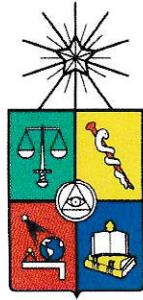


CH-FC  
A6-F  
971  
1



# Estudio de nanoestructuras de Cd y Hg mediante métodos computacionales

Tesis  
entregada a la  
Universidad de Chile  
en cumplimiento parcial de los requisitos  
para optar al grado de  
Magíster en Ciencias Físicas  
Facultad de Ciencias

por

**Macarena del Pilar Muñoz González**

Julio, 2013

Directores de Tesis: **Dr. José Rogan Castillo**  
**Dr. Carlos Cárdenas Valencia**

FACULTAD DE CIENCIAS  
UNIVERSIDAD DE CHILE



INFORME DE APROBACIÓN  
TESIS DE MAGÍSTER

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Magíster presentada por el candidato

**Macarena del Pilar Muñoz González**

ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la Tesis como requisito para optar al grado de Magíster en Ciencias Físicas, en el examen de Defensa de Tesis rendido el día 1 de Julio de 2013.

**Directores de Tesis**

Dr. José Rogan

Dr. Carlos Cárdenas

A handwritten signature in green ink, appearing to be "Rogan", written over a horizontal line.

**Comisión de Evaluación de la Tesis**

Dr. Miguel Kiwi (Presidente)

Dr. Patricio Fuentealba

Dra. Dora Altbir

A handwritten signature in blue ink, appearing to be "Fuentealba", written over a horizontal line.

## BIOGRAFÍA



Macarena Muñoz González (28 de julio de 1983, Santiago, Chile) realizó sus estudios en el Colegio San Marcos, desde kinder hasta cuarto medio. En una primera instancia, interesada por la astronomía, ingresó a la carrera de Ciencias Físicas y Astronómicas en la Universidad de Concepción (2004), donde prontamente vió que sus intereses académicos estaban realmente ligados a la física. Luego de cursar los tres primeros años de la licenciatura, decide terminar el último año de la carrera en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile. Dado por terminada esta etapa, continua sus estudios de postgrado en esta misma casa de estudios, realizando el Magíster en Ciencias Físicas (2010), trabajo en el que esta tesis está reflejado. Siguiendo con sus inquietudes académicas y curiosidades científicas, ingresa al programa de doctorado en agosto 2013, desafío en el que se encuentra actualmente.



## AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer a todas las personas quienes me brindaron apoyo en esta tesis. Primero que todo a mi familia, a mis padres Carmen y Sergio, que siempre confiaron en mí, pese a mis elecciones que quizás no siempre fueron las más anheladas. A mi hermana Carmen Gloria, por su cariño infinito. También quisiera agradecer a mis grandes amigas de toda la vida: Javiera, Eileen, Natalia, Isidora y Diana, gracias por todos los momentos de ánimo que me brindaron en este difícil camino. A todos mis compañeros en el trascurso del magíster, y por supuesto a mis compañeros de oficina. Quisiera agradecer de forma especial a Max, por toda su ayuda y consejos en la primera etapa del magíster, gracias por la paciencia infinita y por el ánimo que me brindaste cuando peliaba con mis primeros mini-códigos de dinámica molecular. También quisiera agradecer a Varinia, compañera y gran amiga, gracias por toda tu ayuda en la etapa final de realización de este trabajo. A todos los profesores de los cuales aprendí en esta etapa, especialmente a mis tutores Dr. José Rogan y Dr. Carlos Cárdenas, gracias por todo el apoyo brindado en este trabajo y sobre todo, por las enseñanzas tanto en el ámbito científico como personal.

Por último, quisiera agradecer a la persona que hizo que todo esto fuera posible, que me apoyo en los momentos más difíciles, que me alentó a seguir en aquellas instancias complicadas donde hubiese sido más fácil “tirar la esponja” que seguir adelante, a aquella persona que le dá sentido a lo que hago, Alejandro.

Mi permanencia en el programa de magíster fue posible gracias a la Beca para estudios de postgrado *“Profesor Auxiliar de Pedagogía en Física y Matemática (Lic. Ciencias Exactas) para el Departamento de Física”* desde Agosto de 2010 hasta Diciembre 2012, otorgado por el Departamento de Física y la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile.

Quisiera agradecer también al Centro para el Desarrollo de la Nanociencia y Nanotecnología CEDENNA, por el acceso a equipos computacionales, el financiamiento para reuniones científicas y el apoyo económico que sin duda fue fundamental para que la realización de este trabajo fuera llevado con éxito.

Además, este trabajo ha sido parcialmente financiado por FONDECYT, proyecto # 1090225 (JR) y # 11090013 (CC).

## RESUMEN

En este trabajo de tesis se propone realizar un estudio comparativo de las estructuras y la estabilidad de cúmulos o *clusters* puros y binarios, conformados por los elementos cadmio (Cd) y mercurio (Hg) mediante el uso de potenciales fenomenológicos y un método de optimización de estructuras basado en una dinámica molecular modificada. Además, se realizan cálculos *ab initio* para comparar y verificar si las estructuras obtenidas son realmente mínimos de la superficie de energía potencial del sistema (*Potential Energy Surface*, PES).

Dado que el dímero de Cd es enlazado mayoritariamente por fuerzas de tipo *van der Waals* (vdW), es posible usar potenciales fenomenológicos para describir la PES. En específico, se emplean potenciales del tipo Lennard Jones (LJ) y una versión extendida de éste (ELJ). Por otro lado, estos sistemas pueden presentar interacciones covalentes importantes incluso en el límite de pocos átomos. Es por esto que nos avocamos al estudio *ab initio* (*Density Functional Theory*, DFT, con corrección de dispersión) de algunas de las estructuras encontradas con los potenciales fenomenológicos, para comprobar si dichas estructuras son realmente mínimos de la PES, y si lo son, cómo se ordenan en energía con respecto a aquellos encontrados en la primera etapa. Por último, se pretende estudiar las propiedades electrónicas de estos *clusters*; mediante la Función de Localización Electrónica (ELF), particularmente cómo cambia el patrón de enlace en la medida en que el *cluster* crece en su número de átomos.

Finalmente analizamos el dímero binario de Cd y Hg. En este punto se debe encontrar una curva de disociación confiable para el dímero CdHg, empleando métodos *ab initio* que incluyan correlación electrónica. También se estudia que tipo de promedios entre los parámetros fenomenológicos de los elementos puros de Cd y Hg es el

más adecuado para describir la interacción en el caso binario. Por último se realiza el ajuste de los coeficientes del potencial extendido de Lennard-Jones, para reproducir lo mejor posible la curva de disociación encontrada para el dímero CdHg.

## ABSTRACT

In this thesis reports a comparative study of the structures and stability of pure and binary clusters formed by the elements cadmium (Cd) and mercury (Hg) using phenomenological potentials and structural optimization method based on a modified molecular dynamics. In addition, ab initio calculations are performed to compare and verify if the structures obtained are actually a minimum of the potential energy surface of the system (PES). Since Cd dimer is bound mainly by van der Waals (vdW) forces, it is sensible to use phenomenological potentials to describe the PES. In specific, Lennard Jones potential (LJ) and an extended version of this (ELJ) are used. Furthermore, these systems can provide significant covalent interactions even in the limit of a few atoms. For this reason we dedicated to an ab initio study (Density Functional Theory, DFT, with dispersion correction) of some of the structures found with the phenomenological potential, to check whether these structures are actually PES minimum and, if they are, how the energy is ordered in comparison to those found in the first stage. Finally, we intended to study the electronic properties of these clusters by the electronic localization function (ELF), particularly how it changes the bonding pattern as the number of atoms in the cluster increases.

Finally we analyzed the binary dimer Cd and Hg. At this point it was necessary to find a reliable dissociation curve for CdHg dimer using ab initio methods that include electronic correlation. It was also determined what type average of the pure dimers LJ parameters is best to describe LJ potential of associated binary dimers. Finally the parameters need to construct an Extended Lennard-Jones potential for CdHg were determined by imposing that ELJ most reproduce with minimal error the dissociation curve computed with Coupled Cluster ab initio method .

# Índice

1. Introducción	2
2. Dinámica Molecular Clásica	5
2.1. Dinámica molecular.	5
2.2. Potenciales Fenomenológicos	6
2.3. Algoritmos de integración	7
2.4. Concepto de distancia entre dos estructuras.	8
3. Métodos <i>ab-initio</i>	10
3.1. Estructura Electrónica	10
3.2. Funcionales de intercambio y correlación	12
3.3. Método <i>Coupled Cluster</i>	14
3.4. Función de localización electrónica	15
4. Optimización de estructuras con potenciales fenomenológicos	19
4.1. Introducción	19
4.2. Metodología	20
4.3. Estructuras obtenidas	23
4.3.1. Isómeros de $Cd_{N=2-7}$ .	25
4.3.2. Isómeros de $Cd_8$ .	27

	1
4.3.3. Isómeros de Cd <sub>9</sub> . . . . .	28
4.3.4. Isómeros de Cd <sub>10</sub> . . . . .	29
<b>5. Cálculos <i>ab initio</i></b>	<b>32</b>
5.1. Selección del funcional de intercambio y correlación. . . . .	33
5.2. Cálculos <i>single point</i> de la energía. . . . .	35
5.3. Optimización cuántica de estructuras. . . . .	40
5.4. Estudio de la ELF y análisis topológico. . . . .	43
<b>6. Dímero binario de Cd y Hg.</b>	<b>51</b>
6.1. Cálculo de la curva de disociación. . . . .	52
6.2. Promedio de los parámetros fenomenológicos. . . . .	53
6.3. Ajuste para ELJ en caso binario. . . . .	55
<b>7. Conclusiones.</b>	<b>57</b>

# Capítulo 1

## Introducción

Uno de los objetos de mayor estudio en la física de materiales actual son las nanoestructuras. Entre ellas destacan los *nanoclusters* o nanocúmulos, que corresponden a agregados de átomos que pueden contener desde dos hasta cientos de miles de estos. El estudio de estas nanoestructuras es de gran interés tanto en el marco de la física experimental como de la teórica, así también dentro de la física de simulaciones computacionales, ya que puede convertirse en un nexo entre las dos primeras.

La búsqueda de los isómeros estables, es decir, los mínimos sobre la superficie de energía potencial (*Potential Energy Surface*, PES), de cúmulos o *clusters* atómicos de *van der Waals* (vdW) ha sido y es un área activa de investigación [1, 2]. Aunque el potencial de Lennard-Jones es un potencial sencillo que sólo incluye interacciones tipo vdW entre pares de átomos, el problema de optimización de estructuras puede llegar a ser bastante complejo dado que el número de mínimos y puntos críticos sobre la PES aumenta exponencialmente con el número de átomos [3]. Más allá de un problema académico de optimización, la búsqueda de mínimos de vdW es importante en términos prácticos porque se cree que estas estructuras son buenas candidatas a estructuras estables en la PES calculada mediante métodos *ab initio*, que son, en última instancia, los métodos que permiten determinar las estructuras estables de

los *clusters* reales ya que consideran la estructura electrónica de éstos.

El potencial de LJ representa adecuadamente la curva de disociación de átomos en el que los enlaces son sólo debido a fuerzas interatómicas débiles, que son generadas por la polarización instantánea inducida de los multipolos en los átomos. Estas fuerzas son conocidas como fuerzas de van der Waals o fuerzas de dispersión de London. Sin embargo, estas no son suficientes para describir sistemas en el que las fuerzas de dispersión y la tendencia a formar enlaces covalentes compiten entre sí [4]. Buenos ejemplos de esto son los clusters de Hg y Cd. El dímero de ambos metales es débilmente enlazado y con carácter dispersivo [5–9]. En principio uno puede decir que esto, el carácter dispersivo, se evidencia en sus “bajos” puntos de fusión (235 K para Hg y 594 K para Cd). Sin embargo, si uno compara el Hg y el Cd con los gases nobles, es evidente que estos metales de transición no están completamente enlazados por fuerzas de vdW. Evidencia de esto es que los gases nobles tienen puntos de fusión por debajo de 162 K y todos tienen estructuras cristalinas cúbicas altamente compactas, mientras que la estructura cristalina del sólido del Hg es romboédrico y el de Cd es hexagonal [10]. En un trabajo reciente Schwerdtfeger *et al.* [5] han propuesto usar potenciales de Lennard-Jones extendidos para describir la interacción de pares del Hg, Cd y Zn encontrados a partir de un ajuste de la curva de disociación calculada con métodos *ab initio* de altísima calidad (los más confiables hasta el momento). Un resultado importante de este trabajo es que evidencia que un potencial de LJ no puede describir correctamente las propiedades de este tipo de *clusters*, incluso cuando se trata de los dímeros. Es interesante, entonces, investigar las posibles diferencias en las estructuras estables de *clusters* cuando el potencial de LJ es reemplazado por un potencial ELJ. Además, se hace necesario corroborar si estas estructuras estables representan verdaderos mínimos. Para esto, se requiere el

uso de métodos *ab initio* que describan correctamente su estructura electrónica. Los métodos *ab initio* entregan información detallada de los patrones de enlace, lo cuál permite acercarse a un entendimiento de que factores influyen en el crecimiento de éstas nanoestructuras.

Esta tesis se desarrolla de la siguiente manera. En el capítulo 2 se presenta una reseña de lo que es la dinámica molecular clásica, junto con algunos fundamentos teóricos que serán útiles en el método usado para generar un conjunto de estructuras estables de Cd y Hg.

En el capítulo 3 se presenta una descripción de los métodos *ab initio* utilizados para el cálculo de la energía de algunas de las nanoestructuras más significativas.

En el capítulo 4 se muestra la metodología utilizada para encontrar las estructuras estables de Cd y Hg asociadas a los potenciales fenomenológicos, junto con los resultados obtenidos en esta primera parte.

En el capítulo 5 se verifica la estabilidad de las estructuras encontradas con los potenciales fenomenológicos y si éstas corresponden realmente a mínimos sobre la PES *ab initio*. Además se realiza un análisis de la estructura electrónica de los *clusters* encontrados.

