y se utiliza en la química computacional.

De acuerdo con la teoría de los orbitales moleculares, los enlaces covalentes de las moléculas se forman por solapamiento de orbitales atómicos, de manera que los nuevos orbitales moleculares pertenecen a la molécula entera y no a un solo átomo. Durante la formación de un enlace, los orbitales atómicos se acercan y comienzan a solaparse, liberando energía a medida que el electrón de cada átomo es atraído por la carga positiva del núcleo del otro átomo. Cuanto mayor sea el solapamiento, mayor será el desprendimiento de energía y, por lo tanto, menor será la energía del orbital molecular. Si el proceso de aproximación de los átomos continúa, los núcleos atómicos pueden llegar a repelerse mutuamente, lo que hace que la energía del sistema aumente. Esto significa que la máxima estabilidad (mínima energía) se alcanza cuando los núcleos se encuentran a una distancia determinada que se conoce como longitud de enlace.

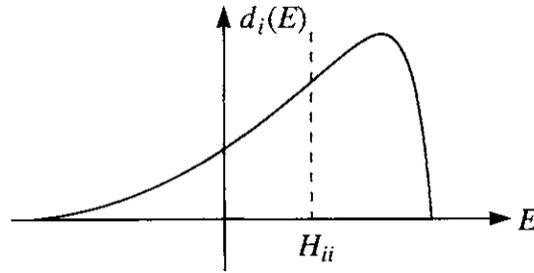


Figura 3.3: Grafica de la densidad local de estados al aplicar el tercer momento. Notemos que existe un cola por debajo de H_{ii} y un pico comprimido por debajo de H_{ii} [8]

3.3.2. Teorema de momentos

Este teorema relaciona los momentos de la densidad local de estados con la topología del entorno atómico del átomo de un cumulo.

$$\mu^{(n)} = \int_{-\infty}^{+\infty} (E - H_{ii})^n d_i(E) dE, \quad (3.37)$$

donde $(\mu_0)^n$ representa el número de momentos aplicados a la densidad local de estados, E son los valores de energía del electrón en el campo autoconsistente, H_{ii} son los elementos de la matriz asociada a la energía del electrón en el campo nuclear en la base de los orbitales atómicos y $d_i(E)$ representa la densidad local de estados la cual esta definida como [8]:

$$d_i(E) = \sum_{E_k} | \langle i | \psi_k \rangle |^2 \delta(E - E_k). \quad (3.38)$$

Si aplicamos el momento $n = 0$, se obtiene

$$\mu^{(0)} = \int_{-\infty}^{+\infty} (E - H_{ii})^0 d_i(E) dE = \int_{-\infty}^{+\infty} d_i(E) dE = 1. \quad (3.39)$$

La razón de que el momento $n = 0$ de como resultado 1 es por la condición de normalización de la densidad local de estados. Si aplicamos el

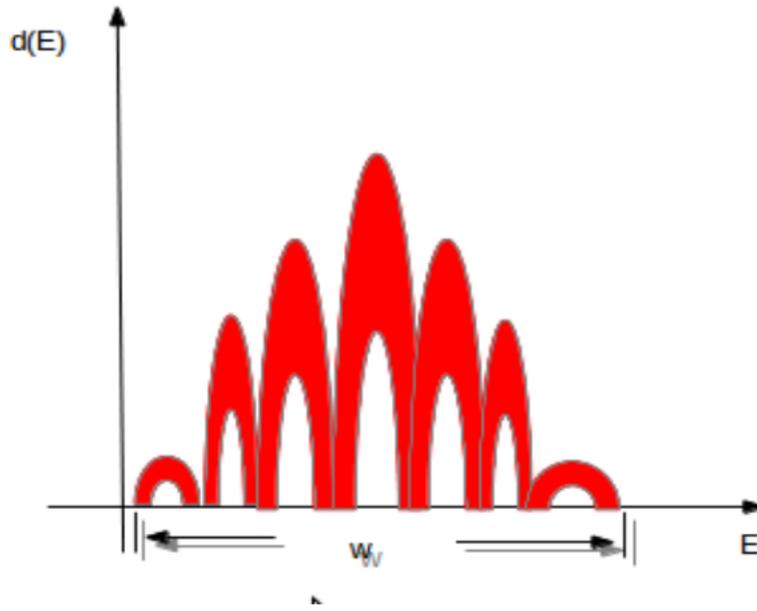


Figura 3.4: Grafica de la densidad local de estado al aplicar el segundo momento w_i representa el ancho de banda asociado a la densidad local de estado correspondiente.

momento $n = 1$.

$$\mu^{(1)} = \int_{-\infty}^{+\infty} (E - H_{ii}) d_i(E) dE = 0. \quad (3.40)$$

Obtenemos el centro de gravedad relacionado a H_{ii} , por lo general μ^2 es 0 ya que el centro de gravedad es H_{ii} . si aplicamos momento $n = 2$.

$$\mu^{(2)} = \int_{-\infty}^{+\infty} (E - H_{ii})^2 d_i(E) dE. \quad (3.41)$$

Obtenemos el momento de inercia de la densidad local de estados relacionado al centro de gravedad. La raíz cuadrada de μ^2 nos da la medida de anchura de la densidad local de estados correspondiente.

si aplicamos momento $n = 3$.

$$\mu^{(3)} = \int_{-\infty}^{+\infty} (E - H_{ii})^3 d_i(E) dE \quad (3.42)$$

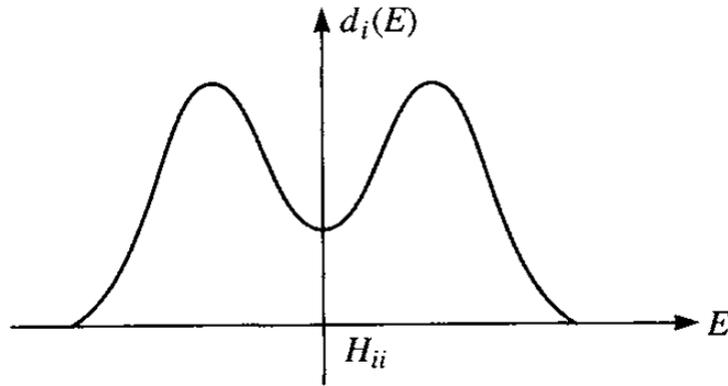


Figura 3.5: Grafica de la densidad local de estado cuando se aplica el cuarto momento. [8]

El tercer momento mide la asimetría de la densidad local de estado relacionado al centro de gravedad como la muestra la Fig 3.3.

Si aplicamos momento $n = 4$.

$$\mu^{(4)} = \int_{-\infty}^{+\infty} (E - H_{ii})^4 d_i(E) dE \quad (3.43)$$

Obtenemos la medida en la que tiende el *gap* en el punto medio de la densidad local de estado como se muestra en la Fig 3.5.

Insertando la Ec 3.38 en la Ecu ?? tenemos:

$$\mu^{(n)} = \sum_{E_k} \int_{-\infty}^{+\infty} (E - H_{ii})^n |\langle i | \psi_k \rangle|^2 \delta(E - E_k) dE \quad (3.44)$$

Aplicamos una expansión en series de Taylor al termino $(E - H_{ii})^n$ alrededor de $E = E_k$.

$$\begin{aligned} (E - H_{ii})^n &= \sum_{l=0}^{\infty} \frac{f^{(l)}(E)}{l!} \Big|_{E=E_k} (E - E_k)^l \\ &= (E - H_{ii})^n + n(E - H_{ii})^{n-1} \Big|_{E=E_k} (E - E_k) + n(n-1)(E - H_{ii})^{n-2} \Big|_{E=E_k} \\ &\quad (E - E_k)^2 + \dots \end{aligned} \quad (3.45)$$

Haciendo la respectiva sustitución tenemos:

$$(E - H_{ii})^n = (E_k - H_{ii})^n + n(E_k - H_{ii})^{n-1}(E - E_k) + n(n-1)(E_k - H_{ii})^{n-2}(E - E_k)^2 + \dots \quad (3.46)$$

Sustituyendo la Ecu 3.45 en la Ecu 3.43.

$$\begin{aligned} \mu^{(n)} = \sum_{E_k} \{ & \int_{-\infty}^{+\infty} (E_k - H_{ii})^n | \langle i | \psi_k \rangle |^2 \delta(E - E_k) dE \\ & + \int_{-\infty}^{+\infty} n(E_k - H_{ii})^{n-1} (E - E_k) | \langle i | \psi_k \rangle |^2 \delta(E - E_k) dE \\ & + \int_{-\infty}^{+\infty} n(n-1)(E_k - H_{ii})^{n-2} (E - E_k)^2 | \langle i | \psi_k \rangle |^2 \delta(E - E_k) dE \\ & + \dots \}, \end{aligned} \quad (3.47)$$

Si se resuelven todas las integrales, solo sobrevive la primera las demás se aniquilan gracias a la delta de Dirac $\delta(E - E_k)$ por lo tanto la Ec 3.46 se reduce a [8]:

$$\begin{aligned} \mu^{(n)} &= \sum_{E_k} (E_k - H_{ii})^n | \langle i | \psi_k \rangle |^2 \\ &= \sum_{E_k} \langle i | \psi_k \rangle (E_k - H_{ii})^n \langle \psi_k | i \rangle, \end{aligned} \quad (3.48)$$

Podemos interpretar como la matriz de elementos a un operador W donde W es:

$$W = \sum_{E_k} | \psi_k \rangle (E_k - H_{ii})^n \langle \psi_k | \quad (3.49)$$

Este operador es simplemente:

$$W = (H - H_{ii})^n \quad (3.50)$$

es facil verificar que este operador es simplemente [8]:

$$H = \sum_{E_k} |\psi_k \rangle E_k \langle \psi_k| \quad (3.51)$$

Por lo tanto la Ec 3.46 se reduce a:

$$\mu^n = \langle i | (H - H_{ii})^n | i \rangle \quad (3.52)$$

Así, $\mu^{(0)} = \langle i | i \rangle = 1$, y $\mu^{(1)} = \langle i | (H - H_{ii}) | i \rangle = (H - H_{ii}) \langle i | i \rangle = 0$, confirmamos que el centro de gravedad de la densidad local de estados es H_{ii} . ¿Pero para el momento $\mu^{(2)}$? Vamos a evaluar $\mu^{(2)}$ la completes de la base.

$$\begin{aligned} \mu^{(2)} &= \langle i | (H - H_{ii})^2 | i \rangle = \langle i | (H - H_{ii})(H - H_{ii}) | i \rangle \\ &= \sum_{i'} \langle i | (H - H_{ii}) | i' \rangle \langle i' | (H - H_{ii}) | i \rangle \end{aligned} \quad (3.53)$$

La suma sobre (i) es sobre toda la base, pero en los primeros vecinos, solo aquellos átomos i' son los vecinos del átomo (i) y no son cero en la matriz de elementos $\langle i | (H - H_{ii}) | i' \rangle$. Además, $\langle i | (H - H_{ii}) | i \rangle = 0$, y $\langle i | (H - H_{ii}) | i' \rangle = H_{ii'}$ para $i \neq i'$, asi podemos simplificar la Ecu 3.53 como:

$$\mu^{(2)} = \sum_{i' \neq i} H_{ii'} H_{i'i} \quad (3.54)$$

Cada termino $H_{ii'} H_{i'i}$ describe a un electrón iniciando en el sitio (i), y saltando al primer vecino del sitio (i) y regresando al sitio i. esto describe un camino de dos saltos del átomo i. Por lo tanto el segundo momento de la densidad local de estados es así la suma de todos los 2 saltos de caminos, y esto se ilustra en la figura 3.6 (a) para un cristal hexagonal de 2 dimensiones en un cristal perfecto donde el número de coordinación es Z y los primeros vecinos de las integrales de saltos son β , el segundo momento de la densidad local de estado es así $Z\beta$. La raíz cuadrada del segundo momento de la densidad local de estado significa el valor del ancho de banda de la densidad local de estados correspondiente [8].

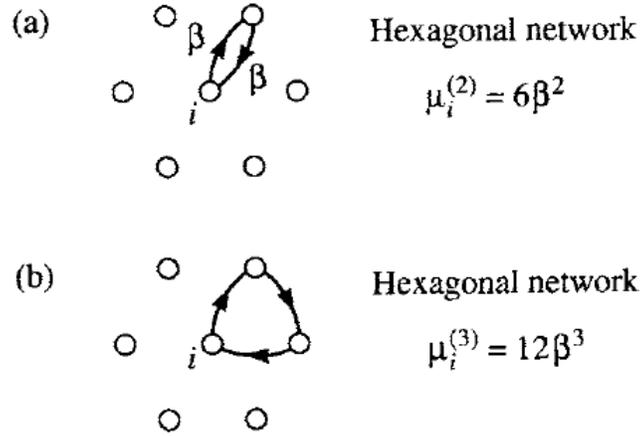


Figura 3.6: Caminos que contribuyen al segundo momento (a), y (b) es el tercer momento de la densidad local de estados de un cristal hexagonal en 2 dimensiones. [8]

Es sencillo generalizar este resultado para mayores momentos. Por ejemplo el tercer momento se define como:

$$\mu^{(3)} = \sum_{i' \neq i} \sum_{i'' \neq i' \neq i} H_{ii'} H_{i'i''} H_{i''i} \quad (3.55)$$

La cual es la suma de todas las integrales de salto que inician y terminan en el sitio i como lo ilustra la figura 3.5 (b). así llegamos al teorema de momentos

El n – esimo momento de la densidad local de estados del sitio i es la suma de todos los caminos de n saltos de longitud que empiezan y terminan en dicho sitio.

Vamos a darnos un momento para apreciar el resultado del teorema. La determinación de la densidad local de estados es un trabajo duro de conseguir. Pero sin saber con precisión la densidad local de estados, podemos obtenerla a través del teorema de momento. Los valores exactos de los momentos de la densidad local de estados se puede saber simplemente contando los caminos cerrados alrededor del sitio en el espacio real. Conociendo solo los primeros cuatro momentos, podemos hacer comentarios inteligentes sobre la forma que tiene la densidad local del estado [8].

3.3.3. Aproximación de enlace fuerte

En Física del Estado Sólido, el tight binding model (o TB model) es una aproximación que consiste en la intensidad de la interferencia entre orbitales atómicos. El modelo concluye que entre más lejos estén los orbitales atómicos su interferencia será menos intensa. El método es aplicado a una amplia variedad de sólidos y da buenos resultados cualitativos en muchos casos.

