

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS



PREDICCIÓN TEÓRICA DE NANOESTRUCTURAS DE ORO PROTEGIDAS CON
TIOLES

Por

CÉSAR EMILIO CÁRDENAS ZAVALA

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL

Julio, 2021

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “**Predicción teórica de nanoestructuras de Oro protegidas con tioles**”. Realizada por el estudiante César Emilio Cárdenas Zavala con el número de Matrícula 1547198 sea aceptada para su defensa como opción para obtener el grado de Maestro en Ingeniería Física Industrial.

El comité de Tesis



Dr. Alfredo Tlahuice Flores

PRESIDENTE

Asesor de Tesis (Interno)



Dr. Claudio Davet Gutiérrez Lazos

Secretario (Interno)



Dr. Omar González Amezcua

Vocal (Interno)

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento primordialmente a mi familia, en especial a mi padre Julio César Cárdenas y a mi madre Rosa Lucía Zavala, por la educación, valores y tiempo que han dedicado en mí por más de 26 años, por su apoyo incondicional, sin ellos no hubiera sido posible llegar hasta aquí.

Al Dr. Alfredo Tlahuice, por siempre tener la paciencia de enseñar y explicar los temas que me han permitido desarrollar la tesis. Ha sido un ejemplo en lo personal con su forma de ser, al estar siempre pendiente de cada uno de sus estudiantes y preocuparse por el desarrollo individual de cada uno de ellos. A pesar de las incontables noches de desvelos y de la travesía tan pesada que ha sido, especialmente el último año, tenemos aquí el fruto de que nunca desistió y que siempre confió en nuestra capacidad.

Al Dr. Claudio Davet Gutiérrez y al Dr. Omar González, por el tiempo que le han dedicado a la lectura, corrección y retroalimentación de este trabajo de tesis. Sus comentarios han enriquecido este trabajo con algunas cuestiones que no nos habíamos planteado en un inicio y que nos permitieron aprender un poco más; mi más sincero agradecimiento.

A las personas que actualmente me han permitido lidiar con el estrés que conlleva un trabajo como este y que están ahí para alentarme a seguir adelante, especialmente en este último tramo. A las personas que estuvieron conmigo en algún intervalo de tiempo de estos dos años de maestría, que representaron un apoyo y una motivación de salir adelante, muchas gracias.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología que ha sido mi apoyo económico que me permitió seguir desarrollándome académicamente. También al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México (LNS) y al Centro Nacional de Supercómputo (CNS) del IPICYT, que nos brindó un espacio con el cuál hemos podido realizar los cálculos de este trabajo.

RESUMEN

En esta tesis, proponemos las geometrías de dos cúmulos de oro cuyo conteo de electrones de valencia es 2, siendo esta una propuesta estable según el modelo del superatomo. Los cúmulos protegidos de oro con tioles que responden a la fórmula $Au_n(SR)_m$ analizados en esta tesis poseen $n=15, 13$ y 11 átomos de oro con $m=13, 11$ y 9 átomos de azufre. Para el caso del $Au_{15}(SR)_{13}$ se han reportado sus propiedades fisicoquímicas y a partir de esta estructura, iniciamos nuestra investigación.

La importancia que tiene el estudio de estos cúmulos es que representan estructuras intermedias en la síntesis del cúmulo $Au_{15}(SR)_{13}$ que se sabe es producido en grandes cantidades, además de las fuertes interacciones que tienen los iones de Oro y Azufre, lo cual habla de su estabilidad.

Específicamente, la detección por espectroscopía de masas del cúmulo $Au_{15}(SR)_{13}$, fue hecha en las muestras de Whetten et al. en 2000, posteriormente, en 2013 se hizo la propuesta estructural teóricamente mediante cálculos DFT por Tlahuice et al. La estructura está constituida por un core tetraedral, un tetrámero ($Au_4(SR)_5$) y un heptámero ($Au_7(SR)_8$). Manteniendo el core tetraedral (Au_4), se proponen estructuras para los cúmulos $Au_{13}(SR)_{11}$, y $Au_{11}(SR)_9$ con core tetraedral y además se explora la estabilidad de estructuras con un core triangular (Au_3).