En el capítulo 6 se realiza un estudio del dímero binario de Cd y Hg, encontrando una curva de disociación confiable empleando métodos *ab initio* que incluyan correlación electrónica de manera consistente. Dicha curva es ajustada a potenciales fenomenológicos de manera que pueda ser usada para describir la interacción de pares de *clusters* binarios.

En el capítulo final se presenta un resumen de las conclusiones obtenidas de esta tesis.

# Capítulo 2

## Dinámica Molecular Clásica

### 2.1. Dinámica molecular.

Uno de los métodos más usados de la simulación computacional en la física del sólido es la dinámica molecular clásica. Esta herramienta es de gran utilidad ya que gracias a ella podemos estudiar propiedades a nivel atómico que son difíciles o imposibles de acceder experimentalmente. La dinámica molecular clásica es una técnica de simulación computacional que se basa en considerar a los átomos como partículas que interactúan por medio de un potencial dado. La evolución temporal de un conjunto de átomos interactuantes resulta de la integración de las ecuaciones clásicas de movimiento, para lo cual existe varios posibles algoritmos de integración [11].

Las ecuaciones de movimiento usadas corresponden a la mecánica clásica de Newton

$$\mathbf{F}_i = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = -\nabla_{\mathbf{r}_i} U , \quad (2.1)$$

donde  $\mathbf{F}_i$  es la fuerza sobre el átomo  $i$ ,  $m_i$  y  $\mathbf{r}_i$  son la masa y la posición del  $i$ -ésimo átomo respectivamente y  $U$  es el potencial de interacción interatómica. Por lo gene-

ral, estos potenciales son de origen empírico o semiempírico. Los de origen empírico se basan exclusivamente en la mecánica clásica mientras que los semiempíricos o también llamados comúnmente *fenomenológicos* se basan en ajustes de datos experimentales y condiciones teóricas exactas. Las interacciones entre átomos pueden ser consideradas como interacciones de pares o más átomos. Los potenciales más sencillos, y por lo tanto, más usados son los potenciales de interacción de pares, que pueden tener origen de distintos tipos (covalente, iónico, metálico o de *van der Waals*).

## 2.2. Potenciales Fenomenológicos

Los potenciales fenomenológicos son potenciales de carácter semiempíricos que describen la interacción entre los átomos, dando una aproximación semiclásica de la energía del sistema. Su nombre se debe a la íntima relación entre las constantes que los definen y las propiedades experimentales de los sólidos que intentan describir. Los potenciales fenomenológicos fueron desarrollados para describir materiales en estado líquido y sólido en momentos en que herramientas actuales, como los cálculos *ab initio*, eran impensables o, en el caso común, en que el número de átomos es tan grande que excede cualquier intento de una descripción puramente mecanocuántica del sistema. Esto último hoy ocurre con pocas centenas de átomos, independientemente del poder de cálculo que se posea [12]. Si bien los potenciales fenomenológicos no son los más apropiados para describir las propiedades de un sistemas de pocos átomos, podemos considerarlos como un punto de partida para determinar las estructuras de mínima energía de *clusters*.

Los potenciales fenomenológicos más sencillos son los llamados potenciales de pares, es decir la energía del sistema es descrita como la suma de la energía de

interacción entre todos los pares de átomos que forman el sistema. Interacciones de más de dos cuerpos son despreciadas. El potencial de pares más estudiado, es el potencial de Lennard-Jones [13], dado por

$$V_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2.2)$$

donde  $\epsilon$  es un parámetro que caracteriza la profundidad del potencial,  $\sigma$  es la distancia donde el potencial vale cero y  $r_{ij}$  es la distancia entre el átomo  $i$  y el átomo  $j$ .

Una modificación del potencial Lennard-Jones fue propuesta por Schwerdtfeger *et al.* [6], y su forma analítica está dado por

$$V_{ELJ}(r_{ij}) = \sum_{k=6}^{k=14} a_k r_{ij}^{-k}, \quad (2.3)$$

donde los coeficientes  $a_k$  fueron calculados para Cd y Hg con el método *Coupled Cluster* [14] incluyendo detalles como correcciones relativistas y de error de superposición de bases [15, 16]. Dado el estricto cuidado de estos cálculos y su buena correspondencia con el experimento, estos son considerados los cálculos más precisos hasta el momento.

### 2.3. Algoritmos de integración

Para resolver las ecuaciones de movimiento necesitamos de algún algoritmo de integración que nos permita obtener la evolución temporal de un sistema de  $N$  partículas que interactúan bajo la influencia de algún potencial. La forma estándar es resolver las ecuaciones de Newton (Ec. 2.2) numéricamente haciendo uso de algún método de diferencias finitas, es decir, se avanza un cierto tiempo  $\delta t$  y se recalculan las fuerzas y velocidades del sistema, y luego se repite el proceso de forma iterativa. Algunos

ejemplos de integradores más usuales son Velocity Verlet [17] y Euler-Cromer [18].

1. Velocity Verlet: es uno de los integradores más utilizados, ya que es uno de los más estables en el sentido que conserva la energía del sistema en cada momento. La posición  $\vec{r}$  y la velocidad  $\vec{v}$  de cada partícula en un instante  $t_{n+1} = (n+1)\delta t$  estará dada por:

$$\vec{r}_{n+1} = \vec{r}_n + \delta t \vec{v}_n + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{a}_n(\vec{r}_n), \quad (2.4)$$

$$\vec{v}_{n+1} = \vec{v}_n + \frac{\delta t}{2} [\vec{a}_n(\vec{r}_n) + \vec{a}_{n+1}(\vec{r}_{n+1})]. \quad (2.5)$$

2. Euler-Cromer: este método es una versión modificada del método de Euler, donde la velocidad actualizada  $\vec{v}_{n+1}$  es usada en la ecuación 2.7

$$\vec{v}_{n+1} = \vec{v}_n + \delta t \vec{a}_n, \quad (2.6)$$

$$\vec{r}_{n+1} = \vec{r}_n + \delta t \vec{v}_{n+1}, \quad (2.7)$$

donde  $\vec{r}_n$ ,  $\vec{v}_n$  y  $\vec{a}_n$  es la posición, velocidad y aceleración en el instante  $t_n = n\delta t$ , respectivamente. Este algoritmo de integración es usado en el entorno de simulación atómica ASE, que se utilizó en esta tesis para los cálculos de dinámica molecular clásica.

## 2.4. Concepto de distancia entre dos estructuras.

Una vez encontradas las estructuras de mínima energía no es fácil distinguir si dos estructuras o configuraciones son o no equivalentes. La distinción por simple

inspección visual rápidamente se hace inviable para un número grande de átomos. En términos matemáticos es posible definir una *distancia* construida sobre la idea intuitiva de una norma en el espacio de configuraciones. Como es de esperar, no existe una única forma de definir una distancia. Además, al ser la distancia una variable continua, es claro que no puede dar plena cuenta de todas las diferencias/similitudes entre dos *clusters*, al ser éstos miembros de conjuntos discretos, finitos y numerables. Sin embargo, sea cual sea la norma, es deseable que ésta cumpla con ser rotacional y traslacionalmente invariante. Springborg *et al.* [19] han propuesto

$$d(\alpha, \beta) = \left[ \frac{2}{N(N-1)} \sum_{n=1}^{N(N-1)/2} (d_n^{(\alpha)} - d_n^{(\beta)})^2 \right]^{1/2}, \quad (2.8)$$

lo cual define una distancia que distingue entre los *clusters*  $\alpha$  y  $\beta$  con diferente estructura. En la expresión de arriba los  $d_n^{(\alpha)}$  es el conjunto, ordenado ascendentemente, de todas las distancias interatómicas del *cluster*  $\alpha$  y  $d_n^{(\beta)}$  es el mismo conjunto de distancias del *cluster*  $\beta$ .  $N(N-1)/2$  es el número de pares átomos distintos en un *cluster* de  $N$  átomos. Para dos *clusters* iguales, el valor de  $d(\alpha, \beta)$  debe ser cero.

# Capítulo 3

## Métodos *ab-initio*

### 3.1. Estructura Electrónica

Por estructura electrónica de la materia se entiende el estudio de átomos o conjuntos de ellos que son representados por núcleos y electrones. La estructura intranuclear no se tiene en cuenta y los núcleos son considerados, desde el punto de vista de los electrones, como cargas puntuales estáticas. Esta aproximación es conocida como la aproximación de Born-Oppenheimer, y se basa en que al ser la masa del núcleo mucho mayor que la de los electrones, la velocidad de los núcleos es despreciable comparada con la de los electrones. Por consiguiente las dinámicas de los núcleos y los electrones se consideran desacopladas la una de la otra. El problema se reduce entonces a resolver la ecuación de *Schrödinger* para los electrones bajo la influencia electrostática de los núcleos y la interacción entre los electrones

$$\hat{H}\Psi_n(x_1, x_2, \dots, x_N) = E_n\Psi_n(x_1, x_2, \dots, x_N) ,$$

donde  $\hat{H}$  es el hamiltoniano del sistema,  $\Psi_n$  es la función de onda la cual depende de las coordenadas  $x_1, x_2, \dots, x_N$  de los  $N$  electrones y sus respectivos espines y  $E_n$  es el autovalor de energía asociado a  $\Psi_n$ . La solución, con una precisión que permita

comparar con el experimento, de esta ecuación se convierte en una tarea titánica incluso para sistemas de pocos átomos. Esto dado que la función de onda depende de  $3N$  coordenadas espaciales y  $N$  variables de espín. Una alternativa a la solución directa de la ecuación para encontrar la función de onda del estado fundamental, es el método llamado teoría del funcional de la densidad (*Density Functional Theory*, DFT) que se basa en los teoremas de Hohenberg y Kohn (HK) [20]. Estos teoremas establecen que la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N,$$

es suficiente para determinar la energía del estado fundamental de cualquier sistema, ya que ésta se puede escribir como un funcional exclusivo de la densidad electrónica

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}') v(\mathbf{r}') d\mathbf{r}',$$

donde  $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$  es un funcional universal, en el sentido que es el mismo para todos los sistemas: desde el átomo de hidrógeno hasta el ADN,  $v(\mathbf{r})$  es el potencial externo debido a los núcleos y  $\rho(\mathbf{r})$  es la densidad electrónica. Note que la densidad electrónica es una función de sólo tres variables y se puede determinar experimentalmente con técnicas de difracción de rayos X [21].

Uno de los teoremas de HK es un teorema de existencia; se sabe que existe el funcional pero se desconoce su forma. Sin embargo, hoy se cuenta con aproximaciones que compiten con cálculos *ab initio* de alta calidad como *Coupled Cluster* [14], descrito más adelante, pero a un costo computacional similar a un cálculo de Hartree-Fock [22]. Este último se basa en un método de aproximación para la determinación de la función de onda y la energía de un sistema cuántico de muchos cuerpos, en el cual la función de onda se representa por spín-orbitales de los cuales se debe tomar

una combinación lineal antisimétrica del producto de éstos. Dado el desconocimiento explícito del funcional universal, Kohn y Sham [23] idearon un procedimiento indirecto para encontrar la densidad electrónica que consiste en resolver  $N$  (número de electrones) ecuaciones monoeléctricas <sup>1</sup>, conocidas como las ecuaciones de Kohn y Sham para los orbitales  $\varphi_i(\mathbf{r})$

$$\left( -\frac{\nabla^2}{2} + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}(\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) ,$$

de cuya solución se puede construir la densidad electrónica

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 ,$$

donde  $v_{xc}(\mathbf{r})$  es el potencial desconocido de intercambio y correlación para el cual existen diversas aproximaciones.

## 3.2. Funcionales de intercambio y correlación

Dentro del esquema de Kohn y Sham explicado anteriormente, la calidad de la aproximación del funcional de la densidad dependerá exclusivamente del potencial de intercambio y correlación elegido. Debido a que este es desconocido, existen una variedad de aproximaciones, algunas de las cuales se detallan a continuación.

- *Local Density Approximation*

La aproximación más simple para el funcional de intercambio y correlación es la aproximación local de la densidad, más conocida como LDA, por su sigla en in-

---

<sup>1</sup>Se ha expresado en unidades atómicas, es decir  $\hbar = e = m_e = 1$ .



glés. Esta aproximación consiste en que la energía de intercambio y correlación depende sólo de la densidad electrónica.

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (3.1)$$

donde  $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$  es la energía de intercambio y correlación por partícula de un gas uniforme de electrones de densidad  $\rho(\mathbf{r})$ . Las limitaciones de esta aproximación es que subestima la energía de intercambio para sistemas inhomogéneos.

- *Generalized Gradient Approximation*

Una segunda aproximación para el funcional de intercambio y correlación es la aproximación de gradiente generalizado (GGA), esta es considerada semilocal, ya que depende tanto de la densidad electrónica como de su gradiente

$$E_{xc}^{GGA} = \int f[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (3.2)$$

Ejemplos de funcionales tipo GGA son los llamados PW86, PBE y PW91.

- *Híbridos*

Los funcionales híbridos incluyen una mezcla de intercambio de Hartree-Fock con un intercambio y correlación DFT (en la aproximación GGA). Algunos funcionales híbridos son los llamados B3LYP y B3PW91. El funcional B3LYP ha resultado ser sorprendentemente adecuado para describir moléculas orgánicas.

- *Long range corrected functionals*

La parte no Coulombiana de los funcionales de intercambio mencionados arriba, normalmente decae muy rápido y se vuelve impreciso a grandes distancias, lo

que los hace inadecuados para describir ciertos procesos como excitaciones de electrones y fuerzas de dispersión. Los funcionales tipo *Long range corrected* [24, 25] incorporan efectos dispersivos o fuerzas tipo vdW, que son el ingrediente fundamental de las fuerzas de dispersión. Algunos ejemplos de estos funcionales son los llamados LC-PW91 [26], CAM-B3LYP [27], wB97XD [28].