Desde el punto de vista matemático si se desea describir las propiedades de un metal debemos calcular las energías de los electrones en un cristal esto significa resolver la ecuación de Schrödinger. Para obtener la matriz hamiltoniana necesitamos una base completa de funciones. Usaremos funciones de onda de Bloch.

$$\phi_n(\vec{r}) = \sum_j \exp[ikR_j] \psi_n(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (3.56)$$

Tomando en cuenta la normalización de las funciones.

$$\phi_n(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_j \exp[ikR_j] \psi_n(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (3.57)$$

donde los elementos ϕ_n del hamiltoniano tiene la forma:

$$\langle \phi_m | H | \phi_n \rangle = \frac{1}{N} \sum_{j,i} \exp[ik(R_j - R_i)] \int \psi_m^*(\vec{r} - \vec{R}_i) H \psi_n(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (3.58)$$

donde N representa el número de celdas $R_j - R_i$ es el vector desplazamiento. Desde el átomo donde se encuentra el orbital n al átomo donde se encuentra el orbital m. simplificando la ecuación:

$$\langle \phi_m | H | \phi_n \rangle = \frac{1}{N} \sum_{j,i} \exp[ik(R_j - R_i)] \langle \psi_m | H | \psi_n \rangle \quad (3.59)$$

La aproximación consta en la siguiente hipótesis: Entre más lejos se encuentren los dos átomos en cuestión, más pequeño va a ser la integral.

$$\langle \psi_m | H | \psi_n \rangle = \langle \psi_m | E | \psi_n \rangle = E \langle \psi_m | \psi_n \rangle \quad (3.60)$$

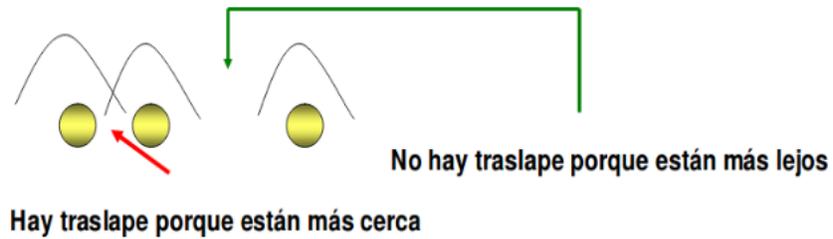


Figura 3.7: Átomos en interferencia según la distancia entre ellos.

$\langle \psi_m | \psi_n \rangle$ representa el traslape entre los átomos, mientras más cerca se encuentren dichos átomos mayor será el valor del traslape entre estos dos átomos, en caso contrario el traslape decaerá mientras estos dos átomos estén lo más alejados, como se ve en la Fig 3.6.

Capítulo 4

Metodología

4.1. Introducción

En la presente sección abordaremos la metodología que se siguió para poder cumplir con los objetivos específicos de la investigación. Explicaremos a detalle la descripción de modelo de interacción de Gupta con el fin de comprender su estructura y encontrar sus limitaciones. Otro punto importante será el uso de la teoría funcional de la densidad. Para eso haremos uso de la herramienta computacional que implementa DFT a través de la aplicación llamada VASP que es la que se encarga de reproducir todos los cálculos correspondientes a DFT, para eso daremos ciertos pasos para usar VASP, instruiremos y describiremos los archivos de entrada y los archivos de salida para la comprensión de esta aplicación. Después de entender los resultados que nos proporciona VASP daremos a conocer la idea de como obtener la energía de cohesión de un átomo al cúmulo a nivel de DFT ya que desafortunadamente la energía de cohesión del cúmulo a nivel DFT se obtiene como un todo es decir que no tenemos la energía de cohesión de un cúmulo en función de las energías de cada átomo como lo proporciona el modelo de interacción de Gupta. Esto es importante ya que si no tenemos la energía de cohesión por átomo a nivel DFT no podremos compararlo con Gupta. Obteniendo la energía de cohesión de un átomo al cúmulo a nivel DFT se pasará a la comparación entre el modelo de interacción de Gupta con DFT. Todo

con el objetivo de saber cuánto, el modelo de Gupta, subestima la energía de cohesión a la energía de cohesión que nos proporciona DFT.

4.2. Descripción del modelo de Gupta

El modelo de interacción de Gupta es un modelo muy útil para la determinación de la cohesión de diferentes cúmulos metálicos también dicho modelo es usado para transiciones de fase de dichos cúmulos, lo interesante del modelo de Gupta es que pese a que es un modelo muy sencillo reproduce muy bien algunas propiedades de los cúmulos metálicos. Esta es la razón por la que analizaremos su descripción para determinar y entender que propiedades del sistema subestima dicho modelo. Iniciamos partiendo de la definición de cohesión. La cohesión en una molécula es la energía con la que están amarrados los átomos que conforman la molécula. Una molécula se puede representar como un conjunto de electrones y núcleos en interacción, la cual dichas interacciones son las responsables de mantener a la molécula estable. Al tener energías de repulsión y atracción existen también fuerzas de repulsión y atracción a través del gradiente de la energía. Las fuerzas repulsivas son originadas por los núcleos y las fuerzas atractivas por los electrones. Por lo tanto la energía de cohesión de la molécula la podemos interpretar como la acción simultanea de la energía de interacción repulsiva generada por los núcleos y la energía de interacción atractiva generada por los electrones como:

$$U_{coh} = U_{el} + U_{rep}, \quad (4.1)$$

donde U_{coh} es la energía de cohesión de la molécula U_{el} es la energía de interacción atractiva y U_{rep} es la energía de interacción repulsiva. Como se había mencionado la nube electrónica es la identidad que origina la energía de atracción, dado que la nube electrónica es una entidad que posee estados cuánticos, lo interesante de esta entidad cuántica es que posee estados estacionarios y se encuentra en el estado base, por lo tanto el valor de energía del estado base de la nube es la energía de interacción atractiva. Dado que es irresoluble obtener la energía del estado base a partir de la ecuación de Schrödinger, la nube multieletrónica se obtiene

con las estados estacionarios de un solo electrón.

$$E_0 = 2 \sum_n^N E_n \quad (4.2)$$

E_0 es la energía del estado base de la nube multielectrónica, E_n son los valores de energía de un único electrón bajo las condiciones del campo generado por los núcleos y del campo promedio generado por el resto de los electrones. Sin embargo E_0 es la energía que se necesita para fragmentar la molécula en núcleos y electrones y lo que se requiere es la energía necesaria para fragmentar la molécula en átomos, por lo que está dicha energía E_0 se le restará una energía $N\alpha$. Si la molécula está compuesta por átomos similares entonces U_{el} quedaría como:

$$U_{el} = 2 \sum_n^N (E_n - \alpha) \quad (4.3)$$

Donde α es la energía del electrón en el estado base del átomo. Podemos sustituir la sumatoria por una integral de la siguiente forma:

$$U_{el} = 2 \int_{-\infty}^{E_f} (E - \alpha) D(E) dE \quad (4.4)$$

$D(E)$ es la densidad de estados de un solo electrón definida como:

$$D(E) = \sum_{E_k} \delta(E - E_k) \quad (4.5)$$

Como U_{el} se interpreta como la energía necesaria para dividir la nube electrónica en nubes atómicas independientes, es conveniente tener a U_{el} en función de la densidad local de estado. Para eso usaremos como aproximación la densidad local de estados de un solo electrón $|\psi_k\rangle$ es una combinación lineal de orbitales atómicos.

$$|\psi_k\rangle = \sum_i \langle i | \psi_k \rangle |i\rangle \quad (4.6)$$

Teniendo en cuenta esto podemos definir la densidad local de estados como:

$$d_i(E) = \sum_{E_k} | \langle i | \psi_k \rangle |^2 \delta(E - E_k) \quad (4.7)$$

La interpretación física de la densidad local de estados es la contribución que tiene el orbital atómico a todos los orbitales moleculares del sistema. Por consecuencia se dice que para cada sitio atómico existe una densidad local de estados. Si existen sitios atómicos iguales la densidad local de estados será la misma, otras palabras átomos con el mismo entorno atómico tendrán la misma densidad local de estados. Esto es importante ya que la densidad local de estado conserva las simetrías que pueda tener la molécula. Si sumamos todas las densidades locales de todos los sitios atómicos recuperamos la densidad local de estado.

$$\sum_i d_i(E) = D(E) \quad (4.8)$$

Demostrar dicha recuperación de la $D(E)$ es sencilla si tomamos en cuenta la condición de normalización.

$$\sum_i | \langle i | \psi_k \rangle |^2 = 1 \quad (4.9)$$

Teniendo entendido y definida la densidad local de estados podemos escribir U_{el} en función de ella.

$$U_{el} = 2 \sum_i \int_{-\infty}^{E_f} (E - \alpha) d_i(E) dE \quad (4.10)$$

Se puede apreciar que mientras más grande sea el valor de la integral esta contribuirá con más valor a la energía de atracción U_{el} dado que la integral esta en función de la densidad local de estados, existirá algunas $d_i(E)$ donde su contribución al valor de la integral será despreciable, por lo que se aproxima el valor exacto de la densidad local de estados por una que tenga solo los $d_i(E)$ de mayor contribución por la integral. Por lo tanto se

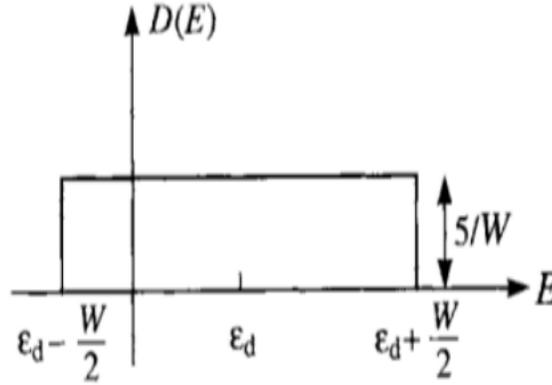


Figura 4.1: Función rectangular de la densidad de estados $D(E)$ con un ancho de banda ϵ_d para un metal de transición. [9]

propone por simplicidad una densidad local de estados de forma triangular de altura $\frac{L}{W}$ donde $L = 2l + 1$ donde l es el número cuántico azimutal y ancho W la cual representa al ancho de banda como se muestra en la Fig 4.1 sustituyendo la densidad local de estados en la energía de atracción U_{el} [9].

$$U_{el} \approx 2 \sum_i \int_{\alpha - \frac{W_i}{2}}^{E_f} (E - \alpha) \frac{L}{W_i} dE \quad (4.11)$$

Agrupando términos

$$U_{el} \approx 2 \sum_i \left(\frac{L}{W_i} \int_{\alpha - \frac{W_i}{2}}^{E_f} E dE - \frac{W_i}{2} \int_{\alpha - \frac{W_i}{2}}^{E_f} \frac{L}{W_i} dE \right) \quad (4.12)$$

Usamos el siguiente artificio

$$\int_{\alpha - \frac{W_i}{2}}^{E_f} E dE = \frac{1}{2} \int_{\alpha - \frac{W_i}{2}}^{E_f} d\left(\frac{E^2}{2}\right) \quad (4.13)$$

Multiplicando todo por $\frac{L}{W_i} \frac{W_i}{L}$

$$U_{el} \approx \sum_i \frac{W_i}{L} \left[\int_{\alpha - \frac{W_i}{2}}^{E_f} \left(\frac{L}{W_i} \right)^2 d\left(\frac{E^2}{2} \right) - L \int_{\alpha - \frac{W_i}{2}}^{E_f} \frac{L}{W_i} dE \right] \quad (4.14)$$

Definimos $2 \int_{\alpha - \frac{W_i}{2}}^{E_f} \frac{L}{W_i} dE = n_i$

$$U_{el} \approx \sum_i \frac{W_i}{L} \left(\frac{n_i^2}{4} - \frac{L}{2} n_i \right) \approx - \sum_i \frac{W_i}{4L} n_i (2L - n_i) \quad (4.15)$$

Donde n_i es la ocupación efectivo de la banda puesto que n_i , es igual de electrones l (de valencia) por átomo, la Ec 4.15 expresa el resultado: la energía electrónica de enlace de cada átomo es proporcional al ancho de banda efectivo de su correspondiente densidad local de estados. Para relacionar el ancho W_i , de la banda con el entorno local atómico en el sitio i , se emplea el teorema de momentos formulado por F. Cyrot-Lackmann, el cual establece: El n -simo momento de la densidad local de estados del sitio i , es la suma de todos los caminos de n saltos de longitud que empiezan y terminan en dicho sitio. Aplicándolo al segundo momento de la densidad local de estados correspondiente al sitio i , μ_i , se tiene [9]:

$$\mu^{(2)} = \int_{-\infty}^{+\infty} (E - H_{ii})^2 d_i(E) dE = \sum_{j \neq i} \langle i | H | j \rangle \langle j | H | i \rangle \quad (4.16)$$

Si el centro de gravedad es α y por simplicidad usamos únicamente orbitales $1s$ entonces la aplicación al segundo momento a la densidad local de estados queda de la siguiente forma:

$$\mu^{(2)} = \int_{\alpha - \frac{W_i}{2}}^{\alpha + \frac{W_i}{2}} (E - \alpha)^2 \frac{1}{W_i} dE \quad (4.17)$$

Al tener una integral elemental se propone el siguiente cambio de variable ($(E - \alpha) = \epsilon$), por lo cual llegamos al siguiente resultado:

$$\int_{-\frac{W_i}{2}}^{+\frac{W_i}{2}} (\epsilon)^2 \frac{1}{W_i} d\epsilon = \frac{W_i^2}{12} \quad (4.18)$$

Sustituyendo el ancho de banda W_i en función del segundo momento.

$$W_i = \left\{ 12 \sum_{j \neq i} | \langle i | H | j \rangle |^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (4.19)$$

es decir, el ancho de banda de la densidad local asociada a cada átomo es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la suma de las integrales de salto que van desde éste a los átomos restantes. Puesto que los orbitales atómicos decaen exponencialmente, se espera que las integrales de traslape efectivo $t_{ij} \equiv | \langle i | H | j \rangle | \sim \exp[-q \frac{r_{ij}}{r_0}]$: donde q es una constante que determina la razón de decaimiento del traslape.