Recientemente en 2019, se propuso que los átomos de oro se pueden encontrar formando poliedros como tetraedros y octaedros (puede verse como dos triángulos enlazados); de manera que la estructura de los cúmulos de oro protegidos con tioles se puede explicar en términos de los bloques mencionados. El estudio reportado mostró que el modelo de poliedros se aplica a 36 estructuras analizadas previamente.

Un factor importante en el cual centraremos nuestra atención al desarrollar este trabajo de investigación será en ampliar los ligandos utilizados para nuestras estructuras más allá de los que típicamente se utilizan en las publicaciones de este campo de estudio; estos por ser ligandos pequeños (Hidrógenos y Metilos) no requieren de mucho poder de cálculo. Al considerar diferentes ligandos nos permite tener una comprensión más amplia del papel que tienen estos sobre la propia estructura y sobre su efecto en el arreglo atómico del cúmulo, lo que realza el valor de este trabajo.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN	14
1.1 Cúmulos de Oro protegidos con tioles	14
1.2 Motivación	17
1.3 Hipótesis	18
1.4 Objetivos generales	18
1.4.1 Objetivos Específicos	19
2. MARCO TEÓRICO	20
2.1 Átomos	21
2.2 Moléculas	22
2.2.1 Tipos de enlace	24
2.3 Mecánica Cuántica	27
2.3.1 Ecuación de Eigenvalores	28
2.3.2 Representación de estados	28
2.3.3 Vectores duales: Bra y Ket.	30
2.3.4 Operadores lineales	32
2.3.5 Postulados de la mecánica cuántica	33
2.3.6 Dualidad onda-partícula	36
2.3.7 La relación de Louis de Broglie	37

Capítulo	Página
2.3.8 El principio de incertidumbre	39
2.3.9 Formulación de la ecuación de Schrödinger	43
2.3.10 Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo	45
2.3.11 Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo	46
2.3.12 Unidades atómicas	47
2.3.13 Partícula en una caja	48
2.3.14 Principio de exclusión de Pauli	54
2.3.15 Correlación e Intercambio de electrones	55
2.3.15.1 Correlación electrónica	55
2.3.15.2 Efectos de intercambio	57
2.3.16 Ecuación de Schrödinger y el Hamiltoniano molecular	57
2.4 Principio variacional	60
2.5 Teoría de Hartree-Fock	61
2.5.1 Método de Hartree-Fock	61
2.5.2 Orbitales moleculares y Conjuntos de base	62
2.5.3 Operadores de espín electrónico.	63
2.5.4 Espín-Orbital	63
2.5.5 Construcción de la función de onda de Hartree-Fock	64
2.5.6 Determinante de Slater	65
2.5.7 La aproximación del campo autoconsistente	66

Capítulo	Página
2.5.8 La energía de correlación de los electrones	68
2.5.9 Aproximación de Born-Oppenheimer	70
2.6 Teoría de Thomas-Fermi	71
2.7 Teoría del funcional de la densidad (DFT)	76
2.7.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn	78
2.7.2 Teorema variacional de Hohenberg-Kohn	85
2.7.3 El método de Kohn-Sham	87
2.8 Teoría de orbitales moleculares	97
3. METODOLOGÍA	106
3.1 ORCA	106
3.2 Funcional	107
3.2.1 Funcionales locales: LDA	107
3.2.2 Funcionales semilocales: GEA, GGA	108
3.2.3 Funcionales Meta-GGA	110
3.2.4 Funcionales Híbridos	110
3.3 Bases	111
3.3.1 Tipos de bases	112
3.3.2 Bases auxiliares	116
3.4 Análisis topológico ELF	117
3.5 Análisis de cargas atómicas Hirshfeld corregida	119