### 3.3. Método *Coupled Cluster*

El método *Coupled Cluster* [14, 29] es un método post-Hartree-Fock para la correlación electrónica. La idea esencial de éste método es incluir todas las excitaciones de un tipo dado hasta orden “infinito”. La función de onda en este método se escribe como

$$|\Psi\rangle = e^{\tilde{T}}|\Phi_0\rangle, \quad (3.3)$$

donde  $|\Phi_0\rangle$  es un determinante de Slater (Hartree-Fock), y  $\tilde{T}$  es el operador de *cluster*, el cual puede expandirse en los operadores de excitación

$$\tilde{T} = \tilde{T}_1 + \tilde{T}_2 + \tilde{T}_3 + \dots, \quad (3.4)$$

donde  $\tilde{T}_1$  es el operador de monoexcitaciones,  $\tilde{T}_2$ , operador de excitaciones dobles,  $\tilde{T}_3$  es el operador de excitaciones triples y así sucesivamente. Estos operadores son expresados en el formalismo de segunda cuantización. El operador  $\tilde{T}$  actuando sobre la función de onda  $|\Phi_0\rangle$  produce una combinación lineal de determinantes de Slater excitados, en la Fig. 3.1 se muestra una representación gráfica de las excitaciones de los orbitales:

Dependiendo el orden de los operadores de excitación considerados, se da nombre

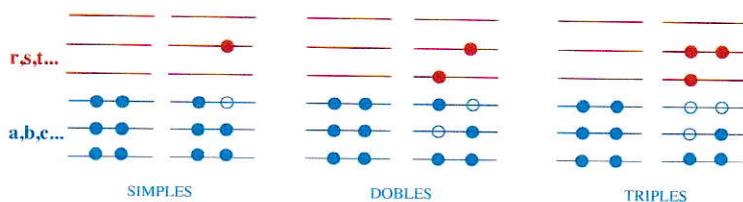


Figura 3.1: Representación de los operadores de excitación actuando sobre la función de onda tipo Slater.

al modelo *Coupled Cluster*, CC. De esta forma

- CCS: *coupled cluster single excitations* (simples).
- CCSD: *coupled cluster single-double excitations* (simples y dobles).
- CCSDT: *coupled cluster single-double-triple excitations* (simples, dobles y triples).

### 3.4. Función de localización electrónica

La Función de Localización Electrónica más conocida por su sigla en inglés ELF (*Electron Localization Function*) fue introducida por Becke y Edgecombe como una medida de la localización electrónica en un sistema atómico o molecular [30]. Esta función se puede interpretar como la probabilidad de encontrar en una región del espacio dos electrones con espines antiparalelos, es decir que estos electrones se encuentren apareados, como aquellos que forman los enlaces químicos. La ELF puede ser escrita como

$$\eta(\mathbf{r}) = \left[ 1 + \left( \frac{D(\mathbf{r})}{D_h(\mathbf{r})} \right)^2 \right]^{-1},$$

las funciones  $D(\mathbf{r})$  y  $D_h(\mathbf{r})$  están dadas por

$$D(\mathbf{r}) = \sum_i^{\sigma} |\nabla\varphi_i(\mathbf{r})|^2 - \frac{1}{4} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})}$$

y

$$D_h(\mathbf{r}) = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{2/3} \rho(\mathbf{r})^{5/3},$$

donde  $\varphi_i(\mathbf{r})$  son los orbitales de Kohn-Sham y  $\rho(\mathbf{r})$  es la densidad electrónica.

La ELF representa un campo escalar y continuo  $\eta(\mathbf{r})$  en el espacio tridimensional, como la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ . El análisis topológico de  $\eta(\mathbf{r})$  es efectuado a partir de su campo gradiente asociado  $\nabla\eta(\mathbf{r})$ . Este vector es caracterizado por los denominados puntos críticos, donde  $\nabla\eta(\mathbf{r}) = (0, 0, 0)$  representa un máximo local, mínimo o un punto silla de  $\eta(\mathbf{r})$ . Una distinción entre los diferentes puntos críticos puede ser obtenido mediante los autovalores de la matriz Hessiana  $H[\eta(\mathbf{r})]$ , encontrando 3 tipos diferentes: atractor, repulsor y punto silla. Un atractor tiene asociado a su alrededor una región del espacio llamada *cuenca* que es recorrida por todos los caminos de gradiente que terminan en él.

La ELF puede representar la organización del enlace químico en el espacio. Esta información es obtenida de los atractores de la ELF tomando en cuenta sus elementos topológicos. Una propiedad importante de la ELF es la población de una cuenca  $\bar{N}$ , que se define como la integral de la densidad de carga  $\rho(\mathbf{r})$  sobre el volumen  $\Omega$  de ésta:

$$\bar{N}(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.5)$$

y su varianza  $\sigma$  que representa la diferencia entre el valor esperado del número de

electrones dentro de una cuenca y su equivalente clásico, lo que nos indica de alguna manera la deslocación de los electrones entre las cuencas

$$\sigma^2(\Omega) = \left\langle (\bar{N}(\Omega) - \hat{N})^2 \right\rangle. \quad (3.6)$$

También, es útil definir el concepto de fluctuación relativa, la cual permite comparar cuencas con distinta población:

$$\lambda = \frac{\sigma^2(\Omega)}{\bar{N}(\Omega)}. \quad (3.7)$$

Las cuencas de localización se pueden clasificar en dos tipos; cuencas nucleares o de *core* que corresponden a los electrones de las capas internas, y las cuencas de valencia. Estas últimas se clasifican según el orden sináptico, que es el número de cuencas de *core* con las que limita la cuenca de valencia. De esta manera, se puede denominar una cuenca de valencia como monosináptica, disináptica o polisináptica, y se denota por  $V(X_1, X_2, \dots, X_n)$ , donde  $V$  significa que es de valencia,  $X$  son los átomos con cuyas cuencas de *core* limita y  $n$  es el orden sináptico. Por ejemplo, en la Fig. 3.2, hay una representación de la ELF para el benceno, donde las cuencas disinápticas (electrones compartidos)  $V(C, C)$  están dadas por el color verde, y las cuencas hidrogenadas  $V(C, H)$  están dadas por el color celeste.

Diferentes atractores se pueden atribuir a:

- Enlaces, asociados a cuencas disinápticas con atractor entre átomos (usualmente dos).
- Cuencas de valencia monosinápticas que usualmente contienen uno o dos electrones y cuyo atractor se ubica “detrás” de átomos en los que, de acuerdo a

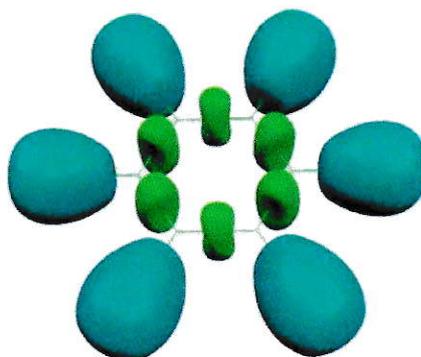


Figura 3.2: Representación de la ELF para el benceno [31].

las estructuras de Lewis, se encuentran pares de electrones libres, es decir, que no forman enlace.

- Capas atómicas.

El valor de la ELF varía entre 0 y 1. Regiones de alto valor de la ELF ( $\eta > 0.7$ ) corresponden a zonas donde es altamente probable encontrar pares de electrones de espín diferente, esto es, las regiones que químicamente son asociadas a los enlaces covalentes.

## Capítulo 4

# Optimización de estructuras con potenciales fenomenológicos

### 4.1. Introducción

Es conocido que las propiedades de *clusters* atómicos radica principalmente en su estructura geométrica, es decir, como están distribuidos los átomos espacialmente en el *cluster* [32]. Por lo tanto, es importante desarrollar una estrategia para poder encontrar un conjunto de estructuras estables de la PES, no obstante, esta tarea puede ser bastante difícil ya que incluso para átomos que interactúen bajo potenciales sencillos como el de Lennard-Jones, el número de isómeros posibles crece exponencialmente a medida que aumenta el número de átomos en el *cluster* [3]. Además, debemos tener presente que por grande que sea el conjunto de estructuras obtenidas, no hay una completa seguridad de encontrar la estructura de menor energía, por lo tanto debemos tratar que este conjunto sea lo más diverso posible. Ya que la mayoría de las propiedades de los *clusters* está determinada por su geometría, el hecho de poder determinarla de manera correcta es esencial para comprender el comportamiento de estos sistemas, que son un nexo entre los átomos y la materia en su estado sólido.

## 4.2. Metodología

Para obtener las estructuras de mínima energía se generaron aleatoriamente  $3N$  coordenadas, correspondiente a los  $N$  átomos, dentro de un volumen pequeño (del orden de  $1 \text{ \AA}^3$ ), de manera tal que todos los átomos se repelían. A continuación, se dejó evolucionar el sistema siguiendo una dinámica molecular modificada provista por el método FIRE (*Fast Inertial Relaxation Engine*) [33]. El método FIRE permite la convergencia a estructuras de mínima energía mediante la penalización de trayectorias que se alejan de la estructura de un mínimo. En específico, si la velocidad de un átomo en un paso de la dinámica es opuesta a la fuerza que actúa sobre él, la velocidad es restaurada a su valor en la iteración anterior y el paso temporal de integración es reducido de manera que los átomos sean reorientados en una dirección “conveniente”, es decir, hasta que la fuerza no se oponga a la velocidad. Esta característica adaptativa del paso de tiempo permite una convergencia más rápida. Una vez encontradas las estructuras estables es necesario identificar cuáles son equivalentes y cuáles no, para lo cual se usó el concepto de distancia entre dos estructuras que denominamos *distancia de Springborg* (ver Ec. 2.8). Así, se compararon todas las estructuras generadas y si dos o más de ellas eran iguales (considerando una tolerancia en la distancia de Springborg de  $10^{-4} \text{ \AA}$ ), se mantenía sólo una de ellas en el conjunto total de mínimos para poder así obtener una diversidad en el conjunto final. El número total de estructuras optimizadas para cada  $N$  fue de  $10^6$  configuraciones. Toda la implementación mencionada anteriormente se hizo dentro del entorno de simulación ASE [34] (*Atomic Simulation Environment*), el cual provee una serie de herramientas computacionales para la simulación atómica convenientemente programadas en módulos escritos en el lenguaje *Python* [35] y que han sido adaptadas a

nuestras necesidades. En la Fig. 4.1 se presenta un diagrama de flujo que muestra el proceso de obtención de estructuras recién explicado.

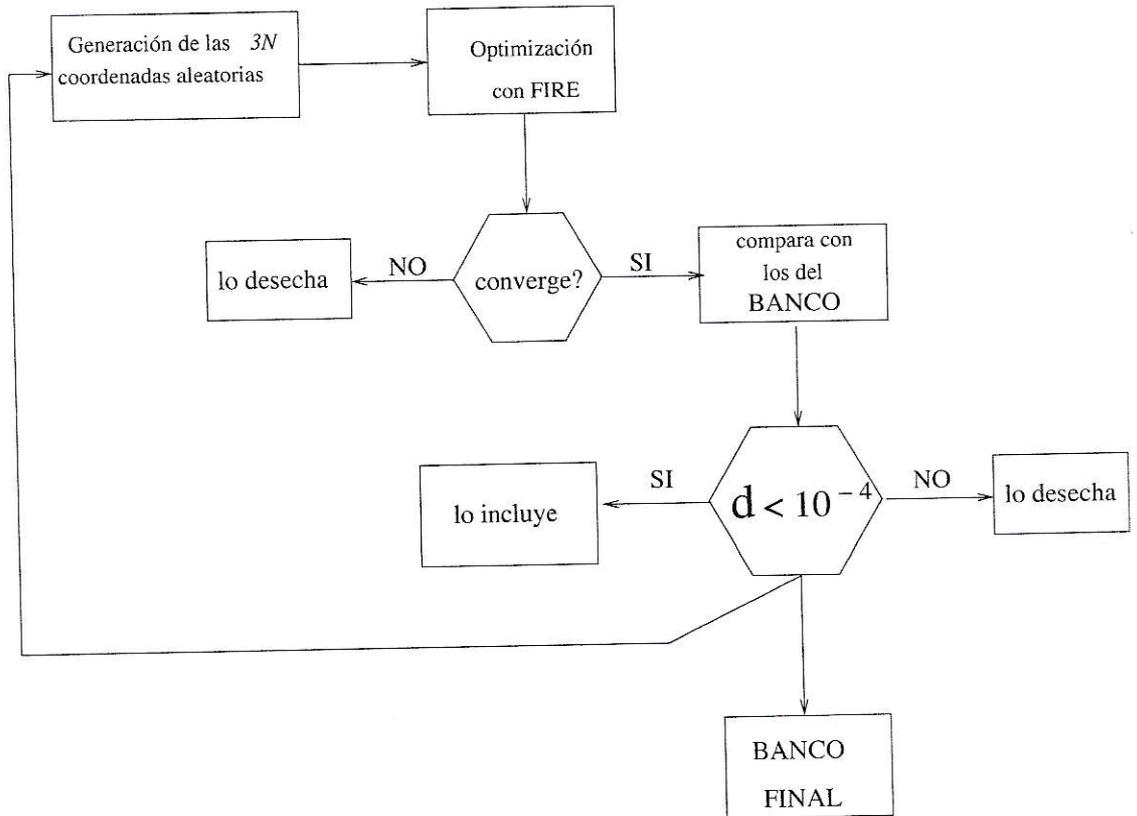


Figura 4.1: Diagrama de flujo para el proceso de estructuras generadas con potenciales fenomenológicos.

### 4.3. Estructuras obtenidas

A continuación, se muestra el número de estructuras obtenidas para el potencial Lennard-Jones y para el potencial Extended Lennard-Jones, para los elementos Cd y Hg, desde  $N=8$  hasta  $N=20$  átomos.

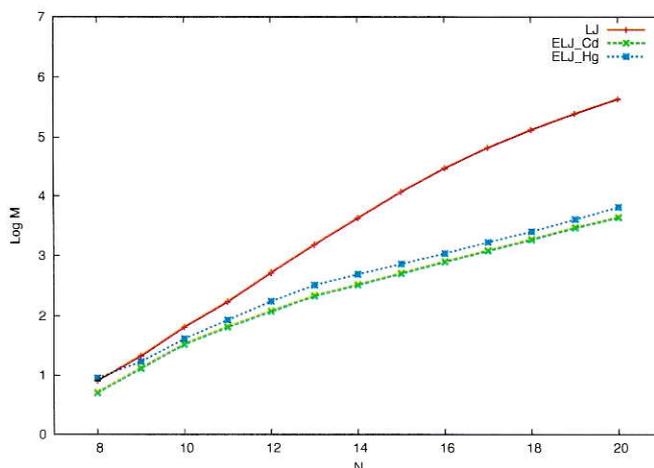


Figura 4.2: Logaritmo del número de estructuras obtenidas  $M$ , con los potenciales LJ (rojo), ELJ para Cd (verde) y ELJ para Hg (azul) en función del tamaño del *cluster*  $N$ .