$$| \langle i | H | j \rangle |^2 = ((\exp[q])(\exp[\frac{r_{ij}}{r_0}]))^2 = \exp[2q(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1)] \quad (4.20)$$

$\exp[q]$ es la constante de proporcionalidad del traslape efectivo. Por lo tanto el ancho de banda queda de la siguiente manera:

$$W_i = \sum_{j \neq i} \left\{ 12 \exp[2q(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1)] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (4.21)$$

Sustituimos la Ecu 4.21 en la Ecu 4.15.

$$U_{el} = - \sum_i \frac{12^{\frac{1}{2}}}{4L} n_i (2L - n_i) \sum_{j \neq i} \left\{ \exp[2q(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1)] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (4.22)$$

Nombramos $\frac{12^{\frac{1}{2}}}{4L} n_i (2L - n_i) = \zeta_0$ donde ζ_0 expresa la intensidad del traslape de los orbitales atómicos, sustituyendo en la Ecu 4.22.

$$U_{el} = - \sum_i \zeta_0 \sum_{j \neq i} \left\{ \exp[2q(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1)] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (4.23)$$

En resumen, al acercar los N átomos entre sí se generan estados moleculares de energía menor que la de los atómicos. Al ser ocupados estos nuevos estados por los electrones de valencia, la energía electrónica del

sistema como un todo, baja. Cuanto más se acercan los átomos entre sí el traslape de los orbitales atómicos aumenta, incrementándose la magnitud de las integrales de salto. Esto se expresa en la Ecu 4.23, como el aumento de la magnitud de los términos $\exp[2q(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1)]$, provocado por la disminución de las distancias inter atómicas r_{ij} , incrementando las energías de enlace U_{el} . Para que se manifieste el equilibrio en el sistema, es necesario compensar la fuerza atractiva inducida por los estados electrónicos moleculares. Al acercar los átomos entre sí el principio de exclusión de Pauli prohíbe la interpenetración de los carozos. El hecho de que esta regla realmente se cumpla en el mundo físico, implica la existencia de una fuerza repulsiva de corto alcance. Esta interacción de volumen excluido se modela mediante el potencial de Born-Mayer [9]:

$$U_{rep} = \sum_i \epsilon_0 \sum_{j \neq i} \exp[-p(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1)] \quad (4.24)$$

Por último, sumando las expresiones encontradas para U_{el} y U_{rep} (aproximación Born-Oppenheimer) obtenemos el potencial que describe la interacción interatómica en un cúmulo metálico:

$$U_{coh}\{\vec{r}\} = \sum_{i=1}^N U_{coh}(i) \quad (4.25)$$

donde:

$$U_{coh}(i) = \epsilon_0 \sum_{j \neq i} \{\exp[-p(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1)]\} - \zeta_0 \sum_{j \neq i} \{\exp[2q(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1)]\}^{\frac{1}{2}} \quad (4.26)$$

r_0 , ϵ_0 , ζ_0 , p , y q son parámetros ajustables a propiedades del bulto. Sus magnitudes, se obtienen a partir de los valores experimentales de energía cohesiva, parámetro de la red, modulo del bulto y constantes elásticas. También se extraen de los resultados mecano cuánticos de estructura y energía cohesiva del bulto [9].

4.3. Utilización de VASP

En esta subsección explicaremos los pasos para poder usar la aplicación de VASP desde la infraestructura que se necesita para correr dicha aplicación como también la descripción de los archivos de entrada y de salida para la aplicación.

Antes de realizar un cálculo necesitamos crear y entrar con una cuenta especialmente hecha para trabajar con VASP ya que se requiere tener licencia para ejecutar este programa. Es clave comentar que aunque este software no es de libre distribución, una vez que se compra la licencia se facilita su utilización desde cualquier equipo de cómputo.

Es importante notar que para poder realizar nuestros cálculos necesitamos contar con un equipo de supercómputo el cual tenga cargado el programa y todas sus librerías, así como la licencia para poder usarla. Esto es esencial ya que los tiempos de cálculo son más cortos usando estos equipos que si se hicieran en una pc convencional. Lo anterior no implica que sea indispensable contar con un equipo de supercómputo, pero si es importante tomar en cuenta este criterio. En caso de no tener un equipo propio es factible usar algún equipo de supercómputo de algún instituto, para ello es necesario gestionar la posibilidad de poder usarlo con el administrador del equipo el cual debería otorgar una cuenta de usuario para poderse conectar desde cualquier equipo de cómputo desde una terminal, que cuente con un sistema operativo UNIX (Linux o Mac).

Para poder conectarnos a una supercomputadora necesitamos ejecutar un protocolo de conexión remota, para ello ingresar un comando ssh, este comando ejecuta un protocolo de conexión y por medio del cual podremos ingresar. Ejemplo para entrar desde una cuenta [6]:

```
ivan@ivan-Satellite-L835:~$ ssh jareyes@148.247.115.11
jareyes@148.247.115.11's password: █
```

Figura 4.2: Ejemplo de ejecución del protocolo ssh para conexión remota.

En este punto ya estaremos conectados a la supercomputadora con la que vayamos a trabajar, que en el caso del ejemplo se llama ABACUS. Es importante que al entrar creamos un carpeta donde se guarden todos los archivos de salidas que nos entregue la aplicación después de finalizar su trabajo. En este ejemplo tenemos que crear nuestra subdirectorio adentro del directorio scratch ya que las reglas de ABUCUS nos indica que todos archivos guardados que proporciono cualquier aplicación debe de estar guardada en este directorio. Un ejemplo seria el siguiente [6]:

```
[jareyes@service1 scratch]$ mkdir Na309_ico_equil/
```

Figura 4.3: Ejemplo para la creación de carpeta de trabajo.

La forma en como se hace un cálculo de la estructura de la nube electrónica de un cúmulo, es introduciendo primeramente 4 archivos de entrada que contienen información detallada del cúmulo en estudio.

```
INCAR KPOINTS POTCAR POSCAR
```

Figura 4.4: Archivos de entrada que necesita el software de VASP.

El archivo INCAR es el archivo de entrada central de VASP. Determina "qué hacer y cómo hacerlo". Ver Fig 4.4.

El archivo KPOINTS contiene información de una red cristalina, se especifican las coordenadas y el peso. Este archivo nos demuestra la forma en la que VASP determina la estructura de la nube electrónica de un cúmulo, y lo hace suponiendo que las propiedades de una red cristalina conformada por un cierto número infinito de cúmulos idénticos son iguales a las propiedades que tiene el cúmulo en cuestión. Para el programa le resulta más sencillo trabajar con la red cristalina que con el cúmulo en sí [6].

La peculiaridad de esta red cristalina que construye VASP, es que cada

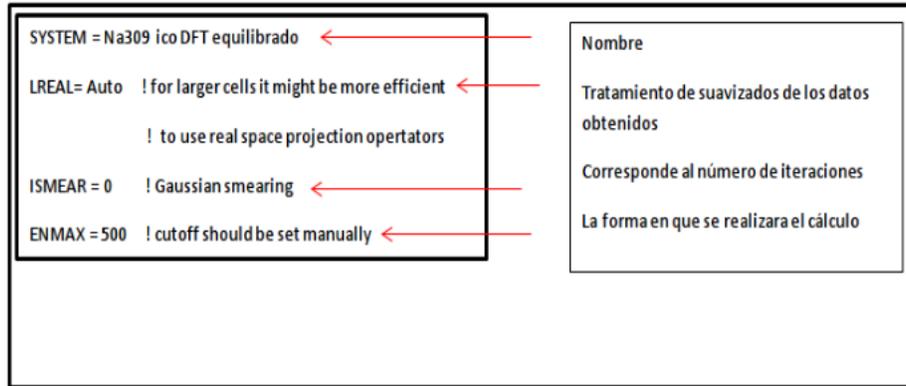


Figura 4.5: Parámetros del archivo INCAR.

cúmulo dentro de la red se encuentra lo suficientemente alejado como para que no exista in-terferencia. Generalmente y específicamente para nuestros cálculos estos parámetros se mantendrán tal y como se muestran en la Fig 4.5.

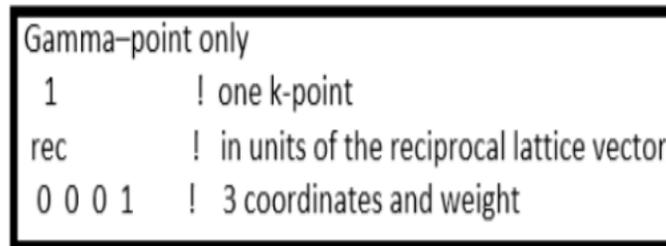


Figura 4.6: Parámetros del archivo K-POINTS.

El archivo POTCAR contiene el pseudopotencial para cada especie atómica utilizada en el cálculo. Si el número de especies es mayor que uno simplemente se deben concatenar los archivos POTCAR individuales de

cada especie atómica en un solo archivo POTCAR [6].

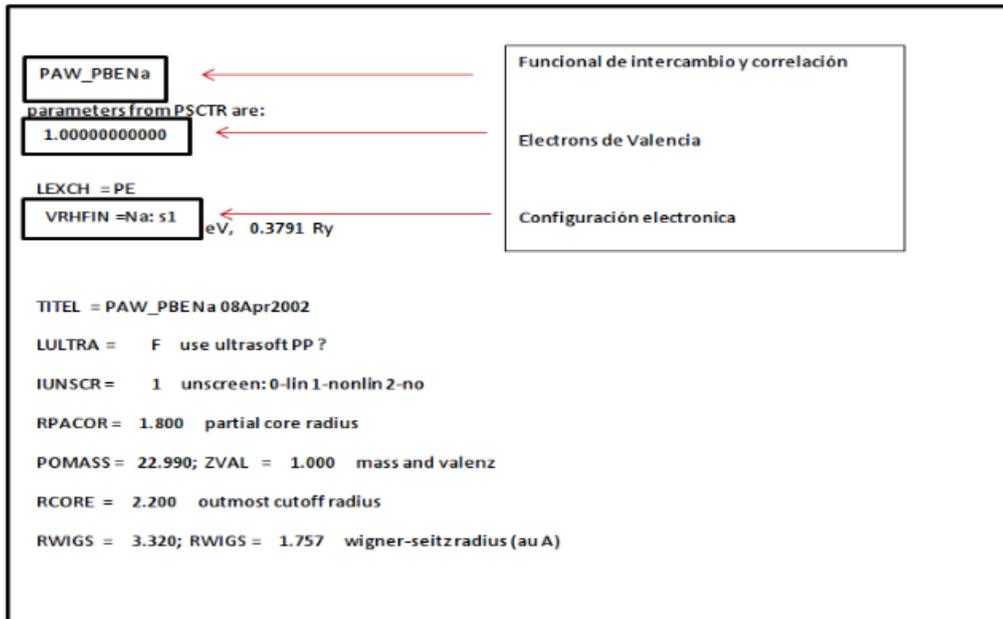


Figura 4.7: Estructura del archivo POTCAR.

El archivo POSCAR contiene datos estructurales, vectores base, posiciones atómicas del cúmulo en estudio. La primera línea es una etiqueta que nosotros colocamos para poder recordar la partícula en estudio; la segunda línea, nos muestra la escala con la que trabajaremos; las siguientes tres líneas corresponden a las dimensiones de una celda de estudio que VASP emplea para el cálculo numérico, las dimensiones de esta celda debe ser por lo menos dos veces mayor que el cúmulo en estudio. Hay que tener mucho cuidado con estas dimensiones ya que todo lo que esté dentro de esta celda será estudiado por VASP. En la sexta línea se define el número de átomos por cada especie que conforman el cúmulo en estudio. A partir de la octava línea se especifican las posiciones atómicas dadas en coordenadas cartesianas. Es importante ser consistentes con las dimensiones con las que trabajaremos, si trabajamos con Armstrongs, todas las dimensiones deben escribirse bajo esta misma unidad de medida. Además debemos colocar las posiciones atómicas de forma ordenada de acuerdo a la especie atómica definida primeramente en la sexta línea y siguiendo con las siguientes especies. Véase Fig. 4.7.

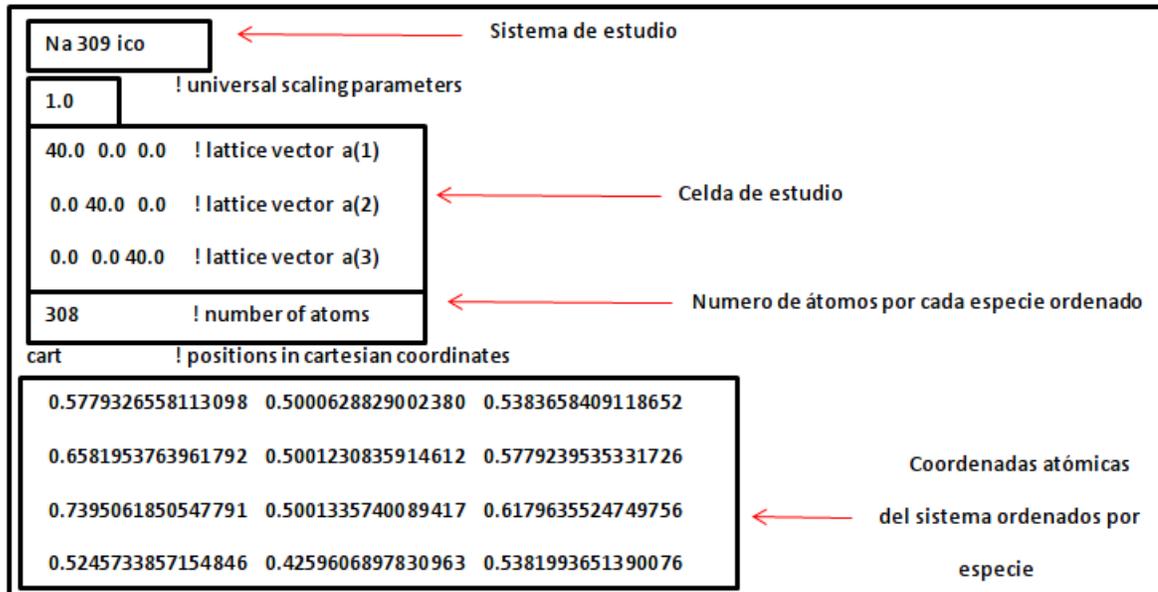


Figura 4.8: Estructura del archivo POSCAR.