Capítulo	Página
3.6 Espectros de emisión	121
3.6.1 Infrarrojo (IR)	122
3.6.2 Raman	124
3.6.3 UV-Visible	127
3.6.4 Dicroísmo circular	131
3.7 Detalles del cálculo	134
3.8 Programas empleados en el desarrollo de la tesis	135
3.8.1 Avogadro	135
3.8.2 JMol	136
3.8.3 Multiwfn	136
3.8.4 Gabedit	137
4. RESULTADOS	138
4.1 Búsqueda de los mínimos de energía de cúmulos de oro protegidos con tioles: Optimizaciones estructurales	139
4.1.1 Cúmulos Au ₁₁ (SR) ₉	141
4.1.1.1 Cúmulo Au ₁₁ (SCH ₃) ₉ Isómero 1 con core triangular . .	141
4.1.1.2 Cúmulo Au ₁₁ (SCH ₃) ₉ Isómero 2 con core tetraedral . .	142
4.1.1.3 Cúmulo Au ₁₁ (PCH ₃) ₉	143
4.1.1.4 Cúmulo Au ₁₁ (SH) ₉ Isómero 1 con core triangular . .	144
4.1.1.5 Cúmulo Au ₁₁ (SH) ₉ Isómero 2 con core tetraedral . .	144

Capítulo	Página
4.1.1.6 Cúmulo $Au_{11}(SC_6H_5)_9$ Isómero 1 con core tetraedral . .	145
4.1.1.7 Cúmulo $Au_{11}(SC_6H_5)_9$ Isómero 2 con core triangular .	146
4.1.1.8 Cúmulo $Au_{11}(SC_{10}H_{15})_9$ Isómero 1 con core triangular	147
4.1.1.9 Cúmulo $Au_{11}(SC_{10}H_{15})_9$ Isómero 2 con core tetraedral	148
4.1.1.10 Cúmulo $Au_{11}(SR)_9$ calculados	149
4.1.2 Cúmulos $Au_{13}(SR)_{11}$	150
4.1.2.1 Cúmulo $Au_{13}(SCH_3)_{11}$ Isómero 1	151
4.1.2.2 Cúmulo $Au_{13}(SCH_3)_{11}$ Isómero 2	152
4.1.2.3 Cúmulo $Au_{13}(SCH_3)_{11}$ Isómero 5 con core triangular .	152
4.1.2.4 Cúmulo $Au_{13}(SCH_3)_{11}$ Isómero 7 con core octaédrico .	154
4.1.2.5 Cúmulo $Au_{13}(PCH_3)_{11}$	154
4.1.2.6 Cúmulo $Au_{13}(SH)_{11}$ Isómero 2	155
4.1.2.7 Cúmulo $Au_{13}(SC_6H_5)_{11}$	155
4.1.2.8 Cúmulo $Au_{13}(SC_{10}H_{15})_{11}$	156
4.1.2.9 Cúmulo $Au_{13}(SR)_{11}$ calculados	157
4.1.3 Cúmulos $Au_{15}(SR)_{13}$	158
4.1.3.1 Cúmulo $Au_{15}(SCH_3)_{13}$	159
4.1.3.2 Cúmulo $Au_{15}(SH)_{13}$	159
4.1.3.3 Cúmulo $Au_{15}(PCH_3)_{13}$	160
4.1.3.4 Cúmulo $Au_{15}(SC_6H_5)_{13}$	161

Capítulo	Página
4.2	Análisis estructural 162
4.2.1	Análisis de distancias de los cúmulos Au ₁₁ (SR) ₉ 162
4.2.2	Análisis de distancias de los cúmulos Au ₁₃ (SR) ₁₁ 164
4.2.2.1	Análisis de distancias de los cúmulos Au ₁₃ (SCH ₃) ₁₁ 164
4.2.2.2	Análisis de distancias de los cúmulos Au ₁₃ (SR) ₁₁ 165
4.2.3	Análisis de distancias de los cúmulos Au ₁₅ (SR) ₁₃ 167
4.2.3.1	Análisis de distancias de los cúmulos Au ₁₅ (SCH ₃) ₁₃ 167
4.2.4	Análisis distancias de mínimos optimizados con metilos .. 168
4.3	Espectros IR 170
4.3.1	Análisis IR en los cúmulos Au ₁₁ (SR) ₉ 171
4.3.2	Análisis IR en los cúmulos Au ₁₃ (SR) ₁₁ 173
4.3.3	Análisis IR en los cúmulos Au ₁₅ (SR) ₁₃ 174
4.3.4	Análisis IR en los cúmulos de mínima energía optimizados con metilos 176
4.4	Espectros Raman 178
4.4.1	Análisis Raman en los cúmulos Au ₁₁ (SR) ₉ 178
4.4.2	Análisis Raman en los cúmulos Au ₁₃ (SR) ₁₁ 180
4.4.3	Análisis Raman en los cúmulos Au ₁₅ (SR) ₁₃ 182
4.4.4	Análisis Raman en los cúmulos de mínima energía optimizados con metilos 184