Podemos observar de la Fig. 4.2 que el número de estructuras obtenidas con el potencial de Extended Lennard-Jones es mucho menor que el número de estructuras obtenidas con el potencial Lennard-Jones convencional, para ambos casos Cd y Hg. Este hecho nos permite explorar con mayor facilidad la PES para cada tamaño de los *clusters*, pudiendo acotar de gran manera el problema de búsqueda de las estructuras más estables limitándonos al conjunto de estructuras ELJ.

Es interesante estudiar el hecho de que el potencial ELJ genere una cantidad sustancialmente menor de estructuras a medida que el tamaño del cluster crece. En el siguiente gráfico (Fig. 4.3) podemos ver la diferencia de ambos potenciales para el

caso del dímero de Cd.

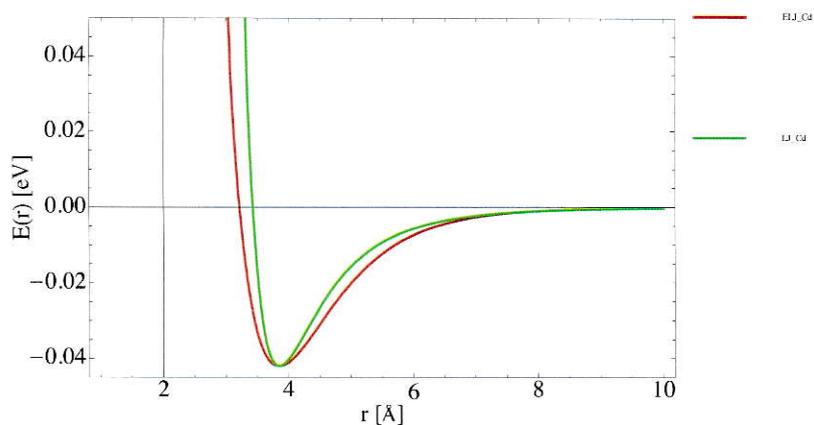


Figura 4.3: Potenciales Lennard-Jones (verde) y Extended Lennard-Jones (rojo) para Cd.

Los parámetros del potencial LJ ( $\epsilon, \sigma$ ) se han fijado mediante el ajuste de la curva de disociación del dímero de Cd, calculada con métodos *ab initio* de altísima calidad. Los valores obtenidos son  $\epsilon = 0.0421$  eV y  $\sigma = 3.427$  Å.

De la figura vemos que el ancho del potencial Lennard-Jones es menor que para el potencial Extended Lennard-Jones, existiendo así un menor acoplamiento entre los átomos que componen el *cluster*. Si pensamos en el caso extremo donde el ancho del potencial fuera infinitamente delgado (como un potencial tipo delta), existirían infinitas configuraciones posibles para un  $N$  dado.

### 4.3.1. Isómeros de $\text{Cd}_{N=2-7}$ .

Las estructuras de menor energía obtenidas para Cd desde 2 a 7 átomos con el potencial ELJ son coincidentes con las obtenidas con LJ, en forma y ordenamiento según la energía, como se muestra en la Fig. 4.4. El número de isómeros para  $\text{Cd}_{N=6-7}$  coincide en ambos casos, siendo dos para  $\text{Cd}_6$  y cuatro para  $\text{Cd}_7$ . Es importante notar que a medida que  $N$  aumenta, la distancia de enlace entre los átomos disminuye, siendo siempre las distancias de enlace de ELJ menores que las de LJ, como se muestra en la Tabla 4.1. Esto, nuevamente lo explica el hecho de que el potencial LJ es menos ancho alrededor de su mínimo.

$N$	$r_{\min}(\text{LJ})$	$E_{\text{LJ}}$	$r_{\min}(\text{ELJ})$	$E_{\text{ELJ}}$
2	3.847	-0.0421	3.847	-0.0421
3	3.847	-0.1263	3.846	-0.1264
4	3.847	-0.2526	3.846	-0.2529
5	3.839	-0.3833	3.822	-0.3851
6a	3.829	-0.5352	3.801	-0.5464
6b	3.827	-0.5179	3.777	-0.5231
7a	3.822	-0.6949	3.805	-0.7035
7b	3.823	-0.6709	3.779	-0.6849
7c	3.818	-0.6565	3.755	-0.6656
7d	3.823	-0.6539	3.773	-0.6620

Tabla 4.1: Las energías de enlace ( $E$ ) están dadas en eV y las distancias de enlace mínima ( $r_{\min}$ ) en cada *cluster* están dadas en Å, para cada potencial, LJ y ELJ respectivamente.

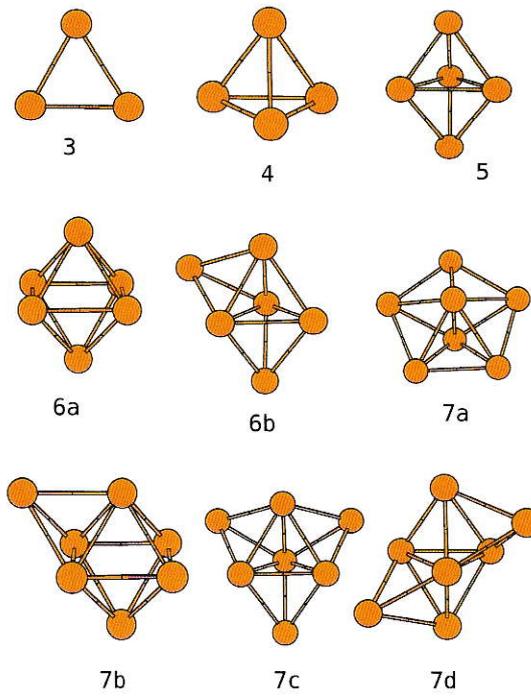


Figura 4.4: Estructuras obtenidas con ELJ, desde  $N = 3$  hasta  $N = 7$ .

### 4.3.2. Isómeros de $\text{Cd}_8$ .

Los isómeros de  $\text{Cd}_8$  obtenidos con ambos potenciales fenomenológicos LJ y ELJ se presentan en la Fig. 4.5. Es importante notar que a partir de este tamaño el número de isómeros obtenidos con cada método es diferente, para el caso de LJ se encuentran ocho isómeros, lo cual coincide con lo reportado en la literatura [36], y para el caso de ELJ se encuentran sólo cinco. También es importante notar que las cinco estructuras encontradas con el potencial ELJ corresponden a las cinco estructuras más estables del potencial LJ, pero no están igualmente ordenadas en términos de energía. Por ejemplo, la estructura más estable en el conjunto de LJ Fig. 4.5(1) es la segunda estructura más estable en el conjunto ELJ Fig. 4.5(b) y viceversa.

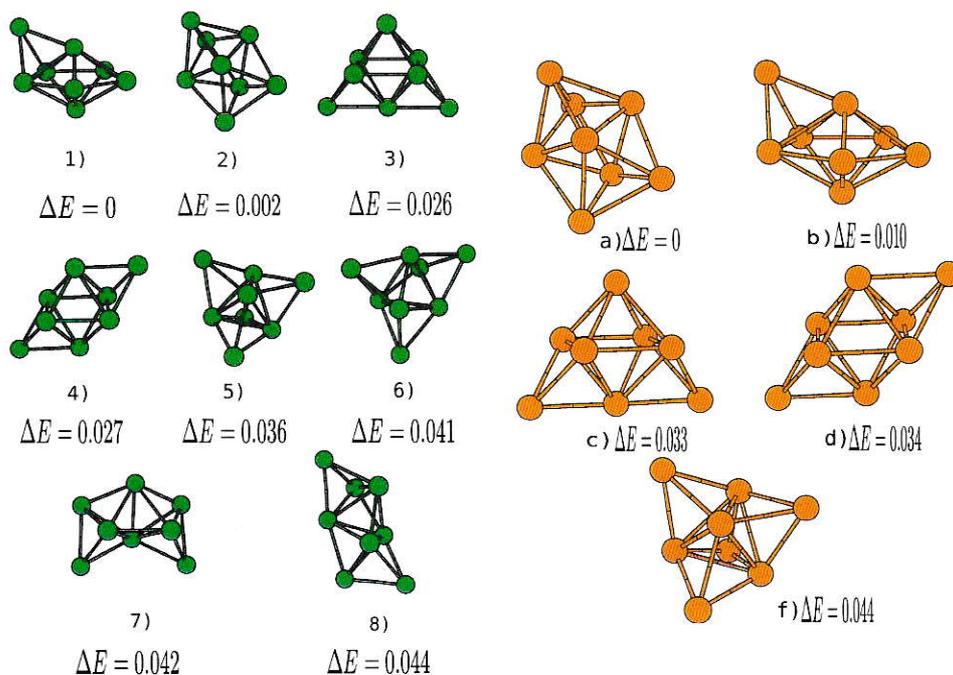


Figura 4.5: Isómeros de  $\text{Cd}_8$  generados mediante Lennard-Jones (verde) y Extended Lennard-Jones (naranja). Las diferencias de energías entre los isómeros están en eV y son calculadas respecto al de mínima energía.

### 4.3.3. Isómeros de $\text{Cd}_9$ .

Los isómeros de  $\text{Cd}_9$  obtenidos con el potencial ELJ se presentan en la Fig. 4.6. El número de isómeros para el caso de LJ son veintiuno y para el caso de ELJ se encuentran sólo trece isómeros estables. A diferencia del caso para  $\text{Cd}_8$ , se encuentra que las 13 estructuras obtenidas con el potencial ELJ no corresponden a las trece estructuras más estables obtenidas con LJ, pero sí están todas presentes en este último conjunto, es decir, para  $N = 9$  el potencial ELJ no genera configuraciones distintas a las generadas por LJ.

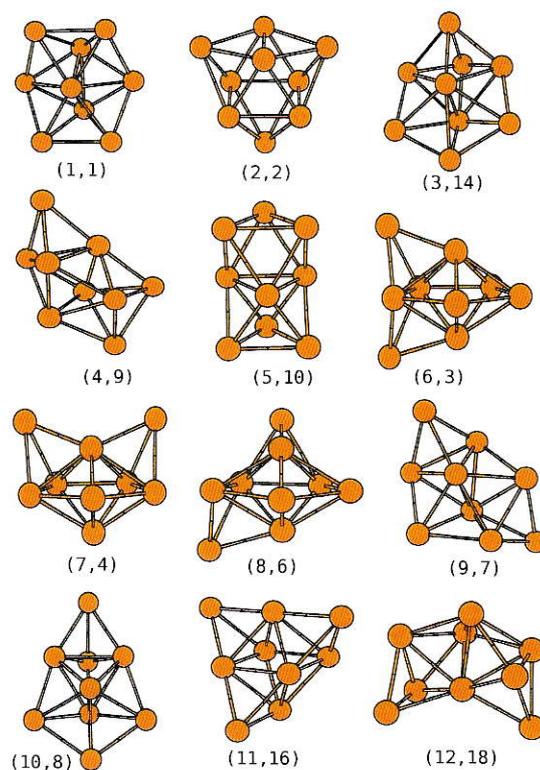


Figura 4.6: Estructuras obtenidas con ELJ para  $N = 9$ . Los índices  $(n, m)$  de las figuras indican el ordenamiento en términos de energía,  $n$  para las estructuras obtenidas con ELJ, y  $m$  para las estructuras obtenidas con LJ.

#### 4.3.4. Isómeros de $\text{Cd}_{10}$ .

Los isómeros de  $\text{Cd}_{10}$  obtenidos con el potencial fenomenológico ELJ se presentan en la Fig. 4.9. El número de isómeros para el caso de LJ son sesenta y cuatro [36], y para el caso de ELJ se encuentran sólo treinta y tres configuraciones. Ahora, queremos analizar para  $N = 10$  si el potencial de Extended Lennard-Jones genera estructuras distintas a las generadas mediante Lennard-Jones. Debido que para este tamaño de *clusters* se hace intratable comparar las estructuras visualmente, es necesario crear un algoritmo de comparación de éstas. Para ello, se ha usado nuevamente la *distancia de Springborg* como parámetro de comparación. Se ha calculado la distancia de Springborg  $d(\alpha, \beta)$  donde  $\alpha$  representa a los *clusters* del conjunto ELJ y  $\beta$  a los *clusters* del conjunto LJ. En este paso, fue necesario normalizar las distancias interatómicas para cada conjunto (el factor de normalización elegido fue la distancia mínima entre átomos en cada *cluster*), debido a las diferencias que hay entre ellas, como se mostró en la Tabla 4.1. Luego, para cada *cluster* ELJ ( $\alpha$ ) se encuentra el *cluster* LJ ( $\beta$ ) con el que la distancia de Springborg es menor. El procedimiento se repite para todos los *clusters* dentro del conjunto ELJ. Con esto, se tiene una lista de los *clusters* más similares según la distancia de Springborg y se verifican si todas las estructuras de ELJ están presentadas en el conjunto de LJ.

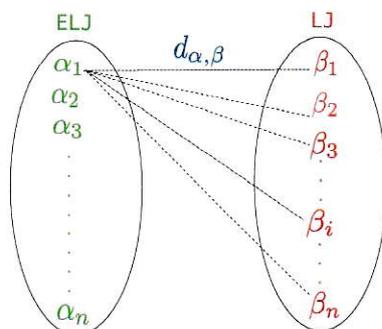


Figura 4.7: Diagrama de comparación de estructuras entre los conjuntos LJ y ELJ, mediante la distancia de Springborg.

Cabe destacar que en el análisis de la comparación de los conjuntos LJ y ELJ, se constató que la distancia de Springborg no es capaz de distinguir configuraciones tales como isómeros especulares, considerándolos como estructuras completamente iguales. Ejemplo de esto es el isómero número 32 de LJ y 33 de ELJ (ver Fig. 4.8).