Luego de completar estos archivos procedemos a enviar una corrida ejecutando un script ya especificado en un protocolo de uso mediante el comando sbatch. Ejemplo:

```
[jareyes@service1 Na309_ico_equil]$ sbatch encolar.slurm
```

Figura 4.9: Comando para mandar a correr el cálculo.

Hasta aquí hemos descrito la metodología para el cálculo de la nube electrónica de un cúmulo, como realizar una conexión remota de cualquier equipo de cómputo que trabaje con un sistema operativo Unix y también

hemos descrito la estructura de cada uno de los archivos de entrada que requiere VASP para realizar un cálculo.

VASP es un programa computacional muy poderoso que ha sido usado ultimamente en múltiples investigaciones para poder estudiar las propiedades electrónicas y estructurales de los materiales a nivel nanométrico, está basado, como bien se menciona en el capítulo tres, en la Teoría del Funcional de la densidad y estudia la estructura de la nube electrónica de un sistema (cúmulo) en el estado fundamental.

El procedimiento que llevaremos a cabo consiste en realizar una optimización estructural de las partículas candidatas puesto que es muy probable que no sean estables y nos interesa que si lo sean, para ello es necesario buscar la configuración nuclear de equilibrio mecánico estable mas cercana a la estructura nuclear proporcionada al programa, para luego obtener el estado base de la nube electrónica para esa configuración y posteriormente determinar y describir las propiedades electrónicas.

Este proceso se realiza de la siguiente manera: a VASP se le introduce la configuración nuclear inicial del cúmulo, el programa toma esta configuración y calcula el estado (fundamental) de mínima energía de la nube electrónica, si la configuración nuclear dada es estable, entonces el software termina el cálculo, si no, el software modifica la configuración nuclear y calcula nuevamente el estado base de la nube electrónica, este procedimiento lo realiza tantas veces como sea necesario para encontrar la configuración nuclear equilibrio estable más cercana, mediante un algoritmo matemático conocido como "Gradiente Generalizado (GGA)". Esta operación se realiza modificando el archivo INCAR, en donde agregamos dos condiciones más del cálculo, así que la forma de este archivo queda como se puede ver en la Fig 4.9.

Esas dos condiciones le indica al programa que debe realizar una estabilización del sistema en cuestión. Ésta tarea se lleva a cabo por medio de un algoritmo conocido como Gradiente Conjugado (GGA). Es muy importante notar, que VASP no determina la configuración nuclear más estable, sino la configuración de equilibrio mecánico estable más próxima a la asignada al programa.

```
SYSTEM = Na309 ico Gupta equilibrado
LREAL=FALSE. ! for larger cells it might be more efficient
              ! to use real space projection operators
ISMEAR = 0   ! Gaussian smearing
NSW = 50    ! 50 ionic steps
IBRION = 2   ! use conjugate gradient algorithm to converge
```

Figura 4.10: Modificación del archivo INCAR para realizar la optimización estructural del sistema.

Sin duda que nos preguntamos la razón del porque VASP no determina la configuración nuclear más estable, esto es debido a que para el software es casi imposible determinarlo puesto que el tiempo de cálculo sería muy grande además de que existe otro factor, el tamaño del sistema de estudio, lo que también representa un mayor incremento en el tiempo de cálculo. Para poder tener una idea del trabajo que realiza VASP en ambos casos presentamos una gráfica que nos ayudaría a entender este hecho. Ver Fig 4.10.

Este procedimiento está basado en el principio variacional descrito en el capítulo tres.

Al terminar de realizar un cálculo con VASP obtendremos los siguientes archivos en el directorio de trabajo: OUTCAR, CONTCAR, CHG, CHGCAR, WAVECAR, EIGENVAL, DOSCAR, OSZICAR, entre otros. Nosotros comentaremos los más importantes para poder identificar algu-

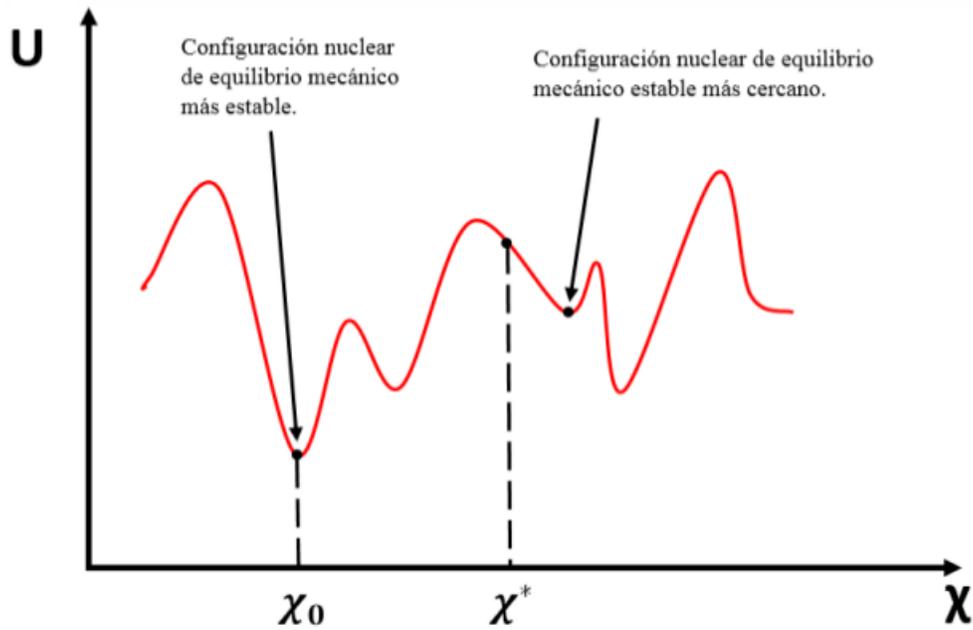


Figura 4.11: Gráfica de la energía de interacción (U) vs configuración nuclear (χ); χ_0 representa la configuración nuclear más estable y χ^* representa cualquier configuración nuclear dada. [6]

nas propiedades del sistema.

DOSCAR es un archivo de salida que contiene una tábula de tres columnas, la primera columna contiene las energías de amarre de los electrones a los núcleos, la segunda columna corresponde a la integral de la DOS, la tercera columna es la DOS que nos da información del número de estados por unidad de energía de la nube electrónica del sistema. Ver Fig 4.11 [6].

Para poder visualizar los resultados del archivo DOSCAR, podemos emplear cualquier programa para obtener las funciones a partir de la tábula, se puede trabajar con GNUPLOT, XMGRACE, entre otros; lo recomendable es que sean programas que trabajen con imágenes de alta calidad para poder distinguir con claridad los resultados.

```

309 309 0 0
0.1387540E+03 0.3500000E-08 0.3500000E-08 0.3500000E-08 0.5000000E-15
1.000000000000000E-004
CAR
Na309 ico Gupta equilibrado
1.91066133 -6.98418753 301 -1.77773015 1.00000000 -6.984 0.0000E+00 0.0000E+00
-6.955 0.0000E+00 0.0000E+00
-6.925 0.0000E+00 0.0000E+00
-6.895 0.0000E+00 0.0000E+00
-6.866 0.0000E+00 0.0000E+00
-6.836 0.0000E+00 0.0000E+00

```

Figura 4.12: Visualización de la estructura del archivo de salida DOSCAR.

Los archivos de salida CHG, CONTCAR y CHGCAR contienen información gráfica del cúmulo en estudio, antes de la optimización estructural inicial asignada a VASP (archivo CHG), después de la estabilización (archivo CONTCAR) y el último archivo CHGCAR contiene la densidad de carga electrónica en la configuración nuclear estabilizada. Estos archivos son compatibles con el programa VESTA (Visualization for Electronic and STructural Analysis) para poder visualizarlos de manera gráfica [6].

El archivo CONTCAR contiene las posiciones del último paso iónico de la relajación estructural, si el proceso de optimización no tiene aún convergente uno debe copiar CONTCAR a POSCAR antes de continuar con este proceso en caso, de que se haya detenido. Para cálculos estacionarios, la estructura del archivo CONTCAR es idéntico al archivo POSCAR [6].

El archivo EIGENVAL contiene los valores propios de las ecuaciones de Kohn-Sham para todos los puntos k, al final de la simulación.

4.4. Energía atómica de enlace con base a DFT

Hasta estos momentos hemos descrito el modelo de interacción de Gupta y cómo manejar la aplicación de VASP para reproducir la Teoría de Densidad de Estados (DFT). Unas de las ventajas del modelo de interacción de Gupta es que no solo nos brinda la energía de cohesión de un cúmulo metálico, si no también nos brinda la energía con la que esta cohesionado un átomo con el resto del cúmulo. La manera en que fragmenta la energía de cohesión cúmulo en sumas de energías de cohesión de cada átomo es por medio de la densidad local de estados como se describió en la primera subsección.

En cuanto a DFT, obtenemos la energía de cohesión de un cúmulo en función de la nube electrónica como un todo y de la configuración nuclear en la que se encuentra sumergida dicha nube, estos dos sistemas conforman al cúmulo completo. Desafortunadamente al tomar el sistema como un todo DFT no proporciona la energía de cohesión en la que se encuentra un átomo con respecto al resto del cúmulo y a consecuencia de esto no solo limita la descripción minuciosa del cúmulo si no también la comparación al modelo de interacción de Gupta. Por esta misma razón se debe de buscar una estrategia para poder determinar la energía con la que esta cohesionan un átomo al resto del cúmulo a nivel DFT.

Como sabemos el sistema de estudio es el cúmulo icosaedro de Na_{309} como se muestra en la Fig. 4.13. La estrategia que se propone es tomar la configuración ico del Na_{309} equilibrado a nivel Gupta para después equilibrarlo a nivel DFT para así obtener la energía de cohesión del cúmulo en esa configuración.

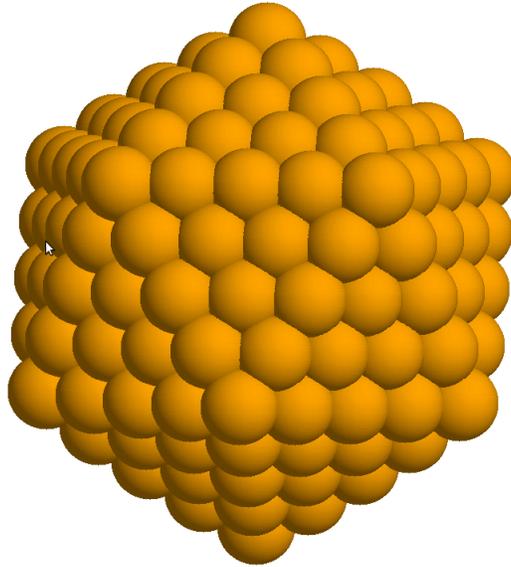


Figura 4.13: cúmulo de Na_{309} equilibrado a nivel Gupta.

Teniendo el cúmulo equilibrado a nivel DFT quitaremos un átomo al cúmulo de Na_{309} y en esa configuración en la que se encuentre el fragmento del cúmulo como se muestra en la Fig. 4.14 se calculará la energía de cohesión del ahora cúmulo de Na_{308} .

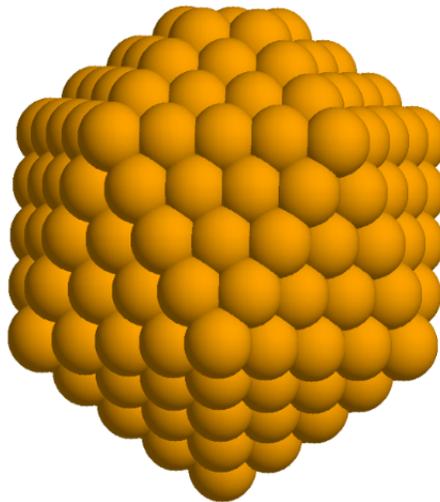


Figura 4.14: Fragmento del Na_{308} sin el átomo que se encontraba en un vértice del ico.

Para después obtener la energía de un átomo libre de sodio. Teniendo las energías de cohesión de los cúmulos y del átomo libre, la energía

de cohesión en la que se encuentre un átomo al resto del cúmulo será haciendo la diferencia entre la energía de cohesión del cúmulo de Na_{309} y la suma de la energía de cohesión del cúmulo de Na_{308} con el átomo libre como se muestra en la Fig. 4.15.

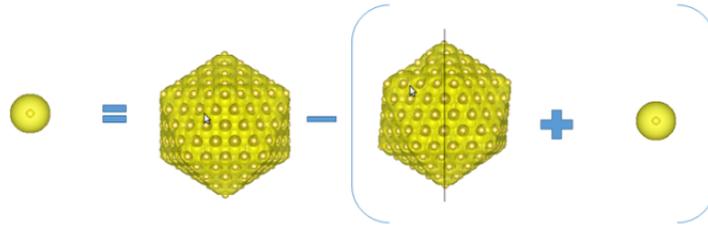


Figura 4.15: Ilustración de la energía de cohesión un átomo con el resto del cúmulo.

Como sabemos el cúmulo metálico que estamos estudiando está compuesto por 309 átomos idénticos. Por lo tanto tendríamos que tener 309 fragmentos diferentes del cúmulo de Na_{309} para así restarlo con el cúmulo completo. Esto nos llevaría un poco de tiempo ya que tendríamos que correr necesariamente a VASP 310 veces, pero gracias a la simetría ico del cúmulo de Na_{309} no es necesario tener 309 fragmentos del cúmulo de Na_{309} diferentes, basta con quitar solo los átomos que se encuentren en diferente entorno atómico, ya que los átomos que se encuentre con el mismo entorno atómico tendrán la misma energía de cohesión. Ahora la pregunta es: “¿Cuáles son los átomos que se encuentran en diferente entorno atómico?” para eso necesitamos describir la geometría ico en la que se encuentra el cúmulo. El cúmulo de Na_{309} está compuesto de 4 capas y un átomo central como se muestra en la Figura 4.16, las 4 capas tienen diferentes tamaños están envueltas una a la otra. El cúmulo de Na_{309} contiene las 4 capas y el átomo central, la última capa está compuesta por 162 átomos, esta capa es la más grande y es la capa superficial del cúmulo. Si quitamos la cuarta capa nos quedamos con el cúmulo de Na_{147} con tres capas y un átomo central, la capa superficial contiene 92 átomos, esta representa la segunda capa más grande del cúmulo de Na_{309} . Si retiramos la tercera capa obtenemos el cúmulo de Na_{55} con dos

capas y un átomo central, la capa superficial de dicho cúmulo contiene 42 átomos, esta representa la tercera capa más grande del cúmulo de Na_{309} . Si retiramos la penúltima capa obtenemos el cúmulo de Na_{13} compuesta por una capa que contiene 12 átomos y un átomo central esta última capa representa la capa más chica del cúmulo de Na_{309} . Y por trivialidad al quitar la última capa nos quedaríamos con el átomo central.