Capítulo	Página
4.5 Gráficas UV-Visible y Dicroísmo circular	186
4.5.1 Análisis UV-Visible y Dicroísmo circular en los cúmulos Au ₁₁ (SR) ₉	186
4.5.2 Análisis UV-Visible y Dicroísmo circular en los cúmulos Au ₁₃ (SR) ₁₁	188
4.5.3 Análisis UV-Visible y Dicroísmo circular en los cúmulos Au ₁₅ (SR) ₁₃	190
4.5.4 Análisis UV-Visible y Dicroísmo circular en los mínimos de energía optimizados con metilos	191
4.5.5 Análisis transiciones electrónicas	193
4.5.5.1 Análisis transiciones electrónicas Au ₁₁ (SR) ₉	193
4.5.5.2 Análisis transiciones electrónicas Au ₁₃ (SR) ₁₁	194
4.5.5.3 Análisis transiciones electrónicas Au ₁₅ (SR) ₁₃	196
4.6 Análisis de la función de localización de electrones (ELF) . . .	197
4.6.1 Análisis ELF en los cúmulos Au ₁₁ (SR) ₉	198
4.6.2 Análisis ELF en los cúmulos Au ₁₃ (SR) ₁₁	199
4.6.3 Análisis ELF en los cúmulos Au ₁₅ (SR) ₁₃	201
4.6.4 Análisis ELF en los mínimos de energía optimizados con metilos	202
4.7 Análisis de la distribución de cargas	203

Capítulo	Página
4.7.1	Análisis distribución de carga en los cúmulos Au ₁₁ (SR) ₉ .. 203
4.7.2	Análisis distribución de carga en los cúmulos Au ₁₃ (SR) ₁₁ .. 206
4.7.3	Análisis distribución de carga en los cúmulos Au ₁₅ (SR) ₁₃ .. 208
4.7.4	Análisis distribución de carga en los mínimos de energía optimizados con metilos 210
4.8	Análisis orbitales moleculares (HOMO-LUMO) 212
4.8.1	Análisis HOMO-LUMO en los cúmulos Au ₁₁ (SR) ₉ 212
4.8.2	Análisis HOMO-LUMO en los cúmulos Au ₁₃ (SR) ₁₁ 215
4.8.3	Análisis HOMO-LUMO en los cúmulos Au ₁₅ (SR) ₁₃ 217
5.	CONCLUSIONES 219
6.	BIBLIOGRAFÍA 223

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Cúmulos de Oro protegidos con tioles.

Las nanopartículas de oro tienen una historia basta en la química, su estudio datan de los tiempos de la antigua Roma donde se usaban para teñir los vidrios por motivos decorativos. Por ejemplo, la copa de Licurgo, que data de hace unos 1700 años, lo que la vuelve interesante y relevante para su análisis es que presenta propiedades dicróicas; refleja la luz verde y transmite la luz roja. En tiempos modernos se le ha realizado un análisis químico y se han detectado entre los compuestos nanopartículas de Oro y de Plata de tamaños que oscilan entre 50 nm y 100 nm. Un análisis de rayos X determinó la composición de estas nanopartículas y reveló una proporción Oro-Plata de 7:3. Estas pequeñas partículas metálicas son las responsables de las propiedades ópticas mencionadas. Cuando la luz incide en las nanopartículas es capaz de excitar la nube electrónica de forma colectiva, lo que origina oscilaciones dipolares que decaen en escalas de tiempo entre 10-100 femto-segundos; a este fenómeno se le conoce como resonancia de plasmón de superficie localizado. Esta interacción con la luz produce diferentes colores dependiendo de la composición, forma y el tamaño de las nanopartículas

presentes; específicamente el color verde está relacionado con las nanopartículas de plata y el color rojo con las de oro.¹