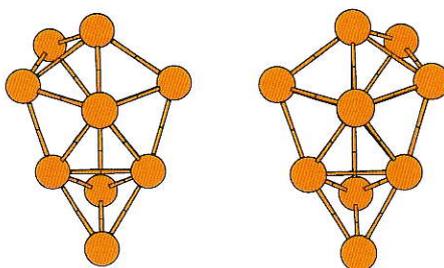


Figura 4.8: Isómeros especulares.

De la comparación de estructuras mediante la distancia de Springborg, se obtuvo que de las treinta y tres estructuras estables generadas con el potencial de ELJ, sólo veintidos de ellas están presentes en el conjunto LJ, por tanto, podemos decir que para este caso de  $\text{Cd}_{10}$  el potencial ELJ sí genera estructuras distintas.

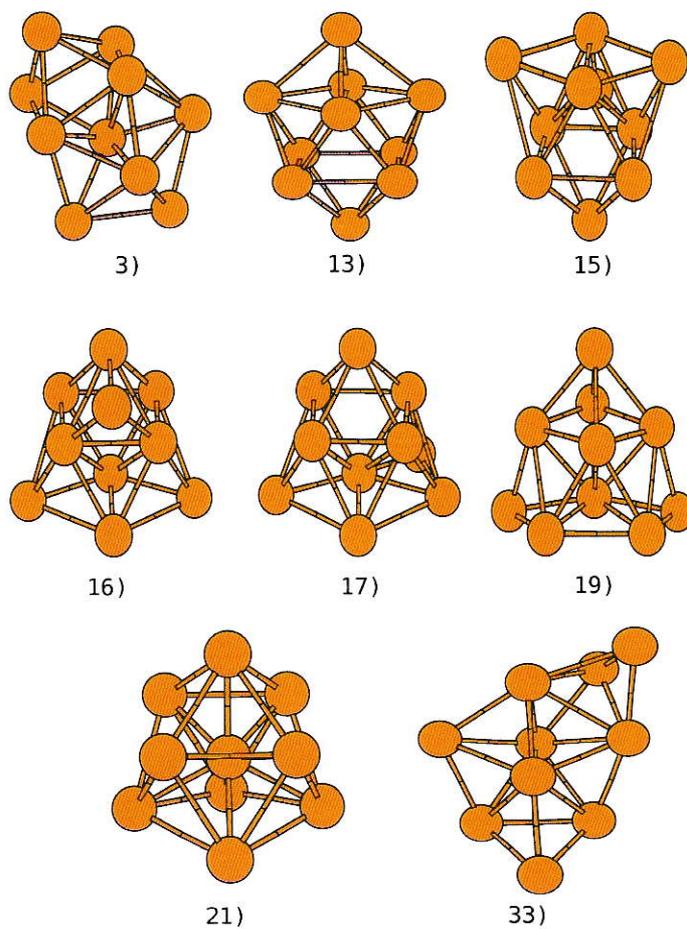


Figura 4.9: Nuevos isómeros encontrados para  $\text{Cd}_{10}$ . Entre paréntesis se indica el número correspondiente al ordenamiento en términos de energía.

# Capítulo 5

## Cálculos *ab initio*

Los cálculos *ab initio* (DFT) de optimización, de las estructuras previamente encontradas, se hicieron usando el paquete de química computacional *Gaussian 09* [37]. Los funcionales de intercambio y correlación que se usaron son del tipo *Long-range-corrected* [24, 25] los cuales incluyen, en parte, los efectos dispersivos o las fuerzas de tipo vdW. Dado que los átomos de interés tienen un gran número de electrones internos (químicamente inertes), parte de estos fueron representados mediante pseudopotenciales del tipo *Effective Core Potentials* (ECP) que incluyen correcciones relativistas [38]. El funcional con el que se hicieron los cálculos fue aquel que mejor describió la curva de disociación del dímero.

Por otro lado, el cálculo de la ELF y su análisis topológico se hizo usando los programas *TopMod* [39] y *DGrid* [40]. Estos programas usan los orbitales de Kohn y Sham calculados con *Gaussian* para evaluar la ELF, su campo gradiente y hacer la integración de la densidad electrónica sobre las cuencas de la ELF (análisis de poblaciones).

## 5.1. Selección del funcional de intercambio y correlación.

Es bien conocido que el dímero de Cd y Hg son buenos ejemplos de moléculas donde las fuerzas de dispersión o de van der Waals son significativas, por lo que una buena descripción de la correlación electrónica a largas distancias es esencial en estos sistemas. Una parte fundamental para hacer los cálculos DFT es encontrar el funcional de intercambio y correlación apropiado para el sistema en estudio. Se ha realizado una búsqueda de éste para el Cd y Hg, construyendo la curva de disociación del dímero para distintos funcionales que se encuentran disponibles en *Gaussian 09*, ocupando principalmente funcionales que tienen correcciones a largo alcance (*Long range Corrected functionals* [24, 25]) Hemos obtenido las curvas de disociación de energía para el dímero de Cd con 6 funcionales distintos: LC-wPBE [41], LC-BP86 [42, 43], LC-BLYP [44], PW91-BBSE, LC-PW91 [26] y wB97XD [28]. Como se puede apreciar de la Fig. 5.1, haciendo una comparación con la curva para ELJ, la curva de disociación que más se asemeja al cálculo hecho por Schwerdtfeger es la calculada con el funcional *LC-PW91*.

El valor de la distancia de enlace es levemente subestimada por el funcional (3.459 Å), pero la energía de enlace (-0.043 eV) es bastante cercana a los valores experimentales que se encuentran en la literatura [7–9]. En la tabla 5.1 se muestran algunos valores de la distancia de enlace  $r_e$  y la energía de disociación  $D_e$ , en comparación con los datos experimentales y algunos cálculos teóricos.

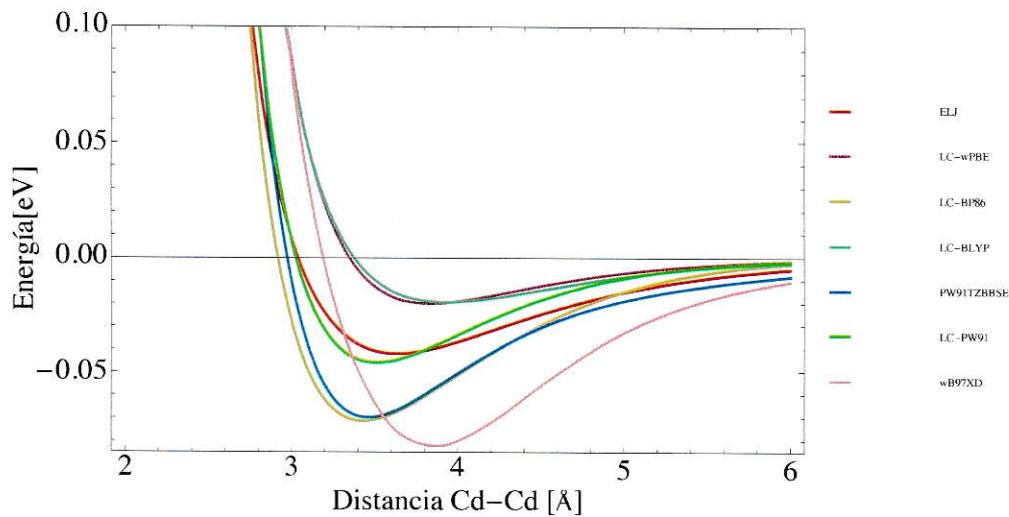


Figura 5.1: Curvas de disociación para el dímero de Cd.

	$r_e$	$D_e$
Ref. [45]	3.953	-0.036
Ref. [46]	3.894	-0.040
ELJ	3.847	-0.042
<b>LC-PW91</b>	3.459	-0.043
Exp.	$3.78 \pm 0.03$	$-0.041 \pm 0.001$

Tabla 5.1: Distancia de enlace  $r_e$  en Å, energías de disociación  $D_e$  en eV para el dímero de Cd.

## 5.2. Cálculos *single point* de la energía.

En esta sección se verificó en qué medida las estructuras estables encontradas con los potenciales clásicos de Lennard-Jones y de Extended Lennard-Jones realmente corresponden a estructuras estables sobre la superficie de energía potencial *ab initio* (*Density Functional Theory*, DFT) y como es su orden en energía respecto a las estructuras encontradas clásicamente. Dado el costo computacional de los métodos *ab initio*, nos limitaremos a las estructuras más significativas (en términos de energía) y de no más de 10 átomos. El método utilizado para el cálculo de la energía ha sido *LC-PW91* con una base AVTZ (*Augmented Triple-Zeta Valence*) donde por cada electrón del sistema hay tres orbitales moleculares, y un pseudopotencial que considera los 28 electrones más internos del Cd (*ECP28MDF*) y que incluye correcciones relativistas [47]. Las correcciones relativistas son importantes debido a que el Cd es considerado un átomo pesado, tiene un núcleo con carga  $Z = 48$ , y los cuarenta y ocho electrones que lo rodean, varían de estar muy fuertemente unidos al núcleo, en el caso de los electrones  $1s$  y  $2s$ , a los que están muy poco ligados como el caso de los de valencia. Los electrones internos están tan fuertemente unidos, que su energía cinética es muy alta, lo suficientemente grande para que sea necesario introducir efectos relativistas. Una de las consecuencias de esto, es que los orbitales  $s$  se contraen, apantallando mejor el núcleo y los orbitales  $4d$  se expanden, haciéndose más propensos a formar enlaces.

Para las energías *single point* obtenidas para  $\text{Cd}_6$ , se tiene que la estructura de mínima energía *ab initio* corresponde a la segunda estructura, en términos de energía, del conjunto ELJ, como se ve en la Fig. 5.2.

En el caso de  $\text{Cd}_7$  Fig. 5.3, el mínimo de energía clásico y cuántico coinciden,

pero hay una clara diferencia con el segundo mínimo clásico, cuánticamente esta estructura es la menos estable de las cuatro isómeros de este grupo.

Para el caso de  $Cd_8$  (ver Fig. 5.4), ocurre el mismo comportamiento que para  $Cd_6$ , la estructura de mínima energía cuántica corresponde a la segunda estructura del conjunto de isómeros de ELJ.

En la Fig. 5.5 y 5.6, que corresponde para  $Cd_9$  y  $Cd_{10}$  se puede notar una falta de correlación entre las energías clásicas y las *ab initio*, aunque es importante notar también que el mínimo cuántico coincide nuevamente con el clásico. Vale la pena señalar también que el segundo mínimo *ab initio* estable para  $Cd_{10}$  está presente en el conjunto ELJ pero no en el conjunto LJ (ver Fig. 5.6 y Fig. 4.9). En resumen, de los cinco *clusters* estudiados, se verificó que en dos de ellos ( $Cd_6$  y  $Cd_8$ ), el mínimo clásico no coincide con el mínimo cuántico, mientras que en los otros tres sí ( $Cd_7$ ,  $Cd_9$  y  $Cd_{10}$ ). Luego, el uso del potencial ELJ puede ser un método relativamente exitoso para generar estructuras que sean buenas candidatas a mínimos de la PES *ab initio*.

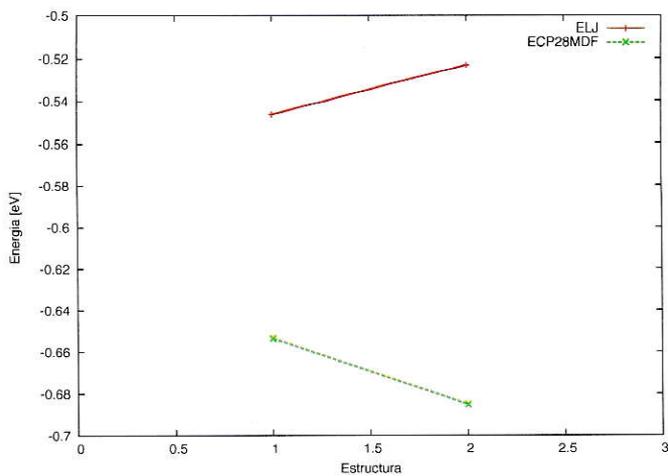


Figura 5.2: Energía clásica ELJ (rojo) y energía *ab initio* (verde) en eV para  $\text{Cd}_6$ .

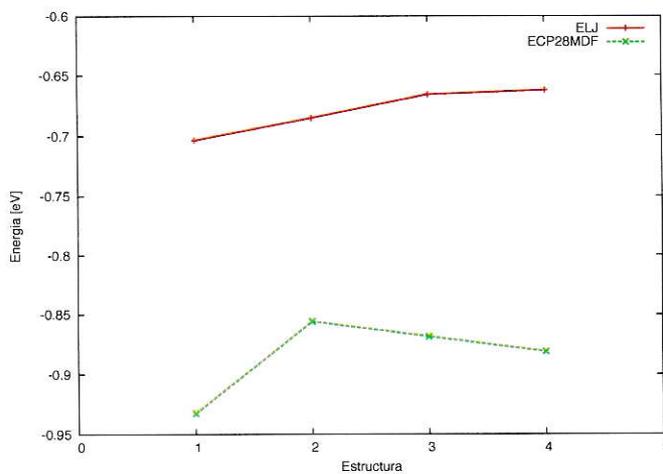


Figura 5.3: Energía clásica ELJ (rojo) y energía *ab initio* (verde) en eV para  $\text{Cd}_7$ .



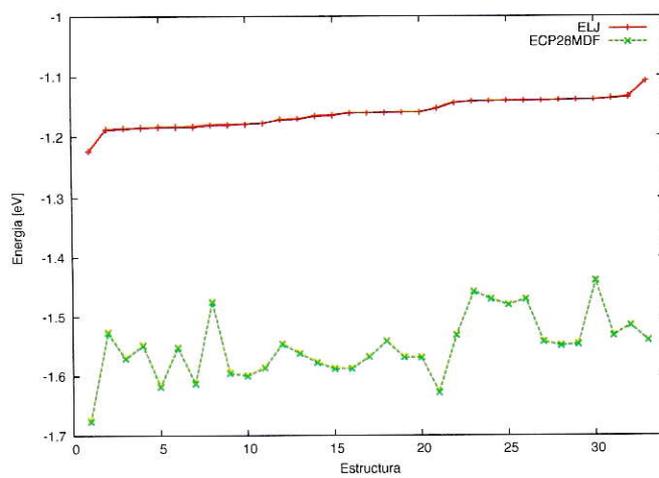


Figura 5.6: Energía clásica ELJ (rojo) y energía *ab initio* (verde) en eV para  $\text{Cd}_{10}$ .