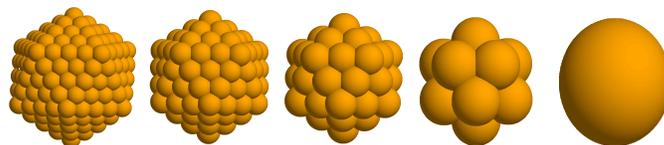


Figura 4.16: Capas y el átomo central que componen al cúmulo de Na_{309} .

La geometría ico tiene la característica de estar compuesta por 20 caras triangulares, las capas tiene caras triangulares de diferente tamaño según la capa que la componga. Esto es importante ya que la geometría triangular de las caras determina el entorno atómico que se encuentra cada átomo. Por lo tanto es conveniente describir las caras triangulares de las diferentes capas. La capa superficial del cúmulo de Na_{309} contiene caras compuesta de triángulos equiláteros como se muestra en la Fig. 4.17, en esta capa basta con quitar cuatro átomos como se muestra en la Fig 4.17 los cuales son los únicos que tienen diferente entorno atómico entre sí.

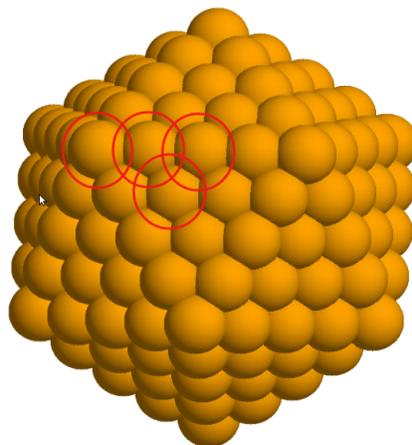


Figura 4.17: Átomos con diferente entorno atómico que se encuentra en la cuarta capa.

La tercera capa del cúmulo de Na_{309} contiene caras compuesta de triángulos equiláteros como se muestra en la Fig. 4.18, en esta capa basta con quitar tres átomos como se muestra en la Fig. 4.18 los cuales son los únicos que tienen diferente entorno atómico entre sí.

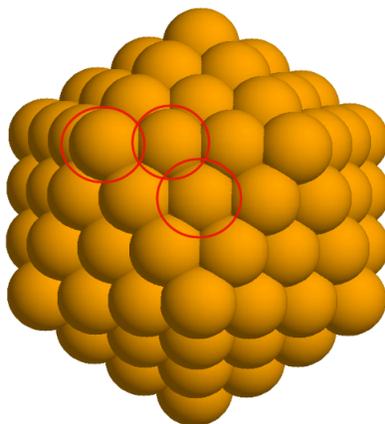


Figura 4.18: Átomos con diferente entorno atómico que se encuentra en la tercera capa.

La segunda capa del cúmulo de Na_{309} contiene caras compuesta de triángulos equiláteros como se muestra en la Fig. 4.19, en esta capa basta con quitar dos átomos como se muestra en la Fig. 4.19 los cuales son los únicos que tienen diferente entorno atómico entre sí.

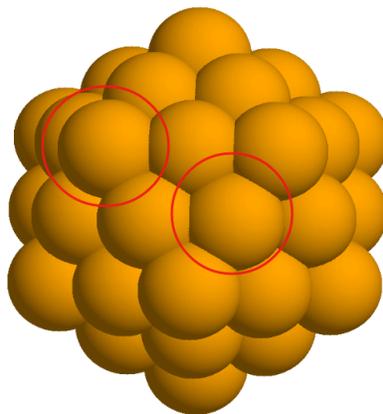


Figura 4.19: Átomos con diferente entorno atómico que se encuentra en la segunda capa.

La primera capa del cúmulo de Na_{309} contiene caras compuesta de triángulos equiláteros como se muestra en la Fig. 4.20, en esta capa basta con quitar un átomo como se muestra en la Fig. 4.20 los cuales son los únicos que tienen diferente entorno atómico entre sí.

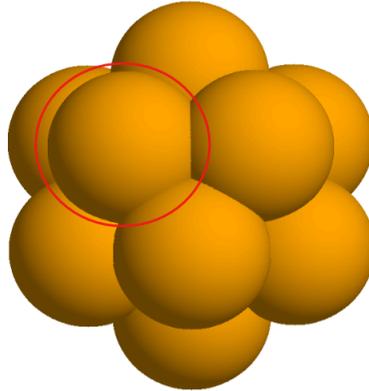


Figura 4.20: Átomo con diferente entorno atómico que se encuentra en la primera capa.

para al átomo que se encuentra en el centro del cúmulo, este es el único átomo que tiene un entorno atómico único es decir que no hay otro átomo que tenga entorno atómico similar a este como los demás que señalamos.

Contando solo átomos que tienen diferente entorno atómico se llega a una cantidad de once átomos lo que hace el trabajo más sencillo que quitar todos los 309 átomos que conforman al cúmulo. Por lo tanto bastara quitar únicamente los átomos señalados para obtener la energía de cohesión de cualquier átomo al cúmulo a nivel DFT.

4.5. DFT vs Gupta

Unas de las estrategias que se necesitan para evaluar la calidad que posee el modelo de interacción de Gupta para reproducir las interacciones atómicas, es a través de la comparación con una de las teorías de más alto nivel como lo es la Teoría Funcional de la Densidad (DFT). Sin em-

bargo como hemos visto, DFT toma al cúmulo de Na_{309} como un todo, caso contrario al modelo de Gupta que describe al cúmulo como un conjunto de átomos en interacción. Para poder evaluar el modelo de Gupta DFT es necesario describir la energía de cohesión del cúmulo de Na_{309} como la suma de energías de cohesión que tiene cada átomo con respecto al cúmulo, en el cual se había propuesto un estrategia en la sección anterior. Primero evaluaremos el modelo de potencial de Gupta por medio de la energía de cohesión del cúmulo completo, compararemos las energías de cohesión del cúmulo de Na_{309} que ofrece el modelo de potencial de Gupta con DFT y a partir de dichos calculo sabremos que tanto subestima el modelo de Gupta a la energía de cohesión del cúmulo de Na_{309} .

Comparar el modelo de potencial de Gupta a partir de la energía de cohesión del cúmulo de Na_{309} con DFT es trivial. Lo complejo se refleja en comparar al modelo de interacción de Gupta por medio de la energía de cohesión que tiene cada átomos con el resto del cúmulo, para que sea más interesante la evolución del modelo a partir de la descripción de la interacción atómica de cada átomo que conforma al cúmulo, se evaluara al modelo por medio de un histograma donde representa los numero de coordinaciones de los átomos que conforman al cúmulo de Na_{309} en donde dichas átomos no solo representen su energía de cohesión a cúmulo si no también estas dichas energías estén en función de su número de coordinación.

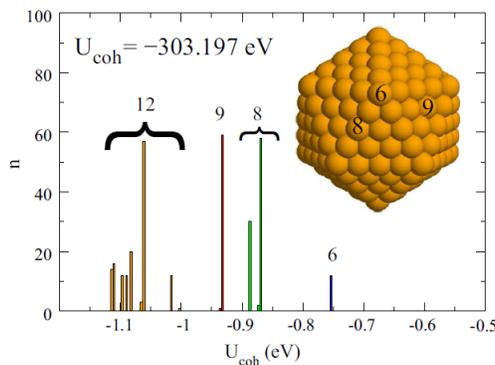


Figura 4.21: Histograma del cúmulo de Na_{309} a nivel Gupta, el cúmulo de Na_{309} cuenta con 4 tipos de numero de coordinaciones etiquetadas con los numeros 6, 8, 9, y 12. [4]

La Fig. 4.21 muestra el histograma del cúmulo de Na_{309} a nivel Gupta,

similarmente obtendremos un histograma del cúmulo de Na_{309} a nivel DFT después de que se obtengan las energías de cohesión de cada átomo, a partir los histogramas podremos analizar las energías de cohesión de cada átomo con respecto al resto del cúmulo y así obtener un evaluación más detallada del modelo de interacción de Gupta.

4.6. Resumen

Con esta metodología podremos encontrar las limitaciones del modelo de interacción de Gupta y la calidad de reproducir las interacciones atómicas que conforman un cúmulo metálico con la comparación con DFT. Es de suma importancia trabajar de manera sistematizada con la aplicación de VASP, con el objetivo de obtener mayor efectividad y formalidad en los resultados que obtengamos a nivel DFT. Para eso será de suma importancia crear una series de programas en el lenguaje fortran y script en el lenguaje bash y tcsh, el equipo de cómputo que se uso fue la supercomputadora ABACUS que se encuentra en el Cinvestav estado de México.

Capítulo 5

Resultados

5.1. Introducción

En este capítulo se expondrán todos los resultados acerca de la interacción entre átomos de Na_{309} . Como primer punto describiremos los resultados que se obtuvieron al determinar la energía de cohesión del cúmulo de Na_{309} a nivel DFT, mostraremos las configuraciones de equilibrio mecánico a nivel DFT, la nube electrónica del cúmulo y la densidad de estados.

Por otra parte mostraremos las energías de cohesión que tiene cada átomo con respecto al resto del cúmulo. Como sabemos calcularemos solamente once energías de cohesión atómicas, ya que en el cúmulo solamente once átomos tienen diferente energía de cohesión. Agruparemos las distintas energías en función de sus coordinaciones y realizaremos un histograma de dichas energías.

Por último analizaremos la descripción del modelo de potencial de Gupta y identificaremos las aproximaciones fuertes que tiene dicho modelo, para justificar la falla que tiene al reproducir las interacciones atómicas de forma real.

5.2. Energía de cohesión de un cúmulo de Na_{309} a nivel DFT

Para determinar la energía de cohesión del cúmulo de Na_{309} a nivel DFT fue necesario el uso de herramientas computacionales, para eso se usó a supercomputadora “ABACUS” que se encuentra en el Cinvestav y la aplicación VASP que es la responsable de reproducir toda la fenómenos físicos que proporciona DFT. El primer paso para poder determinar la energía de cohesión del cúmulo de Na_{309} fue tomar las posiciones atómicas del cúmulo de Na_{309} equilibrado a nivel Gupta como se muestra en La Fig. 5.1 como el archivo de entrada para VASP, la cual como vimos en el capítulo 4 dicho archivo es el archivo POSCAR. El potencial de intercambio y correlación que se uso fue el gradiente generalizado, dicho potencial esta decodificado en el archivo de entrada POTCAR.

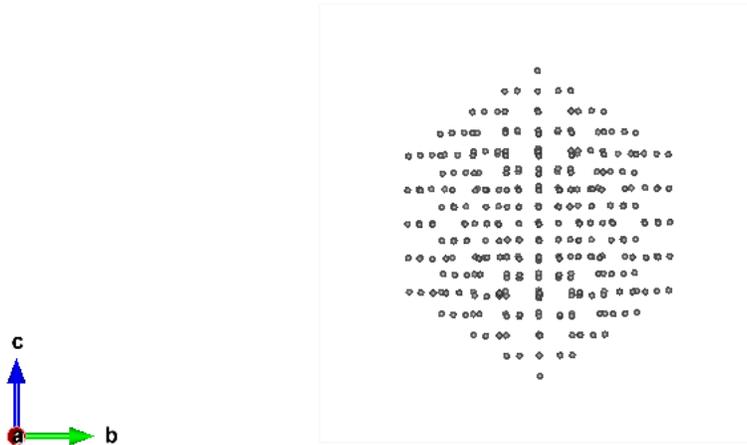


Figura 5.1: Cúmulo de Na_{309} equilibrado a nivel Gupta

Le ordenamos a VASP que equilibre dichas posiciones atómicas y que determine la energía de cohesión de esa nueva configuración equilibrada, todo eso está indicado en el archivo INCAR.

5.2. ENERGÍA DE COHESIÓN DE UN CÚMULO DE Na_{309} A NIVEL DFT67

Al tener orden todos los archivos de entrada para ejecutar VASP se pasó a correr el dicho programa para el cual los resultados fueron los siguientes:

Se obtuvieron nuevas posiciones atómicas pero la configuración icc del cúmulo de Na_{309} se conservó. La Fig. 5.2 comprueba la conservación de dicha geometría aunque no se logra apreciar del todo bien pero es muy claro apreciar como el cúmulo está fragmentado en 8 partes y pegados en los vértices del cubo.

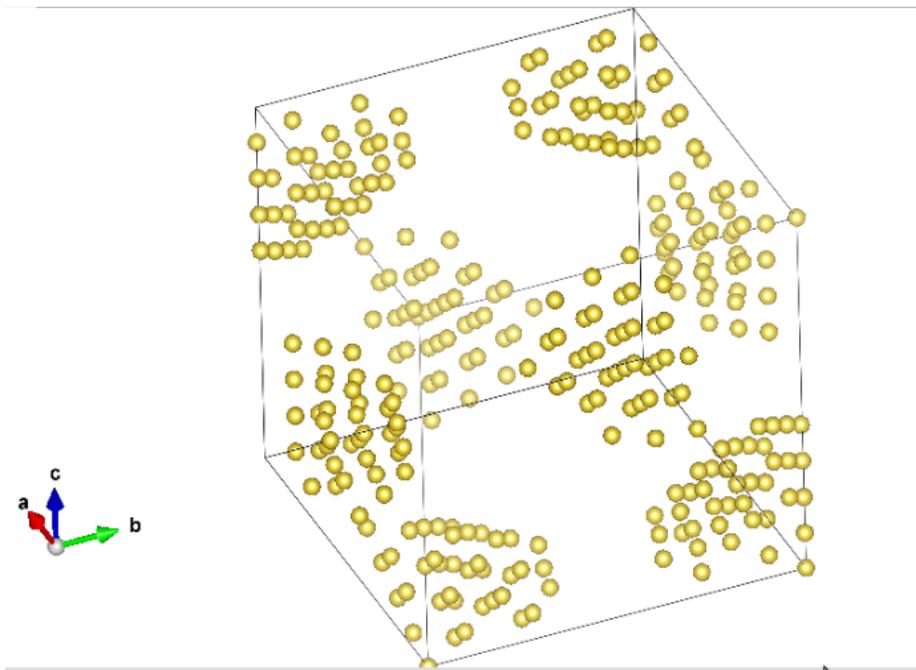


Figura 5.2: Ilustración de las posiciones atómicas del cúmulo de Na_{309} equilibrado a nivel DFT.