La era moderna de la síntesis de nanopartículas comenzó alrededor de 150 años atrás con el trabajo de Michael Faraday, quien fue posiblemente el primero en observar que las soluciones de oro coloidal tienen propiedades que difieren respecto a las del oro en bulto. En 1857, Michael Faraday preparó exitosamente oro coloidal a través de la reducción de sal de Oro con fósforo blanco en un sistema de dos fases. El color rojo rubí del oro coloidal intrigó en gran manera a Faraday, al mismo tiempo que estimuló una gran cantidad de trabajo teórico y experimental sobre metales coloidales. En 1908, las llamativas propiedades ópticas de las nanopartículas de Oro fueron exitosamente explicadas por el trabajo clásico de Gustov Mie, quien resolvió las ecuaciones de Maxwell para la interacción de la luz con una sola nanopartícula de Oro. Sin embargo, la naturaleza física de la excitación óptica de las nanopartículas de Oro no fue entendida sino hasta el establecimiento de la teoría de bandas en la década de 1960, para entonces la excitación electrónica en nanopartículas metálicas fue finalmente entendida como un modo de excitación colectiva de los electrones de conducción en la partícula, conocida como superficie plasmonica de resonancia. Desde la década de 1990 hemos sido testigos de grandes esfuerzos en controlar el tamaño y forma de

las nanopartículas de Oro, así como explorar sus aplicaciones tecnológicas en nanoelectrónica y óptica, sensores biológicos, catálisis y biomedicina.²

Los Tioles son compuestos orgánicos que poseen el Grupo Funcional Tio o Sulfhidrilo formado por 1 átomo de azufre unido a 1 átomo de hidrógeno. Por lo tanto, la estructura de los tioles es R-SH. Los estudios de cúmulos de oro protegidos por tioles han crecido desde el primer reporte de cúmulos de oro protegidos por glutatión por Whetten et al.³

El enlace covalente entre el Oro y el Azufre da lugar a una robusta pero modificable interacción que es de suprema importancia en la estabilización de nanoestructuras y transmisión de interacciones eléctricas entre el Oro y el Azufre contenido en moléculas orgánicas.

El oro, como metal noble único, es particularmente atractivo debido a su alta resistencia a la oxidación. En la última década, los grupos de Oro con tioles han atraído un importante interés de investigación debido en parte a su extraordinaria estabilidad química, así como a una amplia gama de aplicaciones potenciales.

Recientemente, se han realizado importantes avances en la investigación de la síntesis de grupos $Au_n(SR)_m$ atómicamente precisos y en la determinación estructural de grupos de Oro con tioles mediante cristalografía de rayos X. El avance en la determinación estructural ha arrojado una luz emocionante sobre la interesante estructura de empaquetamiento atómico adoptada en

estos nanocúmulos de oro y también ha permitido una correlación precisa de estructura y propiedades fisicoquímicas para una comprensión profunda de sus intrigantes propiedades electrónicas, ópticas y magnéticas.³

1.2 Motivación

En este trabajo se hace la predicción teórica de estructuras de Oro protegidas con tioles para posteriormente hacerlas interactuar con algún compuesto (medicamento, contaminante) y observar las interacciones que tienen lugar. Sin embargo, el primer paso que hay que dar para alcanzar nuestro objetivo es lograr comprender qué tipo de estructuras vamos a tener para los tamaños propuestos en este trabajo $\text{Au}_{13}(\text{SR})_{11}$ y el $\text{Au}_{11}(\text{SR})_9$, cuáles son los efectos que tienen los diferentes ligandos sobre estas estructuras y proponer la configuración de menor energía que sería la que esperaríamos encontrar en un proceso de síntesis, recordando también que estas estructuras se encuentran en la ruta de síntesis del modelo propuesto por el Dr. Alfredo Tlahuice para el $\text{Au}_{15}(\text{SR})_{13}$.^{4,5}

1.3 Hipótesis

Tomando como base el modelo del cúmulo $\text{Au}_{15}(\text{SR})_{13}$ propuesto en 2013 por Alfredo Tlahuice-Flores,⁴ el cual está constituido por un core central con forma tetraédrica más dos ligandos, un heptámero $[\text{Au}_7(\text{SR})_8]$ y un tetrámero $[\text{Au}_4(\text{SR})_5]$, se propondrán modelos para el $\text{Au}_{13}(\text{SR})_{11}$ y el $\text{Au}_{11}(\text{SR})_9$ ya que se encuentran en la ruta de síntesis del $\text{Au}_{15}(\text{SR})_{13}$, considerando que los dos tamaños a proponer poseen un core interno tanto como un tetraedro como un triángulo. Además de extender este estudio para varios ligandos.