### 5.3. Optimización cuántica de estructuras.

Luego de haber obtenido las estructuras mediante el potencial de ELJ, desde  $\text{Cd}_2$  hasta  $\text{Cd}_{10}$ , se ha realizado una optimización *ab initio* de todos los isómeros, con el fin de determinar si estas estructuras son verdaderos mínimos de la PES. Estas minimizaciones de geometría se han realizado usando el funcional *LC-PW91* y una base del tipo *doble zeta* [47]. En la Fig. 5.8 se muestran las estructuras de mínima energía obtenidas de este cálculo, y en la Tabla 5.2 se muestran los valores obtenidos para la energía de enlace, energía de enlace por átomo, el grupo de simetría y la distancia mínima de enlace para cada *cluster*. Para el dímero de Cd, nuestros cálculos muestran una distancia de enlace  $r = 3.459 \text{ \AA}$  y una energía de enlace de  $E = -0.043 \text{ eV}$ . Si comparamos estos resultados con datos experimentales en la literatura ( $r = 3.78 \pm 0.03 \text{ \AA}$  y  $E = -0.041 \pm 0.001 \text{ eV}$ ) [9], la distancia de enlace es subestimada para los átomos de Cd, pero si comparamos la energía de enlace obtenida, está es bastante cercana a los datos experimentales encontrados por Strojecki *et al.* Notar que estos resultados para el dímero de Cd están por encima de los encontrados con funcionales de intercambio de tipo GGA estándar [48]. Para el trímero de Cd, se encuentra un triángulo equilátero de lado  $3.202 \text{ \AA}$ . Para  $\text{Cd}_4$  se obtiene un tetraedro de lado  $3.002 \text{ \AA}$ . Sigue el  $\text{Cd}_5$ , y su estructura de mínima energía es una bipiramide de base triangular con simetría  $D_{3h}$ , de lado  $2.973 \text{ \AA}$ . Cabe destacar que estas primeras estructuras para  $\text{Cd}_{2-5}$  son las mismas estructuras de mínima energía encontradas clásicamente tanto con el potencial de LJ como con el potencial de ELJ, lo que muestra el comportamiento tipo van der Waals de estos *clusters*.

Para el caso de  $\text{Cd}_6$  y  $\text{Cd}_7$ , las estructuras de mínima energía encontradas con

la optimización DFT, son distintas a las encontradas con los potenciales clásicos LJ y ELJ. Luego, podemos pensar que para estos tamaños los efectos electrónicos comienzan a ser importantes, esto se verá con mayor detalle en la Sec. 5.4. Para  $\text{Cd}_8$ , la estructura de mínima energía coincide con el mínimo clásico encontrado con ELJ, pero con una clara disminución en las distancias de enlace de los átomos. La estructura de menor energía encontrada para  $\text{Cd}_9$  es un prisma triangular con un átomo extra fijado a cada uno de sus tres caras rectangulares, reportada también por Zhao [48], pero con una energía de enlace por átomo 0.16 eV mayor. En el caso de  $\text{Cd}_9$  y  $\text{Cd}_{10}$ , se tiene que varias estructuras del conjunto ELJ colapsan a un mismo mínimo *ab initio*. Ejemplo de esto lo podemos apreciar en la Fig. 5.7 para  $\text{Cd}_9$ , donde tres isómeros de éste (1,2,8) colapsan al mismo mínimo *ab initio*, que es la estructura de mínima energía encontrada para este *cluster*.

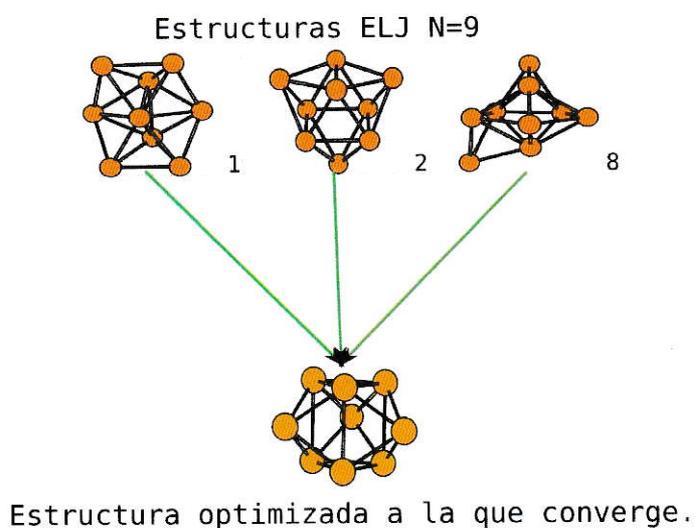


Figura 5.7: Colapso de estructuras a un mismo mínimo *ab initio*.

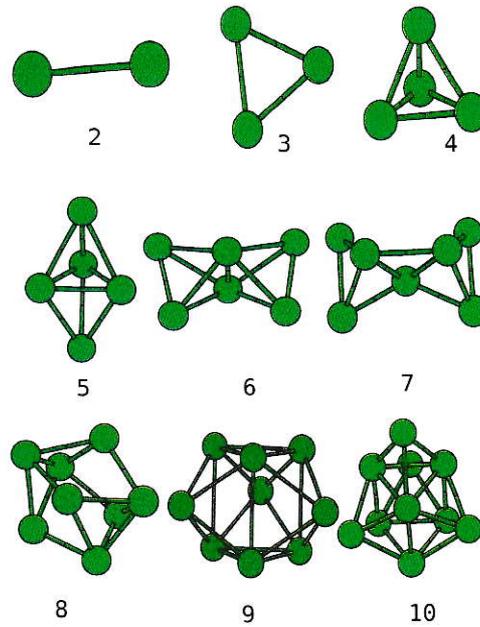


Figura 5.8: Estructuras ELJ optimizadas con DFT (LC-PW91) desde  $\text{Cd}_2$  hasta  $\text{Cd}_{10}$ .

$N$	$E$	$E/N$	$GS$	$r_{\min}$
2	-0.043	-0.0215	$D_{\infty h}$	3.459
3	-0.125	-0.0417	$D_{3h}$	3.202
4	-0.661	-0.1652	$T_d$	3.002
5	-0.808	-0.1616	$D_{3h}$	2.973
6	-1.012	-0.1687	$C_{2v}$	2.928
7	-1.466	-0.2094	$C_s$	2.905
8	-1.896	-0.2708	$D_{2d}$	2.798
9	-3.159	-0.3510	$D_{3h}$	2.827
10	-3.780	-0.3780	$C_{3v}$	2.815

Tabla 5.2: Estructuras ELJ optimizadas con DFT (LC-PW91). La energía de enlace ( $E$ ) y la energía de enlace por átomo ( $E/N$ ) están dadas en eV, además se muestra el grupo de simetría ( $GS$ ) y la distancia de enlace mínima ( $r_{\min}$ ) en cada *cluster* está dada en Å.

## 5.4. Estudio de la ELF y análisis topológico.

Los *clusters* atómicos son un nexo entre los átomos individuales y la materia en su estado sólido. Los *clusters* de Cd tienen un particular interés ya que el enlace del dímero es netamente van der Waals, mientras que el *bulk* o bulto es metálico. Es interesante entonces ver como el patrón de enlace de estos dímeros varía a medida que aumenta en tamaño del *cluster*.

Para estudiar el cambio en los patrones de enlace de los *clusters* de Cd se ha utilizado la Función de Localización Electrónica (ELF), la cual nos permite conocer la naturaleza de los enlaces en las distintas regiones de un *cluster*. La ELF expresa la consecuencia del principio de exclusión de Pauli, es decir, dónde es más probable que se encuentren los pares de electrones de espín opuesto. La ELF tiene su valor máximo donde la probabilidad de encontrar al par de electrones es máxima. Así, el *cluster* es separado en regiones llamadas *cuencas de localización* que rodean a cada atractor (máximo) y donde es mayor la probabilidad de encontrar un par de electrones con espín opuesto.

El cálculo de la ELF y su análisis topológico se realizó usando el programa Top-Mod [39], el cual usa los orbitales de Kohn y Sham calculados con Gaussian para evaluar la ELF, su campo gradiente y hacer la integración de la densidad electrónica sobre las cuencas de la ELF. Los orbitales de Kohn y Sham para cada *cluster* fueron calculados a partir de las estructuras optimizadas en la Sección 5.3, utilizando un pseudopotencial de *large core*, que considera sólo dos electrones de valencia para el Cd [38].

El análisis de la ELF se hizo utilizando una isosuperficie igual a  $\eta(\mathbf{r}) = 0.7$ , se consideró este valor ya que en las moléculas orgánicas convencionales, isosuperficies con un  $\eta(\mathbf{r}) \geq 0.7$  dan buena cuenta de las regiones donde se localizan los enlaces covalentes.

Se puede apreciar en la Fig. 5.9 que para  $\text{Cd}_2$  y  $\text{Cd}_3$ , los valores de la ELF en las regiones entre átomos son muy pequeños, es decir, no hay una tendencia a que los átomos compartan electrones, lo que indica el comportamiento van der Waals de estos dos sistemas. En cambio, para  $\text{Cd}_4$  los valores de la ELF comienzan a ser significativos entre los átomos, es decir, en estas regiones aumenta la probabilidad de encontrar un par de electrones, lo que muestra una leve tendencia a formar enlaces covalentes, aunque no se puede decir que estos existan ya que no hay un atractor entre los átomos, lo mismo sucede para  $\text{Cd}_5$ .

Para  $\text{Cd}_6$ , el valor de la ELF entre los átomos vuelve a ser pequeña, escapando al patrón general de aumentar la tendencia a la covalencia con el número de átomos. Este caso particular se puede explicar por el carácter antienlazante del último orbital ocupado (*Highest Occupied Molecular Orbital*, HOMO) de este *cluster*. En la Fig. 5.10 se puede apreciar que el HOMO presenta nodos entre casi todas las regiones interatómicas, señal característica de un orbital antienlazante .

Para  $\text{Cd}_7$  podemos notar un claro aumento en el valor de la ELF entre los átomos, siendo mayor para las estructuras  $\text{Cd}_{8,9,10}$ . Esto muestra que el comportamiento puramente van der Waals del dímero y del trímero, comienza a mostrar una leve tendencia a la covalencia, con esto se podría especular que este patrón se acentúe en un *cluster* con más átomos, sin embargo, diez átomos distan mucho de ser representativos del bulto, y casos similares al  $\text{Cd}_6$  podrían suceder en *clusters* más grandes.

Otra forma de analizar la covalencia de estos sistemas, es a partir del análisis de

poblaciones de la ELF y sus propiedades, por ejemplo, la población de una cuenca  $\bar{N}$  (ver Ec. 3.5), que es la integral de la densidad de carga sobre el volumen de ésta [49]. Su varianza, denotada por  $\sigma$ , representa la diferencia entre el valor esperado del número de pares de electrones dentro de una cuenca y su equivalente clásico, luego podemos interpretar la varianza  $\sigma$  como una medida de la deslocalización de los electrones. Por último, otra propiedad de interés, es la fluctuación relativa  $\lambda$  (ver Ec. 3.7), que permite comparar la deslocalización entre cuencas con diferente población.

En la Tablas 5.3 - 5.11, vemos como a medida que  $N$  aumenta, los valores de  $\sigma$  y  $\lambda$  también se incrementan, mostrando la tendencia a la deslocalización de los pares electrónicos de cada sistema en particular. Por ejemplo, en la Tabla 5.6, vemos un alto valor de  $\lambda$  para los átomos 1, 2, 5 del *cluster*  $\text{Cd}_5$ , que son la base de la bipirámide triangular, donde en la Fig. 5.9 vemos claramente que las cuencas de éstos átomos se conectan, en cambio para los átomos 3 y 4 que son las cúspides de la bipirámide, el valor de  $\lambda$  disminuye considerablemente, estando las cuencas de valencia asociadas a estos átomos, desconectadas del resto. Como conclusión, podemos afirmar que con el número de átomos aumenta la tendencia a localizar pares de electrones entre los átomos, lo cual puede ser interpretado como una “preparación” del sistema hacia la formación de enlaces covalentes que luego derivaran en enlaces metálicos en el bulto. Esta tendencia presenta excepciones, como el  $\text{Cd}_6$ . Sin embargo, el comportamiento no monótono de las propiedades de *clusters* con el número de átomos, es una de las características fundamentales de los *clusters* metálicos.

Basin	Vol	$\bar{N}$	$\sigma^2$	$\lambda$
V(Cd1)	558.39	1.94	0.28	0.16
V(Cd2)	558.65	1.95	0.28	0.16

Tabla 5.3: Volumen de la cuenca (Vol) está dado en Bohr<sup>3</sup>, población de la cuenca ( $\bar{N}$ ), desviación estandar ( $\sigma^2$ ) y fluctuación relativa ( $\lambda$ ) para Cd<sub>2</sub>.

Basin	Vol	$\bar{N}$	$\sigma^2$	$\lambda$
V(Cd1)	488.10	1.95	0.45	0.23
V(Cd2)	497.75	1.95	0.46	0.23
V(Cd3)	505.11	1.98	0.46	0.23

Tabla 5.4: Volumen de la cuenca (Vol) está dado en Bohr<sup>3</sup>, población de la cuenca ( $\bar{N}$ ), desviación estandar ( $\sigma^2$ ) y fluctuación relativa ( $\lambda$ ) para Cd<sub>3</sub>.