Este pequeño detalle se debe a que el programa VASP trabaja con una red cristalina cubica y el átomo central del cúmulo de Na_{309} está en un vértice del cubo unitario. Por lo tanto al ser una red cristalina provoca que el cúmulo se aprecie como una fragmentación de 8 partes. Este detalle también se aprecia en la estructura electrónica de la Fig. 5.3.

A pesar de que la estructura electrónica no muy apreciable es interesante observarla. Si apreciamos bien la Fig. 5.3 los núcleos iónicos no tocan la nube, se aprecia una ligera separación entre la nube y los núcleos. También se aprecia que la nube no es uniforme ya que en la zona donde

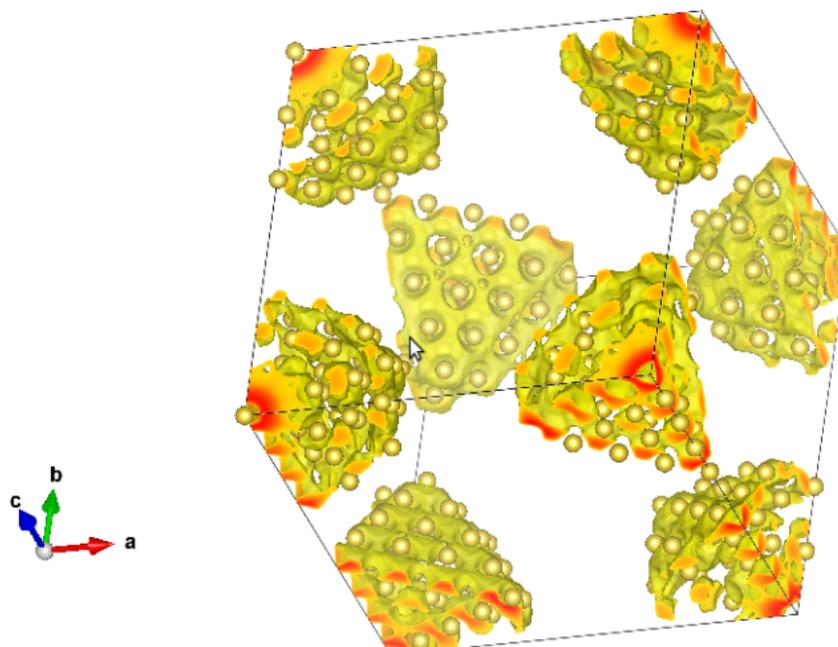


Figura 5.3: Estructura electrónica del Cúmulo Na_{309}

profunda del cúmulo, la nube tiene un color rojizo lo cual simboliza que en dicha zona está más concentrada.

Para mejorar la ilustración de las nuevas posiciones atómicas del cúmulo de Na_{309} fue necesario mover dichas posiciones asignándoles un vector de posición a cada posición atómica dicho procedimiento se hizo mediante un programa en el lenguaje Fortran. Al estar resuelto el problema se pudo apreciar mejor la configuración icó del cúmulo de Na_{309} a nivel DFT.

La Fig 5.5 se aprecia de forma estética la estructura electrónica del cúmulo de Na_{309}

En cuanto la densidad de estados, la Fig. 5.6 ilustra los estados ocupados del cúmulo de Na_{309} .

Ahora lo más importante, ¿Cuál es la energía de cohesión del cúmulo de Na_{309} ? Esta pregunta se responde mediante uno de los archivos de salidas que nos proporciona VASP. La ?? muestra la energía de cohesión sin hacer ningún cambio en las posiciones atómicas, La Fig. 5.8 muestra todos

5.2. ENERGÍA DE COHESIÓN DE UN CÚMULO DE Na_{309} A NIVEL DFT69

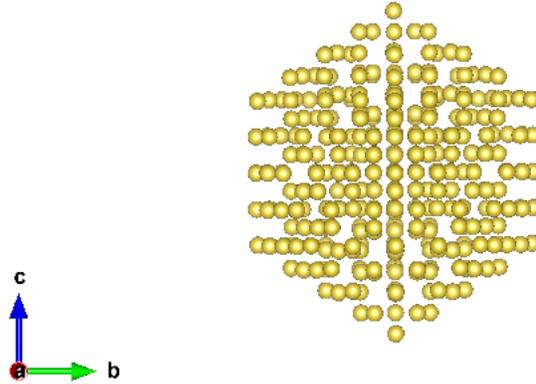


Figura 5.4: Cúmulo de Na_{309} equilibrado y centrado a nivel DFT.

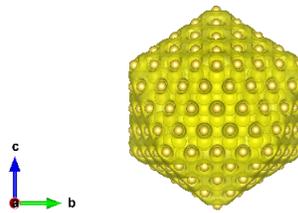


Figura 5.5: Estructura electrónica del Cúmulo Na_{309} .

los movimiento que hizo VASP para poder llegar a la configuración de equilibrio optimo del cúmulo, la Fig. 5.8 muestra los últimos movimientos que se hizo VASP para cada movimiento VASP calcula la energía de la nube más cercana al estado base como lo dicta el principio variacional.

Como se puede observas en la Fig. 5.8 la energía de cohesión del cúmulo de Na_{309} a nivel DFT es de -368.029 eV. Si comparamos esta energía con la energía que nos proporciona el modelo de potencial de Gupta para el cúmulo de Na_{309} la cual es -303.97 se aprecia que el modelo de Gupta subestima cierta cantidad de energía la cual es alrededor de 60 eV lo cual es algo significativo pero lo importante en que dichas energías están el mismo orden lo cual nos dice que el modelo de Gupta aproxima muy bien

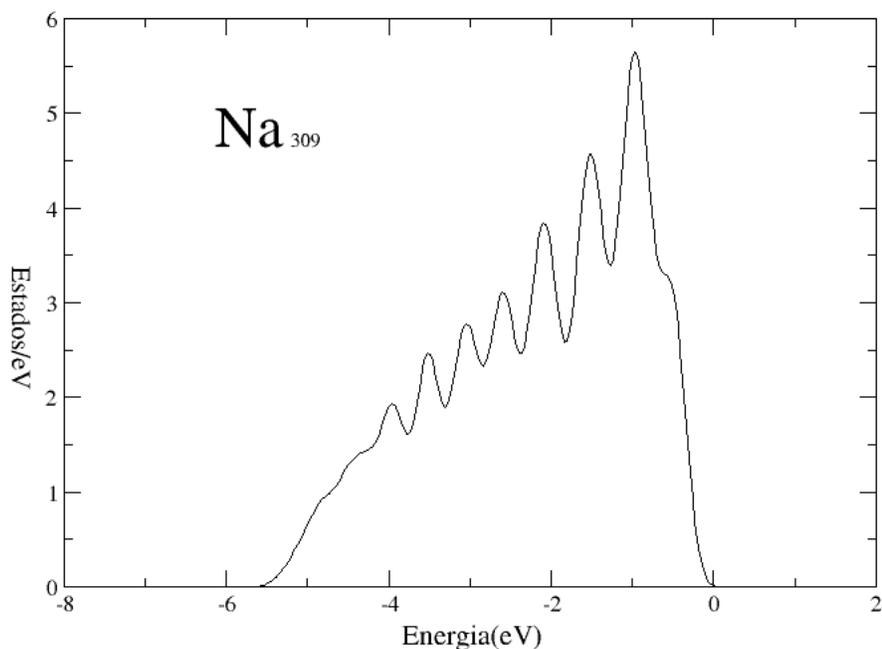


Figura 5.6: Densidad de estados del Cúmulo Na_{309} .

```

DAV: 25  -0.368223239449E+03  -0.47164E-03  -0.15750E-05  518  0.282E-03  0.220E-03
DAV: 26  -0.368223456047E+03  -0.21660E-03  -0.49310E-06  406  0.169E-03  0.170E-03
DAV: 27  -0.368223780281E+03  -0.32423E-03  -0.90901E-06  462  0.157E-03  0.792E-04
DAV: 28  -0.368223878266E+03  -0.07985E-04  -0.35070E-06  420  0.107E-03
  1 F= -.36822388E+03 E0= -.36634613E+03 dE =-.368224E+03
curvature:  0.00 expect dE= 0.000E+00 dE for cont linesearch 0.000E+00
trial: gam= 0.00000 g(F)= 0.369E-01 g(S)= 0.000E+00 ort = 0.000E+00 (trialstep = 0.100E+01)
search vector abs. value= 0.369E-01
bond charge predicted
      N      E          dE          d eps      ncg      rms      rms(c)
DAV:  1  -0.368260248559E+03  -0.36468E-01  -0.27654E-02  644  0.206E-01  0.246E-02
DAV:  2  -0.368260352782E+03  -0.10422E-03  -0.10179E-03  826  0.369E-02  0.217E-02
DAV:  3  -0.368260219842E+03  0.13294E-03  -0.82223E-05  686  0.158E-02  0.934E-03
DAV:  4  -0.368260227893E+03  -0.80502E-05  -0.69539E-05  364  0.713E-03

```

Figura 5.7: Archivo de salida de la energías de cohesión del del cúmulo de Na_{309} sin hacer ningun cambio en las posiciones atómicas.

las energías, esto en cuanto a la energía del cúmulo completo.

5.3. ENERGÍAS ATÓMICAS DE ENLACE DEL SODIO CON BASE A DFT 71

```
trial-energy change: -0.001110 1 .order -0.001097 -0.001615 -0.000579
step: 27.6042(harm= 27.6042) dis= 0.00705 next Energy= -369.943778 (dE=-0.126E-02)
bond charge predicted
  N      E              dE              d eps              ncg              rms              rms(c)
DAV: 1  -0.369943762212E+03  -0.16545E-03  -0.81323E-03  644  0.112E-01  0.194E-02
DAV: 2  -0.369943831123E+03  -0.68912E-04  -0.23114E-04  756  0.190E-02
  20 F= -.36994383E+03 E0= -.36802877E+03 d E =-.131267E-02
curvature: -18.41 expect dE=-0.596E-03 dE for cont linesearch -0.126E-05
trial: gam= 0.32463 g(F)= 0.324E-04 g(S)= 0.000E+00 ort =-0.289E-05 (trialstep = 0.197E+02)
search vector abs. value= 0.433E-04
bond charge predicted
  N      E              dE              d eps              ncg              rms              rms(c)
DAV: 1  -0.369944055864E+03  -0.29365E-03  -0.12050E-02  644  0.134E-01  0.187E-02
DAV: 2  -0.369944203200E+03  -0.14734E-03  -0.35171E-04  784  0.245E-02  0.202E-02
DAV: 3  -0.369944103004E+03  0.10020E-03  -0.37765E-05  546  0.156E-02  0.107E-02
DAV: 4  -0.369944141495E+03  -0.38491E-04  -0.51456E-05  378  0.721E-03
  21 F= -.36994414E+03 E0= -.36802896E+03 d E =-.310371E-03
trial-energy change: -0.000310 1 .order -0.000315 -0.000619 -0.000011
step: 20.0499(harm= 20.0499) dis= 0.00665 next Energy= -369.944146 (dE=-0.315E-03)
bond charge predicted
  N      E              dE              d eps              ncg              rms              rms(c)
DAV: 1  -0.369944150172E+03  -0.47168E-04  -0.17162E-05  322  0.536E-03  0.302E-03
DAV: 2  -0.369944159660E+03  -0.04878E-05  -0.65878E-06  322  0.313E-03
  22 F= -.36994416E+03 E0= -.36802904E+03 d E =-.328536E-03
curvature: -13.81 expect dE=-0.125E-03 dE for cont linesearch -0.835E-07
trial: gam= 0.50527 g(F)= 0.166E-04 g(S)= 0.000E+00 ort =-0.512E-06 (trialstep = 0.198E+02)
search vector abs. value= 0.271E-04
reached required accuracy - stopping structural energy minimisation
writing wavefunctions
```

Figura 5.8: Archivo de salida de las energías de cohesión por cada movimiento que aplico VASP para encontrar la configuración de equilibrio mecánico.

5.3. Energías atómicas de enlace del sodio con base a DFT

Como se había comentado en la metodología, se había propuesto una estrategia para obtener la energía de cohesión de un átomo de Na al resto del cúmulo tal y como lo muestra la Fig. 4.15 . Para obtener la energía de cohesión del fragmento del cúmulo de Na_{309} fue necesario tomar las posiciones equilibradas que nos brindó Vasp al obtener la energía y estabilización del cúmulo de Na_{309} como el archivo de entrada POSCAR , en cuanto el archivo INCAR solo le indico que calculara la estructura de la nube electrónica y energía. En cuanto a la energía de un átomo libre basto con tomar un posición atómica y calcular su energía la cual dicha energía fue de $-0.56196910E-01$ eV. La Fig. 5.10 muestra las energías de cohesión del átomo de Na al cúmulo a nivel DFT a través de un histograma. Conforme a dichos histogramas podemos deducir lo siguiente:

- Gupta reproduce la conducta cualitativa de la dependencia de la cohesión de un átomo respecto de su coordinación, excepto en el orden de la coordinación 8 (DFT).
- La extensión de los intervalos de las cohesiones atómicas 0.4 eV.