1.4 Objetivos generales

Proponer teóricamente dos nuevas estructuras de Oro protegidas por tioles y analizar el efecto que tiene la protección con diferentes tipo de grapas y ligandos sobre las propiedades fisicoquímicas y optoelectrónicas de las estructuras antes mencionadas.

1.4.1 Objetivos específicos

- Determinar los dos candidatos que sean energéticamente más favorables para el caso del $\text{Au}_{13}(\text{SR})_{11}$ y $\text{Au}_{11}(\text{SR})_9$
- Caracterización de las estructuras a través de su configuración (core y grapas) y la distribución en los tamaños de los enlaces.
- Verificar su estabilidad dinámica y térmica mediante su espectro de absorbancia y/o transmitancia en el infrarrojo (frecuencias).
- Calcular su espectro de absorción (UV-Vis) y quirópticos (dicroísmo circular)

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Átomos

El modelo nuclear propuesto por Rutherford en 1911 nos da una representación del átomo con un núcleo pesado y cargado positivamente, en el cual alrededor de él circulan partículas mucho más ligeras, cargadas negativamente, que reciben el nombre de electrones, y que según este modelo tienen un comportamiento similar a los planetas orbitando el Sol. Este modelo, a pesar de ser muy sencillo de comprender y visualizar, es completamente inviable, si lo analizamos desde el punto de vista de la teoría electromagnética clásica, un electrón acelerado debería de radiar su energía, de hecho, un átomo de Hidrógeno no debería existir (en este modelo) un tiempo mayor a los 5×10^{-11} segundos, este tiempo sería suficiente para que el electrón trazara una espiral hacia el núcleo. Esta es una de las peores predicciones cuantitativas en la física.

Bohr buscó evadir esta catástrofe atómica proponiendo que ciertas orbitas del electrón alrededor del núcleo pueden permanecer exentas de las predicciones de la electrodinámica clásica y permanecer estables. El modelo de Bohr fue una de las antesalas que llevo a una mejor comprensión de qué estaba sucediendo realmente con el átomo. Inspirado en el modelo de De

Broglie, Bohr propuso que los electrones pueden tener propiedades ondulatorias, en una expresión que desarrollaremos más adelante donde podemos encontrar una relación entre el momento y la longitud de onda. A su vez, Wilson y Sommerfeld generalizaron la fórmula de Bohr para ciertas orbitas permitidas, ambos establecieron las condiciones cuánticas que permitieron reducir los resultados de Bohr para órbitas circulares, pero a su vez, permitir orbitas elípticas en las que el momento p es variable. En resumen, con esto se había dado un primer paso importante en el desarrollo de la mecánica cuántica, se introdujo la cuantización de los niveles de energía en concordancia con cuantitativo con el espectro del átomo de Hidrógeno.

Hoy en día sabemos que el átomo es una unidad base que constituye la materia y que define las propiedades que adquieren los elementos químicos, estos se encuentran constituidos por electrones que están dispersos en una nube de probabilidad alrededor del núcleo, además de protones y neutrones en el núcleo; y a su vez, el número de protones definen a los elementos químicos y les brindan su lugar en la tabla periódica.

El elemento más simple que podemos encontrar es el átomo de Hidrógeno, y simultáneamente, es el sistema más importante dentro de la mecánica cuántica, debido a que somos capaces de encontrar su solución exacta empleando la ecuación de Schrödinger.^{6,7}

2.2 Moléculas

Una vez que hemos avanzado en la compresión del átomo y los fenómenos que en él tienen lugar, el objetivo que buscamos alcanzar ahora es qué sucede cuando dos o más átomos interaccionan entre sí, y que tipo de fenómenos tienen lugar. Sabemos que, por definición, al conjunto de dos o más átomos que se encuentran unidos mediante algún tipo de enlace, que más adelante vamos a definir, se le denomina molécula, estas a su vez pueden estar compuestas por el mismo elemento químico como en el caso del H_2, O_2, N_2 denominados moléculas homonucleares, así también pueden estar compuestas por dos o más elementos químicos diferentes, por ejemplo H_2O, CO_2, NO , denominados heteronucleares.