Basin	Vol	$\bar{N}$	$\sigma^2$	$\lambda$
V(Cd1)	434.37	1.82	0.72	0.58
V(Cd2)	454.84	1.96	0.75	0.38
V(Cd3)	463.11	2.05	0.85	0.42
V(Cd4)	439.27	2.08	0.95	0.46

Tabla 5.5: Volumen de la cuenca (Vol) está dado en Bohr<sup>3</sup>, población de la cuenca ( $\bar{N}$ ), desviación estandar ( $\sigma^2$ ) y fluctuación relativa ( $\lambda$ ) para Cd<sub>4</sub>.

Basin	Vol	$\bar{N}$	$\sigma^2$	$\lambda$
V(Cd1)	398.74	1.95	0.64	0.66
V(Cd2)	395.80	1.96	0.72	0.60
V(Cd3)	492.75	2.02	0.54	0.27
V(Cd4)	492.61	2.02	0.54	0.27
V(Cd5)	401.90	1.96	0.74	0.59

Tabla 5.6: Volumen de la cuenca (Vol) está dado en Bohr<sup>3</sup>, población de la cuenca ( $\bar{N}$ ), desviación estandar ( $\sigma^2$ ) y fluctuación relativa ( $\lambda$ ) para Cd<sub>5</sub>.

Basin	Vol	$\bar{N}$	$\sigma^2$	$\lambda$
V(Cd1)	468.82	1.99	0.61	0.31
V(Cd2)	468.82	1.99	0.61	0.31
V(Cd3)	449.46	1.99	0.65	0.32
V(Cd4)	349.99	1.96	0.87	0.44
V(Cd5)	448.86	1.99	0.65	0.32
V(Cd6)	349.90	1.96	0.86	0.44

Tabla 5.7: Volumen de la cuenca (Vol) está dado en Bohr<sup>3</sup>, población de la cuenca ( $\bar{N}$ ), desviación estandar ( $\sigma^2$ ) y fluctuación relativa ( $\lambda$ ) para Cd<sub>6</sub>.

Basin	Vol	$\bar{N}$	$\sigma^2$	$\lambda$
V(Cd1)	441.06	1.99	0.76	0.57
V(Cd2)	252.53	1.82	0.40	0.83
V(Cd3)	381.83	2.03	0.86	0.53
V(Cd4)	385.60	2.05	0.85	0.53
V(Cd5)	434.61	1.97	0.75	0.57
V(Cd6)	443.57	2.00	0.77	0.57
V(Cd7)	437.95	2.00	0.71	0.60

Tabla 5.8: Volumen de la cuenca (Vol) está dado en Bohr<sup>3</sup>, población de la cuenca ( $\bar{N}$ ), desviación estandar ( $\sigma^2$ ) y fluctuación relativa ( $\lambda$ ) para Cd<sub>7</sub>.

Basin	Vol	$\bar{N}$	$\sigma^2$	$\lambda$
V(Cd1)	354.96	1.90	0.64	0.69
V(Cd2)	361.69	1.96	0.68	0.68
V(Cd3)	366.68	2.08	0.71	0.63
V(Cd4)	358.60	2.02	0.74	0.62
V(Cd5)	358.68	2.02	0.74	0.62
V(Cd6)	367.18	2.08	0.71	0.63
V(Cd7)	352.18	1.88	0.65	0.69
V(Cd8)	359.44	1.95	0.69	0.68

Tabla 5.9: Volumen de la cuenca (Vol) está dado en Bohr<sup>3</sup>, población de la cuenca ( $\bar{N}$ ), desviación estandar ( $\sigma^2$ ) y fluctuación relativa ( $\lambda$ ) para Cd<sub>8</sub>.

Basin	Vol	$\bar{N}$	$\sigma^2$	$\lambda$
V(Cd1)	424.04	2.52	0.39	0.82
V(Cd2)	323.52	1.99	0.73	0.71
V(Cd3)	268.90	1.44	0.40	0.82
V(Cd4)	326.81	2.02	0.71	0.71
V(Cd5)	342.88	2.06	0.71	0.71
V(Cd6)	326.88	2.02	0.71	0.71
V(Cd7)	345.02	1.90	0.41	0.82
V(Cd8)	326.39	2.02	0.72	0.71
V(Cd9)	348.29	2.89	0.40	0.82

Tabla 5.10: Volumen de la cuenca (Vol) está dado en Bohr<sup>3</sup>, población de la cuenca ( $\bar{N}$ ), desviación estandar ( $\sigma^2$ ) y fluctuación relativa ( $\lambda$ ) para Cd<sub>9</sub>.

Basin	Vol	$\bar{N}$	$\sigma^2$	$\lambda$
V(Cd1)	381.22	1.95	0.71	0.72
V(Cd2)	279.98	1.87	0.69	0.76
V(Cd3)	260.56	1.91	0.70	0.76
V(Cd4)	395.21	2.06	0.75	0.72
V(Cd5)	381.44	1.95	0.71	0.72
V(Cd6)	280.37	1.78	0.51	0.77
V(Cd7)	317.93	1.96	0.60	0.76
V(Cd8)	317.12	1.96	0.60	0.76
V(Cd9)	301.97	2.08	0.69	0.76
V(Cd10)	445.87	2.13	0.55	0.75

Tabla 5.11: Volumen de la cuenca (Vol) está dado en Bohr<sup>3</sup>, población de la cuenca ( $\bar{N}$ ), desviación estandar ( $\sigma^2$ ) y fluctuación relativa ( $\lambda$ ) para Cd<sub>10</sub>.

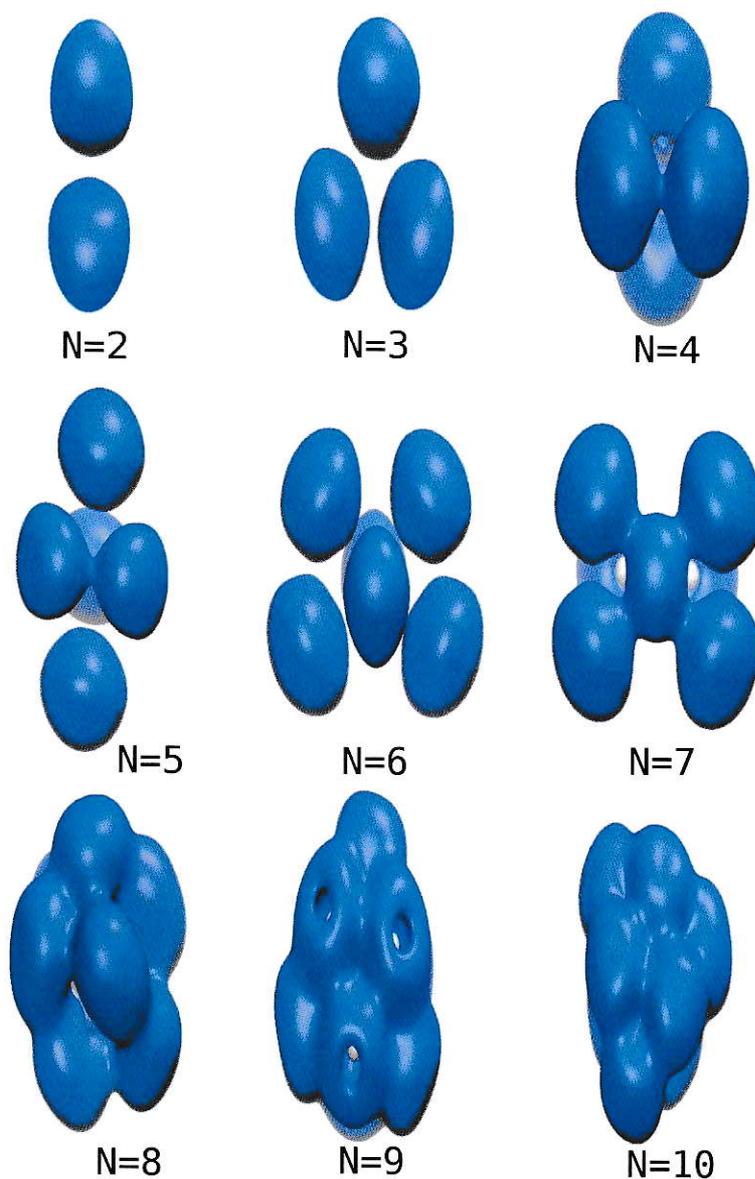


Figura 5.9: Función de localización electrónica, ELF, para  $\text{Cd}_{N=2-10}$  utilizando una isosuperficie de 0.7 para cada estructura. Las isosuperficies de la ELF se hicieron usando el programa VMD (*Visual Molecular Dynamics*) [50].

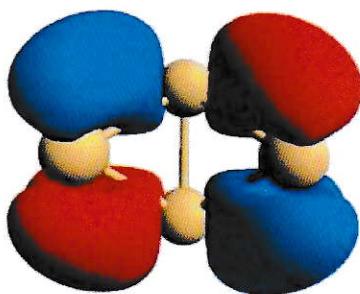


Figura 5.10: Orbitales moleculares para Cd<sub>6</sub>.

## Capítulo 6

# Dímero binario de Cd y Hg.

El estudio de *clusters* binarios es de gran interés ya que éstos pueden desempeñar un papel fundamental en el proceso de catálisis y además porque los *clusters* binarios nos permiten adaptar sus propiedades mediante la elección de los tipos de átomos y su composición, que podría dar lugar a nuevas propiedades que no se encuentran en los *clusters* puros.

Sin embargo, los *clusters* binarios también presentan nuevos desafíos. El proceso de optimización de estas nanoestructuras es significativamente más difícil que la de *clusters* puros ya que no sólo es necesario la determinación de la estructura geométrica, además se tiene que asignar la identidad a cada uno de los átomos de tal manera que podamos encontrar la solución de menor energía entre grandes cantidades de isómeros.

En este capítulo se estudió el dímero binario de Cd y Hg. Aquí fue necesario encontrar una curva de disociación de energía confiable empleando métodos *ab initio* que incluyeran correlación para poder así estudiar que tipo de promedios entre los parámetros fenomenológicos de los elementos puros de Cd y Hg era el más conveniente para describir la interacción en el caso binario.

## 6.1. Cálculo de la curva de disociación.

En la primera parte del estudio del dímero CdHg, fue necesario construir la curva de disociación de energía, la cual fue calculada en la región desde los 2.0 hasta los 40.0 Å. El tramo se dividió en tres partes, primero desde los 2.0 hasta los 7.0 Å con 0.05 Å de espaciado entre cada punto, luego desde los 7.0 hasta los 11.0 Å con un espaciado de 0.25 Å y por último en la región de disociación, desde los 11.0 hasta los 40.0 Å con un espaciado de 5.0 Å. Se calculó la energía *single point* (cálculo de la energía para una configuración fija de la geometría) en cada punto, con unos de los métodos *ab initio* considerado de alta precisión *Coupled Cluster* CCSD(T), haciendo uso de pseudopotenciales del tipo *Effective Core Potentials* que para el Cd describe los 28 electrones más internos (ECP28) y para el Hg describe los 60 electrones más internos (ECP60). La base elegida fue AVDZ (*Augmented Doble-Zeta Valence*) [46, 47]. En la Fig.6.1 se muestra la curva de disociación obtenida.

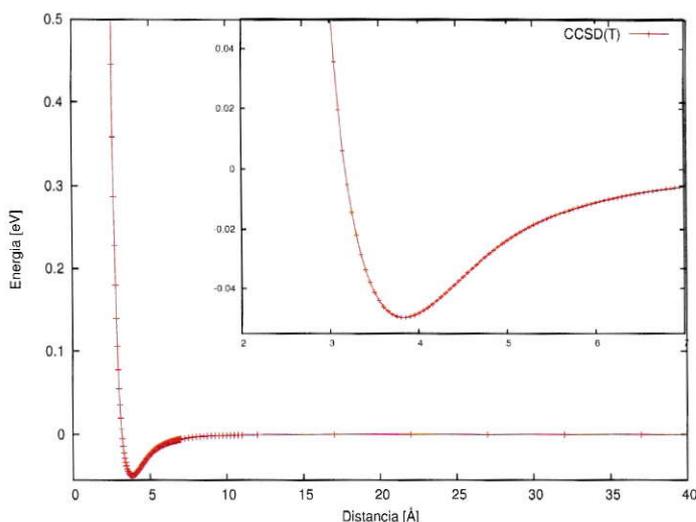


Figura 6.1: Curvas de disociación para el dímero de CdHg usando CCSD(T).



De los cálculos CCSD(T) para la curva de disociación del dímero de CdHg (Fig. 6.1), se encontró que la distancia de equilibrio entre los dos átomos es de 3.85 Å y la energía de enlace es de -0.049 eV. Luego se realizó el mismo procedimiento para obtener la distancia de equilibrio y la energía de enlace para los dímeros puros, para los cuales se obtuvo una distancia de equilibrio de 3.95 Å y una energía de enlace de -0.040 eV para el Cd<sub>2</sub>, y una distancia de 3.75 Å y una energía de enlace de -0.059 eV para Hg<sub>2</sub>.

## 6.2. Promedio de los parámetros fenomenológicos.

En esta sección se estudió que tipo de promedio entre los parámetros fenomenológicos de los elementos puros de Cd y Hg es el más conveniente para describir la interacción binaria CdHg. Consideremos el caso del potencial de LJ para un sistema binario que se compone por dos especies distintas  $\alpha$  y  $\beta$

$$V_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{\alpha\beta} \left[ \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (6.1)$$

Luego, debemos encontrar una expresión para  $\epsilon_{\alpha\beta}$  y  $\sigma_{\alpha\beta}$  del caso binario CdHg a partir de los dímeros en el caso puro Cd<sub>2</sub> y Hg<sub>2</sub>. Para esto, se utilizó el promedio generalizado de potencia, el cual tiene la forma

$$\bar{x}(p) = \left( \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i^p \right)^{1/p}, \quad (6.2)$$

donde  $p$  es el parámetro a ajustar. Notemos que cuando  $p = 0$ , obtenemos el promedio geométrico, cuando  $p = 1$  obtenemos el promedio aritmético y cuando  $p = 2$  se obtiene el promedio cuadrático (RMS).