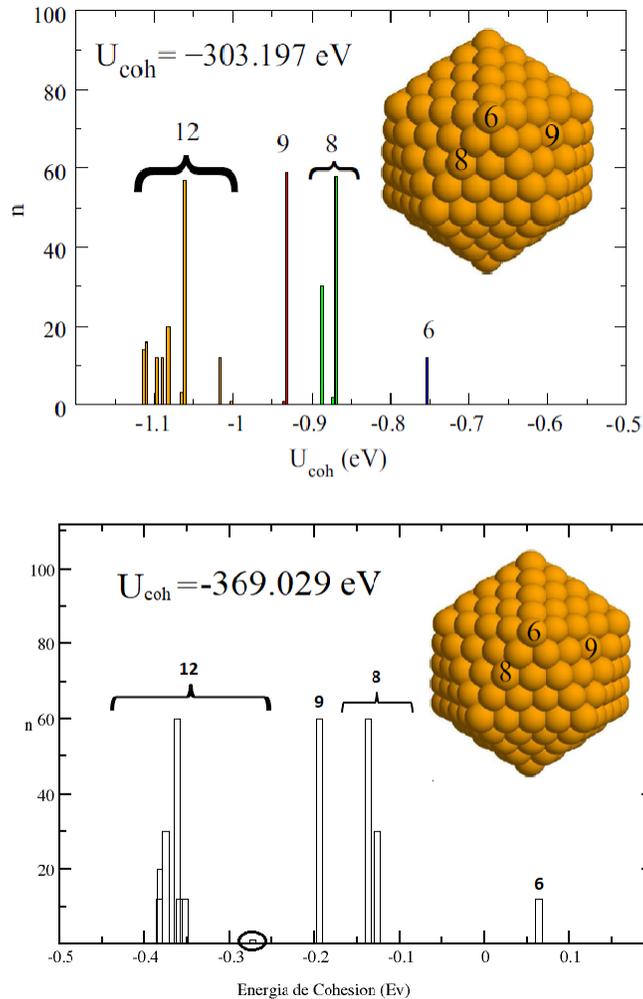


Figura 5.9: Histogramas que muestran las energías de cohesión del átomo de sodio al cúmulo, el histograma de arriba representa al modelo de Gupta y el de abajo a DFT. El átomo de coordinación 12 encerrado en un círculo representa el átomo central del cúmulo

- Gupta subestima las diferencias de cohesión atómica..

Ahora eso no quiere decir que exista la energía de cohesión de un átomo al cúmulo a nivel DFT pero el problema es cómo definir esa dicha energía, es por eso que se propuso una estrategia para obtenerla, dicha estrategia se ha venido mencionando en el capítulo de la metodología. En cuanto dicha estrategia se puede observar que el cálculo para obtener la energía de cohesión de un átomo al cúmulo es trivial si vemos que estamos tratando un sistema complejo, eso es correcto si afirmamos que dicha estrategia en un cálculo exacto, eso sería muy ambicioso así que dicha estrategia sería

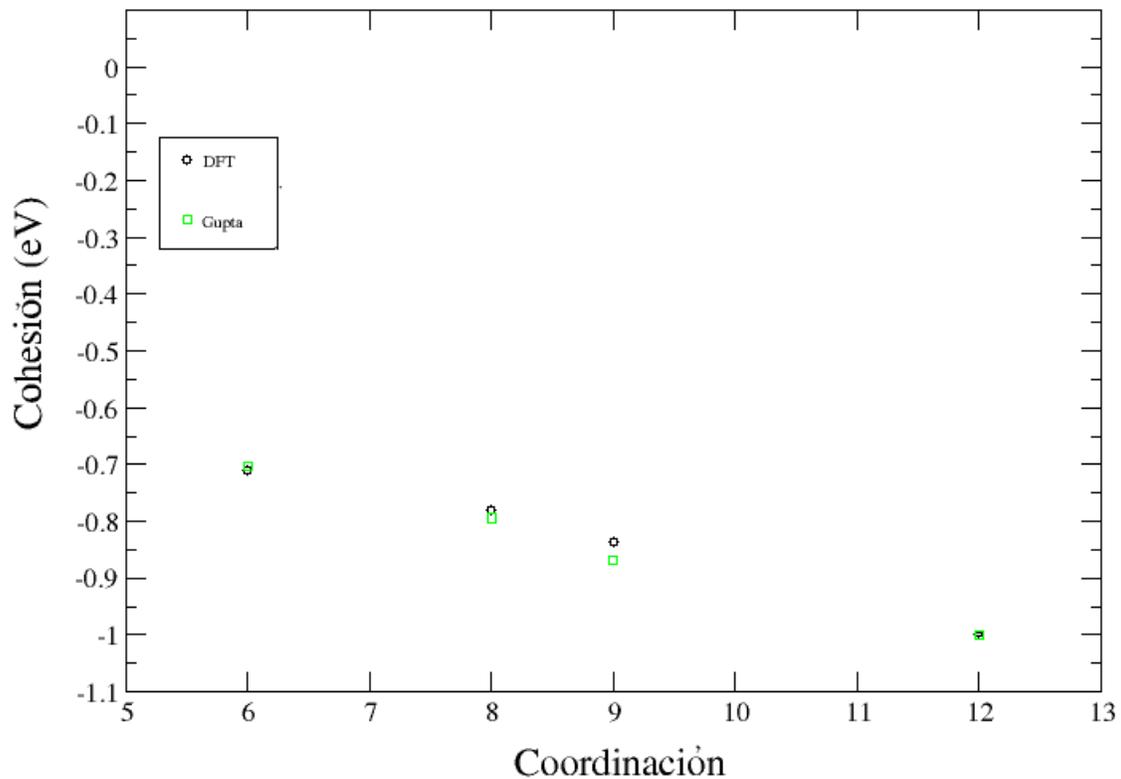


Figura 5.10: Graficas donde muestra la energía promedio de los átomos en función de su coordinación a nivel Gupta y DFT.

una estimación de la energía de cohesión de un átomo al cúmulo, dado que es muy complicado obtener dicha energía a nivel DFT.

Ahora bien, DFT trata a la nube electrónica del sistema de una forma más realista en otras palabras toma a la nube electrónica como un todo. Independientemente de que no podamos obtener la energía de un átomo al cúmulo a nivel DFT de manera exacta no quiere decir que no podamos obtener la energía con la que esta cohesionado un carozo al resto del cúmulo a nivel DFT, obtener la energía de un carozo al cúmulo sería un manera de comparar Gupta con DFT, el detalle está en cómo hacerlo con DFT en otras palabras como ordenarle a Vasp que haga dicho calculo. Desafortunadamente el manual de Vasp no detalla la manera de obtener

dicho cálculo del carozo por lo que nos dimos a la tarea de investigar en artículos e internet. Desafortunadamente la información es escasa y difícil de encontrar en un mar tan grande como lo es internet, afortunadamente se encontró un foro de ciencias en donde se habla de cómo obtener la energía de un átomo en un cúmulo a nivel DFT exactamente el problema que nosotros teníamos, leímos las discusiones que tenían los científicos en el foro pero desafortunadamente la solución no quedo del todo claro. Seguimos el procedimiento para obtener dicha energía como lo planteaban los científicos del foro.

```

average (electrostatic) potential at core
the test charge radii are 1.1212
(the norm of the test charge is 1.0000)

```

1 -46.7932	2 -46.8922	3 -46.9813	4 -47.0325	5 -46.8921
6 -46.9812	7 -47.0344	8 -46.8924	9 -46.9815	10 -47.0336
11 -46.8924	12 -46.9812	13 -47.0333	14 -46.8915	15 -46.9805
16 -47.0322	17 -46.8923	18 -46.9829	19 -47.0349	20 -46.8921
21 -46.9814	22 -47.0335	23 -46.8920	24 -46.9807	25 -47.0325
26 -46.8923	27 -46.9814	28 -47.0331	29 -46.8921	30 -46.9813
31 -47.0331	32 -46.8916	33 -46.9812	34 -47.0335	35 -46.8919
36 -46.9817	37 -47.0329	38 -46.9720	39 -47.0402	40 -47.0398
41 -46.9715	42 -47.0386	43 -47.0387	44 -46.9713	45 -47.0380
46 -47.0380	47 -46.9716	48 -47.0377	49 -47.0384	50 -46.9713
51 -47.0368	52 -47.0404	53 -46.9733	54 -47.0400	55 -47.0388
56 -46.9715	57 -47.0389	58 -47.0380	59 -46.9703	60 -47.0383
61 -47.0380	62 -46.9713	63 -47.0368	64 -47.0379	65 -46.9724
66 -47.0370	67 -47.0377	68 -46.9715	69 -47.0376	70 -47.0378
71 -46.9711	72 -47.0370	73 -47.0372	74 -46.9717	75 -47.0381
76 -47.0362	77 -46.9712	78 -47.0395	79 -47.0382	80 -46.9726
81 -47.0394	82 -47.0393	83 -46.9723	84 -47.0395	85 -47.0386
86 -46.9719	87 -47.0378	88 -47.0406	89 -46.9713	90 -47.0377
91 -47.0369	92 -46.9721	93 -47.0382	94 -47.0388	95 -46.9724

Figura 5.11: Representación gráfica del archivo de salida “OUTCAR” los números de la izquierda representan los carozos y los números de la derecha representan el valor de la energía que posee la distribución de carga generada por los electrones de valencia, dicha distribución está en interacción con el carozo etiquetado.

Modificamos el archivo INCAR, introdujimos el comando “LVTOT = .TRUE.” en el archivo INCAR, todo para obtener un archivo de salida “LOCPOT” en ese archivo estarían la información de las energías locales según como lo estaban discutiendo los científicos de dicho foro. Se hicieron los respectivos cálculos y por medio del archivo de salida “OUTCAR” se encontraron los resultados correspondientes [10].

La Fig. 5.11 muestra los resultados que se obtuvieron al modificar el archivo “INCAR”, cuando observamos por primera vez los datos obtenidos no sabíamos a qué entidad física describían esas energías negativas, lo que si estábamos seguros es que esas dichas energías describen alguna propiedad de la nube electrónica, se propuso una explicación acerca de lo que aportaban dichos datos.

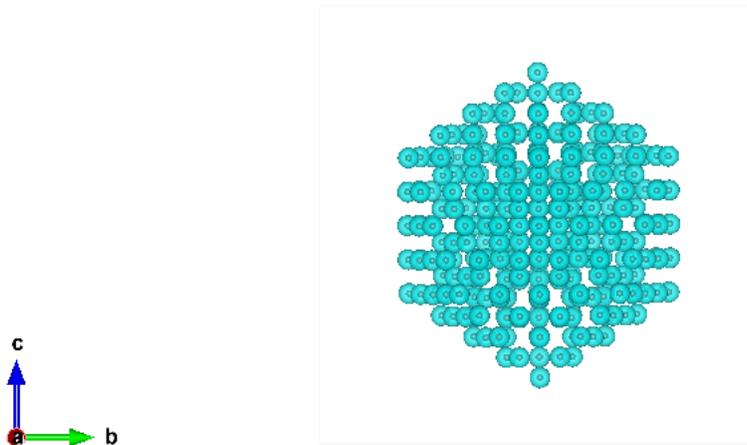


Figura 5.12: Ilustración del archivo de salida LOCPOT.

Lo primero que observamos es que las energías son negativas por lo que es lógico pensar que son energías que describen a la nube electrónica por el hecho de que ella es responsable de la interacción atractiva del sistema, ahora la duda de dicha observación es si dicha nube electrónica esta constituida por todos los electrones o solo los electrones de valencia dicha duda se aclaró con la misma información que proporciona el archivo “OUTCAR”, parte del archivo “OUTCAR” que está ilustrado en la Fig. 5.11 muestra que dichas energías son del potencial promedio electrostático en el carozo, es lógico pensar que si dicho potencial promedio está en el carozo dicho potencial es propiedad de la nube electrónica compuesta únicamente por los electrones de valencia, aunque no solo nos dice que el potencial promedio en el carozo si no que también Vasp utilizo una carga de prueba de radio 1.1212 eV partiendo del carozo, por lo que se concluye que esas energías describen el valor de la energía de la distribución de carga generada por los electrones de valencia.

El histograma de la Fig. 5.12 es comparable al histograma de Gupta de la Fig. 5.10 a pesar de que el histograma de la Fig. 5.12 describe la distribución electrónica y el histograma de Gupta describe la energía de

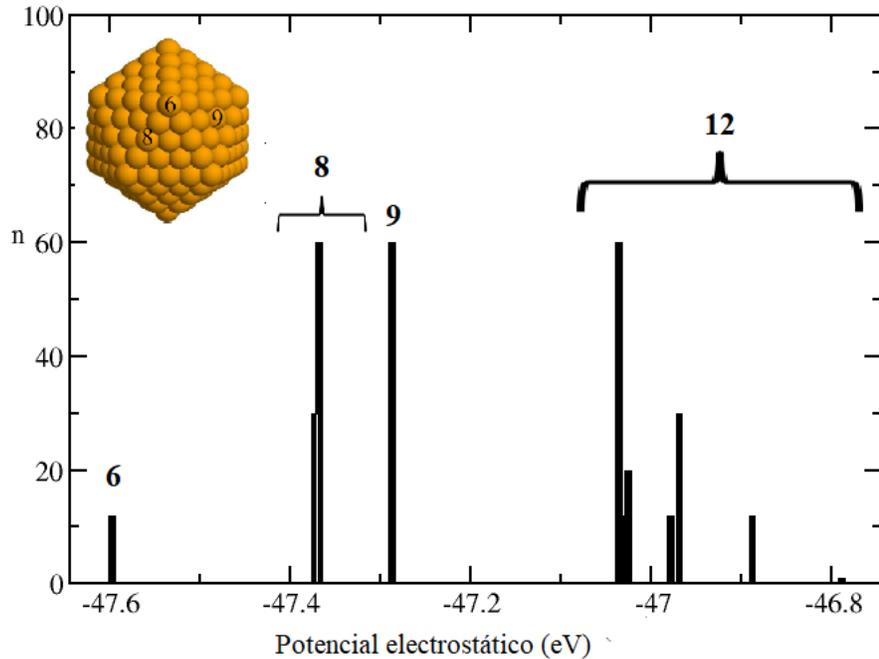


Figura 5.13: Histograma en donde se representan la distribución de los sitios respecto al potencial electrostático promedio en ellos.

cohesión atómica al cúmulo la correlación en estas está en la estructura de la nube electrónica, como sabemos el valor de energía de la distribución de una carga electromagnética esta correlacionada con su densidad de carga en otras palabras si la energía del potencial de la distribución de carga es mayor en una posición arbitraria, mayor será su concentración de carga en dicha posición, ahora bien esto se conecta con la nube electrónica ya que si la concentración de carga es muy densa en cierto punto indica que la nube electrónica está muy concentrada en ese dicho punto por lo tanto a mayor concentración de carga mayor concentración de nube electrónica.

Ahora lo importante de dicha observación está en la comparación de los histogramas, Gupta predice que los átomos más cohesionados son los coordinación 12 o sea los átomos que se encuentran adentro de la capa superficial icosaédrica, podríamos decir que la nube electrónica está más concentrada adentro del cúmulo ahora si comparamos dicha observación con DFT este predice lo contrario, DFT predice que la nube electrónica

esta mas concentrada en puntos más cercanos a la superficie de los carozos del cúmulo a través del valor de energía del potencial de la distribución de carga, en otras palabras los carozos son puntos máximos en donde la nube electrónica está más concentrada y esespecificamente los carozos que se encuentran en la superficie del cúmulo es en donde se encuentra más concentrada la nube electrónica mientras nos vamos sumergiendo en los carozos que se encuentran adentro del cúmulo la concentración de la nube electrónica en esos puntos máximos será menor a los puntos máximos que se encuentran en la superficie del cúmulo caso contrario con Gupta que predice que la nube estaría menos concentrada en la superficie.

5.4. Limitaciones del modelo de Gupta

En la metodología de esta investigación se derivó el modelo de interacción de Gupta, todo con el objetivo de entender la física que está detrás de ella. Esto es importante ya que sin la derivación seria complejo identificar las razones en las que Gupta subestima la descripción de la propiedad electrónicas de un cúmulo. Primero aclararemos un punto importante en la derivación de Gupta, como sabemos Gupta determina la energía de interacción atractiva aplicando el segundo momento a la densidad local de estados, esto es muy notorio desde la Ecu 4.4 cuando energía de interacción atractiva del cúmulo pasa a estar en función de la densidad de estados, la razón por la que Gupta opta por la opción de obtener la energía de interacción atractiva del cúmulo en función de la densidad de estados es por qué quiere dejar la energía de interacción atractiva del cúmulo en función de la densidad local de estado y esto para así poder aplicar el teorema de momentos de Cyrot-Lackmann y con la aproximación de enlace fuerte poder llegar a una expresión de la energía de interacción atractiva. Ahora bien es importante mencionar la aproximación de enlace, si observamos la Ecu 4.3 esta tiene una correlación con la Ecu 3.59 ya que las energías E_k son las energías del operador asociado a la energía del sistema que describe el modelo de enlace fuerte, entonces un pregunta directa seria: ¿Por qué Gupta no usa el formalismo del modelo de enlace fuerte, partiendo de la Ecu 4.3 para determinar la energía de interacción atractiva del cúmulo? La razón está en la complejidad que tiene el formalismo de enlace fuerte, si aplicamos el modelo de enlace fuerte

a primer orden obtendríamos una descripción muy lejana a la realidad incluso sería menos eficiente que el modelo de interacción de Gupta por lo que deberíamos aplicar el modelo de enlace fuerte a segundo o incluso a tercer orden para poder obtener la misma precisión que tiene Gupta, sin embargo aplicar el modelo de enlace fuerte hasta estos órdenes resultaría muy complejo y caro ya que las diagonalizaciones de matrices serían mucho más complejas que a las de menor orden. Esta es la razón principal por la que Gupta en vez de seguir el camino del modelo de enlace fuerte como se aprecia en la Ecu 4.3 le da la vuelta al problema y decide tomar el camino de la densidad de estados porque lo que Gupta desea es llegar al segundo momento para así poder determinar de un manera más sencilla la energía de interacción atractiva pero sin desprestigiar con gran magnitud los efectos de muchos cuerpos. Es importante recalcar este hecho ya que modelos como el de Lennard-Jones tienen como base el modelo de enlace fuerte a primer orden y esto es lo que causan que dichos modelos desprestigien con magnitud grande los efectos de muchos cuerpos.

Para identificar el origen de las limitaciones de Gupta es importante mencionar cuáles son las subestimaciones que tiene dicho modelo para describir las propiedades electrónicas.

Una limitación está en la energía de cohesión del cúmulo, como hemos observado Gupta subestima la energía de cohesión del Na_{309} con alrededor de 60 eV cuando dicho modelo es evaluado con DFT. Otra subestimación importante está en las diferencias energías de cohesión entre átomos de distinto sitio atómico, aunque Gupta predice que los átomos de coordinación mayor son los que están más cohesionados como también lo describe DFT.

Otra limitación importante está en las estructuras más estables de un cúmulo metálico, el modelo Gupta predice cuáles serán las estructuras más amarradas de un cúmulo metálico pero falla en el orden de las estructuras más amarradas. Investigaciones teóricas a partir de DFT han encontrado cúmulos superficiales estables que por lo contrario el modelo de Gupta desprestia completamente ya que dicho modelo al mencionar que las energías de cohesión atómicas al cúmulo son mayores cuanto mayor es su coordinación da por hecho que los cúmulos huecos no son estables.

Mencionando que es lo que Gupta subestima, lo importante ahora es cuales son el origen de estas limitaciones, como sabemos el modelo de Gupta es un modelo semi empírico en otras palabras existen parámetros en el modelo que se encargan de hacer más preciso los cálculos que se quiera determinar a partir del modelo, ahora independientemente de que existan dichos parámetros las subestimaciones siguen existiendo es una de las razones por las que los orígenes de estas limitaciones son importantes. Un origen de estas limitaciones es que el modelo de Gupta desprecia las interacciones electrónicas de carácter electrostático y de intercambio y correlación. Esto se puede observar en la derivación del modelo, Gupta desprecia completamente las interacciones electrostáticas electrónicas cuando aproxima los orbitales moleculares como una combinación lineal de orbitales atómicos. Como sabemos los orbitales estacionarios son estados en donde existe un electrón bajo la condición de un campo generado por los núcleos y el campo promedio generado por el resto de los electrones, al superponerse dichos estados obtendremos la nube multi electrónica, por consecuente cuando Gupta decide obtener los estados moleculares aproximándolo con la combinación lineal de orbitales atómicos automáticamente desprecia toda interacción entre electrones por consecuencia el nivel de teoría de Gupta disminuye provocando que este tenga subestimaciones al determinar los propiedades del sistema en cuestión. Por otro lado la interacción de intercambio y correlación se hace despreciable automáticamente cuando desprecia la contribución electrostática entre electrones aunque no del todo, Gupta tomo un cuenta de manera diminuta la contribución de correlación electrónica cuando determina los orbitales moleculares, ya que estos se acomodan dependiendo su spin y eso orden de cómo se acomodan de debe al principio de exclusión de Pauli que dicha exclusión está relacionada con los efectos de intercambio y correlación electrónica aunque de manera muy diminuta.

Otro origen se encuentra en la aproximación de enlace fuerte. Para entender mejor este origen partimos de la explicación de la aproximación de los orbitales moleculares a partir de la combinación lineal de orbitales atómicos la Ecu 4.6 determina como obtener los orbitales moleculares si observamos esta ecuación podemos deducir que el orbital molecular esta función de la interferencia entre el orbital molecular es cuestión y el orbital atómico esto nos quiere decir que tanta contribución tiene dichos orbitales atómicos al orbital molecular creado. en otras palabras podemos

concluir que el orbital molecular será determinado de manera precisa si determinamos correctamente la interfencia entre orbitales moleculares, ahora debemos mencionar que estos orbitales están bajo la condición del campo nuclear del sistema por lo tanto los orbitales atómicos correctos son los que están bajo la influencia del campo nuclear generado por los núcleos. como consecuencia de la aproximación de enlace fuerte Gupta usa los orbitales atómico átomo de hidrogeno para obtener los orbitales moleculares, la aproximación de enlace fuerte consta de despreciar el campo generado por el resto de los núcleos y solo tomar la contribución del campo del núcleo donde se encuentra anclado el electrón, esta aproximación será mejor si las distancia entre núcleos son grandes y esto debe a que los núcleos generan un campo eléctrico independiente a los demás campos que generen los demás núcleos, al acercar los núcleos el campo generado por ellos interaccionara con dichos núcleos lo que provocara que exista un campo nuclear resultante de los dos campos generados por los dos núcleos y por consecuente el orbital atómico tendrá estados estacionarios diferentes a los que tenía cuando solo interaccionaba con el campo generado por el núcleo en el que está anclado por lo tanto si interferimos los orbitales átomos de hidrogeno para obtener los orbitales moleculares a un sistema en donde los núcleos son muy cercanos entre si el resultado no será el correcto ya que esos no son los orbitales atómicos correctos, los correctos serían los estados estacionarios en el que se encuentra el electrón bajo el campo generado por los núcleos. En resumen la precisión para obtener los orbitales moleculares correctos dependerán de que interfiramos los orbitales atómicos correctos y los orbitales correctos serán determinados por el campo generado por los núcleos, pero mientras separados estén los núcleos entre si sus campos independiente no interaccionaran con los demás núcleos y por consecuencia podremos reducir dichos orbitales atómicos en orbitales átomo de hidrogeno.

5.5. Resumen

Se determinaron las energía de cohesión de un cúmulo de Na_{309} como también sus propiedades electrónicas a nivel DFT.

Se determinó la energía de cohesión de un átomo de sodio al fragmento

de cúmulo de Na_{309} con la hipótesis mencionada en la metodología la cual consiste en una diferencia de energía de entre el cúmulo de Na_{309} y la suma de energía del fragmento del Na_{309} con la energía de un átomo de sodio libre.

Se determinaron las limitaciones del el modelo de potencial de Gupta como también sus orígenes que podrían tener dichas limitaciones las cuales a grandes rasgos fueron: Gupta no toma en cuenta las interacciones entre electrones de valencia de carácter electrostático y de intercambio y correlación. La efectividad de Gupta para describir las propiedades electrónicas de un cúmulo dependerá de que tanto estén cerca los núcleos iónicos entre sí.

Capítulo 6

Conclusión

Se lograron completamente los objetivos correspondientes a esta tesis a través del estudio, comprensión del modelo y de su evaluación por medio de VASP.

Se identificaron las limitaciones del Modelo de Gupta. Éstas son:

- No incluye explícitamente la repulsión electrostática entre los electrones.
- Carece de una descripción explícita de los efectos de intercambio electrónico.
- No describe explícitamente el estado electrónico del cúmulo.
- La descripción implícita del estado electrónico está basada en la Aproximación de un Único Electrón en el campo iónico..
- Uso de la aproximación LCAO (Enlace Fuerte) para la construcción de los estados estacionarios de un único electrón.
- No incluye todas las características de las densidades locales de estados, únicamente introduce sus segundos momentos.

Se describió el modelo de Gupta. Éste consiste en:

- Es un modelo cuantitativo de la Energía Total de la Partícula: Proporciona una estimación de la Energía en una configuración nuclear dada

$$U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \approx E$$

- Considera que la Energía total de la partícula está compuesta de dos partes:

a) la energía de interacción entre los carozos U_{rep}

b) la energía del estado base de los electrones de valencia U_{ele}

$$U = U_{rep} + U_{ele}$$

- U_{ele} incluye efectos cuánticos:
 - a) Manifestación ondulatoria de cada electrón. Cada electrón de valencia se encuentra en un estado ondulatorio,
 - b) Manifestación ondulatoria de la nube electrónica. Su estado estacionario es la superposición de los electrones en sus estados ondulatorios.
- U_{rep} incluye efectos cuánticos:
 - a) Manifestación ondulatoria de los electrones del carozo. Sus electrones constituyen una onda tipo capa cerrada.
 - b) Identidad de los electrones. La energía U_{rep} incluye la repulsión entre los carozos debida a la identidad de los electrones.
- Está basado en la aproximación de un único electrón. Considera que el estado estacionario de la nube electrónica en el campo iónico es la superposición de electrones independientes en el mismo campo.

El modelo de Gupta parametriza completamente los efectos cuánticos respecto a las posiciones nucleares. Por lo tanto, solo requiere de la configuración nuclear para estimar la energía total del cúmulo. Resulta muy práctico para estimar la magnitud de la Energía Total del cúmulo, ya que requiere muy pocos cálculos.

Se determinaron las energías de cohesión atómicas del cúmulo de Na las cuales son menos estables que las energías atómicas de sodio cristalino.

El modelo de Gupta describe suficientemente bien dos propiedades energéticas del cúmulo:

- 1) La cohesión total del cúmulo, y,
- 2) la dependencia de la cohesión de cada átomo respecto de su coordinación.

Se propone como trabajo futuro investigar el origen físico del potencial electrostático calculado por VASP (archivo LOCPO). Ya que el manual de éste código no precisa dicho origen: electrónico ó/y nuclear.

Referencias

- [1] W. Zhong, Y.S. Li, and D.Tomanek Effects of adsorbates on surface modes: H on Pd(001) and Pd(110) *Phys. Rev. B.*, 44(23):13053-13062, 1991.
- [2] Calculations of elastic strain and electronics effects on surface segregation. *Phys. Rev. Lett.*, 108(24):245502, 1985.
- [3] D.Tománek and S.Mkherjee. Simple theory for the electronics and atomics structure of small clusters. *Phys. Rev. B.*, 28:665, 1983.
- [4] Juan A Reyes-Nava, Joel Moreira, Joel Pantoja, Guillermo R Ibáñez, and Ignacio L Garzón. The structural transition of the na_ {309} clusters. *J. Nanopart. Res.*, 18(9):276, 2016.
- [5] Wolfram Koch, Max C. Holthausen. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH, Germany, 2th edition, 2001.
- [6] ABRAHAM ISAAC ESCOBAR GÓMEZ. *ESTRUCTURA GEOMÉTRICA Y ELECTRÓNICA DE NANOPARTÍCULAS DE TiO_ {2}*. Unicah Edition 2018.
- [7] James Patterson Bernard Bailey. *Solid-State Physisc Introduction to the Theory*. Springer, Berlin, 2th edition, 2010.
- [8] Adrian P. Sutton. *Electronics Structure of Materials*. Oxford University Press,1994.
- [9] Juan Andrés reyes Nava. *Fusión de cúmulos de sodio*. UNAM, México, 2005.

- [10] Support forum for VASP *[https : cms.mpi.univie.ac.at/vasp – forumviewtopic.php?f = 4t = 10967](https://cms.mpi.univie.ac.at/vasp-forum/viewtopic.php?f=4t=10967)*.