En este caso, se tienen dos parámetros de ajuste, uno para  $\epsilon_{\alpha\beta}$  y otro para  $\sigma_{\alpha\beta}$ . Se

han encontrado los valores numéricos para estos parámetros, haciendo un ajuste que reproduzca lo mejor posible los datos que se obtuvieron con los cálculos CCSD(T) mostrados en la sección anterior. El resultado obtenido para los parámetros del promedio generalizado son iguales a uno, es decir, el promedio aritmético, lo que concuerda con la literatura [51, 52],

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \frac{\epsilon_{\alpha} + \epsilon_{\beta}}{2}, \quad (6.3)$$

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta}}{2}. \quad (6.4)$$

### 6.3. Ajuste para ELJ en caso binario.

Luego de haber calculado la curva de disociación del dímero CdHg, un buen ajuste de ésta es necesario para posteriores estudios de *clusters* binarios. Se quiere obtener el ajuste de los coeficientes  $a_k$  del potencial ELJ (Ec. 2.3) que sea capaz de reproducir los datos obtenidos con CCSD(T). En la Fig. 6.2 se muestra la curva obtenida con el ajuste de los coeficientes  $a_k$  (azul) y también se muestra la curva obtenida fijando  $a_6$  al valor del coeficiente de van der Waals  $C_6$  con el fin de describir correctamente la región de largo alcance (roja). El valor del coeficiente de van der Waals  $C_6$  se obtiene a partir de la expresión aproximada [53]

$$C_6 \approx -\frac{3}{2} \frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \alpha^A \alpha^B, \quad (6.5)$$

donde  $I_{A,B}$  es el potencial de ionización del átomo  $A, B$ , y  $\alpha^{A,B}$  es la polarizabilidad dipolar respectiva de cada átomo. Los valores utilizados fueron  $I_{Cd} = 8.99$  eV,  $I_{Hg} = 10.44$  eV,  $\alpha^{Cd} = 49.3$  a.u y  $\alpha^{Hg} = 33.2$  a.u [54].

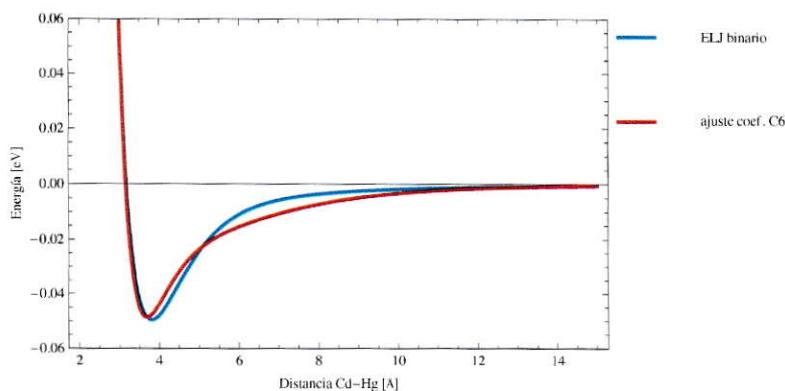


Figura 6.2: Ajuste para ELJ en caso binario CdHg.

El ajuste de los coeficientes  $a_k$  se realizó mediante el uso del software *Mathema-*

tica, usando el método de mínimos cuadrados se encuentra el valor numérico de los parámetros que producen el mejor ajuste a los datos. En este caso, los parámetros son los coeficientes  $a_k$  del potencial ELJ, y los datos son los obtenidos a partir de la curva de disociación calculada para el dímero CdHg, realizado en la Sec. 6.1. Para la primera columna de la Tabla 6.1, hemos obtenidos el valor de los coeficientes  $a_k$  mediante un ajuste sobre los datos obtenidos para la curva de disociación con CCSD(T) del dímero CdHg, el valor cuadrático medio del error asociado al procedimiento de este ajuste es del orden de  $10^{-7}$  eV. En la segunda columna de la Tabla 6.1, se muestran los coeficientes  $a_k$  obtenidos, con la diferencia que se ha fijado  $a_6$  según el coeficiente de van der Waals  $C_6$  y  $a_7 = 0$ . Los demás coeficientes  $a_{k=8-14}$ , son ajustados para reproducir los datos obtenidos con CCSD(T) del dímero CdHg. El valor cuadrático medio del error asociado a este ajuste es del orden de  $10^{-5}$  eV.

	CCSD(T)	Ajuste con $a_6 = C_6$
$a_6$	$-3.00084707342060 \times 10^4$	$-1.14817898734680 \times 10^4$
$a_7$	$7.68786343932526 \times 10^5$	0.0
$a_8$	$-8.60437177301548 \times 10^6$	$2.67436065272759 \times 10^6$
$a_9$	$5.36529958941854 \times 10^7$	$-3.09370174130649 \times 10^7$
$a_{10}$	$-2.03012419306278 \times 10^8$	$1.65947268622649 \times 10^8$
$a_{11}$	$4.78172134349496 \times 10^8$	$-4.99457576537127 \times 10^8$
$a_{12}$	$-6.86588616585960 \times 10^8$	$8.68292164613559 \times 10^8$
$a_{13}$	$5.51052787663459 \times 10^8$	$-8.16516838621282 \times 10^8$
$a_{14}$	$-1.89781251672626 \times 10^8$	$3.2220999354392 \times 10^8$

Tabla 6.1: Coeficientes  $a_k$  en eV, optimizados numéricamente para reproducir los datos obtenidos mediante CCSD(T). Se ha usado el mismo número de decimales para los valores de  $a_k$  que en el trabajo original de Schwerdtfeger *et al* [5] para el caso de los dímeros puros de Cd<sub>2</sub> y Hg<sub>2</sub>.

# Capítulo 7

## Conclusiones.

En este trabajo de tesis se ha realizado un estudio comparativo de las estructuras y la estabilidad de *clusters* de Cd, mediante el uso de potenciales fenomenológicos y un método de optimización de estructuras usando una dinámica molecular modificada. Se utilizó un potencial tipo Lennard-Jones extendido, y se comparó si éste lleva a estructuras estables diferentes de las del potencial Lennard-Jones usual. Para los *clusters* desde  $N = 2$  hasta  $N = 7$ , se encontró que las estructuras generadas por ambos potenciales eran las mismas. Luego, para  $N = 8$  comienza a disminuir el número de estructuras estables encontradas con el potencial ELJ, aumentando exponencialmente la diferencia en el número de estructuras estables encontradas a medida que el tamaño del *cluster* aumenta. Este hecho nos permite acotar de gran manera el problema de búsqueda de las estructuras más estables, limitándonos al conjunto de estructuras ELJ. Por último, se hizo una comparación de las estructuras generadas con ambos potenciales y se encuentra que el potencial ELJ si genera configuraciones estables diferentes a las generadas con el potencial LJ.

Además, se realizaron cálculos *ab initio* para comparar y verificar si las estructuras obtenidas eran mínimos de la superficie de energía potencial del problema, y como era su ordenamiento en energía respecto a las estructuras encontradas con po-

tenciales fenomenológicos. En general, se obtiene que no hay una correlación entre el ordenamiento de energía clásica y cuántica de las estructuras, pero de los cinco *clusters* estudiados, se verificó que en tres de ellos el mínimo cuántico sí coincide con el mínimo clásico, por lo tanto, el uso del potencial ELJ puede ser un método relativamente exitoso para generar estructuras que sean buenas candidatas a mínimos de la PES *ab initio*.

A continuación, se hizo una optimización cuántica de todas las estructuras generadas con el potencial ELJ para cada  $N$ , y se encuentra que hasta  $N = 5$  las configuraciones de mínima energía son las mismas que para LJ. Luego, desde  $N = 6$  en adelante, las configuraciones de mínima energía obtenidas luego de la optimización cuántica, son diferentes a los mínimos de LJ. Se estudió también como cambia el patrón de enlace a medida que el *cluster* crece en el número de átomos. Mediante la ELF, se pudo establecer que hay una tendencia a la covalencia a medida que  $N$  aumenta.

Por último, se realizó un estudio del dímero binario CdHg. En esta parte se encontró una curva de disociación confiable, para la cual se empleó un método *ab initio* de altísima calidad, *Coupled Cluster*. Se construyó la curva de disociación del dímero binario y se estudió que tipo de promedio entre los parámetros fenomenológicos de los elementos puros de Cd y Hg es el más conveniente para describir la interacción binaria, siendo el promedio aritmético el más adecuado encontrado para este caso. Con la curva de disociación también se hizo un ajuste a los coeficientes del potencial extendido de Lennard-Jones, para tratar de reproducir lo mejor posible los datos obtenidos con *Coupled Cluster* y tener así una expresión analítica para la interacción binaria. Este ajuste nos permite tener un potencial de pares para el futuro cálculo de *clusters* binarios de CdHg.

# Referencias

- [1] Y. Feng, J. Wu, L. Cheng y H. Liu, *The Journal of Chemical Physics* **135**, 244108 (2011).
- [2] M. T. Oakley, R. L. Johnston y D. J. Wales, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 3965 (2013).
- [3] J. P. K. Doye, M. a. Miller y D. J. Wales, *The Journal of Chemical Physics* **111**, 8417 (1999).
- [4] N. Gaston, *Mercury Clusters: from van der Waals molecules to the metallic solid*, Tesis Doctoral, Massey University, Albany, New Zealand (2005).
- [5] E. Pahl, D. Figgen, A. Borschevsky, K. a. Peterson y P. Schwerdtfeger, *Theoretical Chemistry Accounts* **129**, 651 (2011).
- [6] E. Pahl, D. Figgen, C. Thierfelder, K. a. Peterson, F. Calvo y P. Schwerdtfeger, *The Journal of chemical physics* **132**, 114301 (2010).
- [7] M. A. Czajkowski y J. Koperski, *Science* **55**, 2221 (1999).
- [8] S. Ceccherini y M. Moraldi, *Chemical Physics Letters* **337**, 386 (2001).
- [9] M. Strojecki, M. Krośnicki, P. Zgoda y J. Koperski, *Chemical Physics Letters* **489**, 20 (2010).

- [10] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley and Sons, New York, USA, 1986).
- [11] M. P. Allen y D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon Press, New York, NY, USA, 1989).
- [12] M. Ramírez, *Un estudio de nanoestructuras metálicas utilizando métodos computacionales*, Tesis Doctoral, Universidad de Chile (2011).
- [13] J. Lennard-Jones, Proc. Phys. Soc. **43**, 461 (1931).
- [14] J. Čížek, J. Chem. Phys **45**, 4256 (1966).
- [15] S. F. Boys y F. Bernardi, Mol. Phys **19**, 553 (1970).
- [16] S. Simon, M. Duran y J. J. Dannenberg, J. Chem. Phys **105**, 11024 (1996).
- [17] N. Martys y R. Mountain, Phys. Rev. E **59**, 3733 (1999).
- [18] A. Cromer, Am. J. Phys **49**, 455 (1981).
- [19] V. G. Grigoryan, D. Alamanova y M. Springborg, The European Physical Journal D **34**, 187 (2005).
- [20] P. Hohenberg y W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [21] E. Gabe, Y. Le Page y S. L. Mair, Phys. Rev. B **24**, 5634 (Nov 1981).
- [22] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry* (John Wiley and Sons, 2007).
- [23] W. Kohn y L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (Nov 1965).

- [24] O. a. Vydrov y G. E. Scuseria, *The Journal of chemical physics* **125**, 234109 (dic. 2006).
- [25] Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai y Hirao, *The Journal of chemical physics* **120**, 8425 (mayo 2004).
- [26] J. Perdew, *Structure of Solids '91* (Akademie Verlag, Berlin, 1991).
- [27] T. Yanai, D. Tew y N. Handy, *Chem. Phys. Lett* **393**, 51 (2004).
- [28] J. Chai y M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys* **10**, 6615 (2008).
- [29] I. Shavitt y R. J. Bartlett, *Many-Body Methods in Chemistry and Physics* (Cambridge Molecular Science, 2009).
- [30] A. D. Becke y K. E. Edgecombe, *The Journal of Chemical Physics* **92**, 5397 (1990).
- [31] Disponible en <http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/pilme/topchempage.html>.
- [32] S. Goedecker, W. Hellmann y T. Lenosky, *Physical Review Letters* **95**, 055501 (2005).
- [33] E. Bitzek, P. Koskinen, F. Gahler, M. Moseler y P. Gumbsch, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 170201 (2006).
- [34] S. R. Bahn y K. W. Jacobsen, *Comput. Sci. Eng.* **4**, 56 (2002).
- [35] Disponible en <http://www.python.org/>.
- [36] The Cambridge Cluster Database.  
Disponible en <http://www-wales.ch.cam.ac.uk/~jon/structures/LJ/>.

- [37] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, . Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski y D. J. Fox, Gaussian 09 Revision A.1. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [38] Disponible en <http://www.theochem.uni-stuttgart.de/pseudopotentials/>.
- [39] Disponible en <http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/silvi/acu1.html>.
- [40] Disponible en <http://www.cpfs.mpg.de/~kohout/dgrid.html>.
- [41] O. A. Vydrov y G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **125**, 234109 (2006).
- [42] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [43] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- [44] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai y K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **115**, 3540 (2001).

- [45] V. Luke, M. Ilin, V. Laurinc y S. Biskupi, *Chemical Physics Letters* **424**, 199 (2006).
- [46] Peterson, K. A y C. Puzzarini, *Theoretical Chemistry Accounts* **114**, 283 (2005).
- [47] D. Figgen, G. Rauhut, M. Dolg y H. Stoll, *Chemical Physics* **311**, 227 (2005).
- [48] J. Zhao, *Physical Review A* **64**, 043204 (2001).
- [49] F. W. Biegler-Konig, R. F. W. Bader y T.-H. Tang, *Journal of Computational Chemistry* **3**, 317 (1982).
- [50] Theoretical and Computational Biophysics Group.  
Disponible en <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>.
- [51] J. P. K. Doye y L. Meyer, *Physical Review Letters* **95**, 063401 (2005).
- [52] Y. Tao, X. Ruchu y H. Wenqi, *J.Chemical Information and Modeling* **51**, 572 (2011).
- [53] F. London, *Zeitschrift für Physik* **63**, 245 (1930).
- [54] P. Pyykkö, C. Wang, M. Straka y J. Vaara, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 2954 (2007).