Para formar cualquier molécula se necesita que dos o más átomos interactúen mediante los electrones más externos en su estructura, mismos que se conocen como *electrones de valencia*; la función de onda de los electrones tiene un papel fundamental en el proceso (esta parte se tratará más en profundidad en la sección de orbitales moleculares con un par de ejemplos) al interactuar estas funciones de onda pueden darse dos casos, en el primero tendremos una combinación constructiva, la cual llamaremos de enlace, mientras que en la segunda será una interacción destructiva la cual

denominaremos de antienlace, la segunda interacción que hemos mencionado requiere una mayor energía que la primera.

Para explicar la formación de enlaces químicos en términos de los electrones, se hicieron un gran número de intentos, entre ellos podemos mencionar la propuesta hecha por Lewis quien logró dar una explicación suficientemente buena para comprender este fenómeno. Lewis propuso la idea del átomo en términos de un núcleo cargado positivamente. Con esta propuesta de núcleo no se refería solamente a los protones y neutrones, también englobaba a los electrones de las capas internas; además de los ya mencionados electrones de valencia, siendo la capa más externa del átomo en la cual podemos encontrar un máximo de 8 electrones, esta configuración máxima de 8 electrones representa un arreglo particularmente estable, el cual denominó Octeto. Lewis postuló que los átomos logran este octeto estable cuando se unen mediante enlaces químicos. Para entender esto vamos a demostrar un ejemplo para el caso de la molécula homonuclear N_2 donde el Nitrógeno posee una configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^3$, contando con 5 electrones de valencia, mismos que aparecerán en la representación gráfica, donde se hace referencia al núcleo interno mediante el símbolo atómico del elemento en cuestión y cada uno de los puntos alrededor se refiere a uno de los electrones de valencia, sabemos que este elemento si desea obtener su configuración estable necesita de tres electrones, por lo tanto, al formar un

enlace químico con otro Nitrógeno ambos aportarán al enlace 3 electrones cada uno, formando así un enlace covalente (que definiremos en la próxima sección), esto lo podemos representar como:



Figura 2.1 Representación de Lewis para la molécula N_2 .

Esta representación nos permite manejar de una forma sencilla y comprensible la forma en la que los átomos forman moléculas, dando paso a la siguiente cuestión, ¿cuál es la naturaleza de estos enlaces? Hemos mencionado ya un tipo de enlace, el enlace covalente, al hacer la descripción de la molécula de Nitrógeno, a continuación, podemos profundizar más en el tema y definir que enlaces se pueden presentar en las moléculas.^{6,7}

2.2.1 Tipos de enlace

Podemos mencionar en forma general que existen tres tipos de enlaces químicos, estos enlaces son el covalente, iónico y metálico. El enlace covalente ya lo hemos definido rápidamente en la sección anterior, este tipo de enlace es aquel que se presenta cuando dos átomos comparten desde un par hasta tres pares de electrones para completar la configuración estable establecida por Lewis, una condición importante y necesaria para que este enlace pueda tener lugar es que se cumpla con el principio de exclusión de Pauli, donde los

electrones compartidos en el enlace deben de presentar espín opuesto respecto al otro. Cuando los átomos que intervienen en el enlace comparten un único par de electrones se habla de un enlace simple, siendo la molécula de H_2 el ejemplo más simple y representativo, este tipo de interacción lo podemos ver en la figura 2.2. a) representando el enlace que existe entre estos átomos de las dos formas más comunes encontradas en los textos. Para el caso de tener una molécula donde los átomos comparten 2 pares de electrones tendremos que estos se encuentran unidos mediante un enlace doble, el O_2 es un ejemplo de una molécula que está unida mediante este tipo de enlace, se puede apreciar en la figura 2.2 b) las representaciones de la molécula. El último caso por analizar es cuando los átomos que participan en un enlace covalente comparten 3 pares de electrones formándose de esta forma un enlace triple, dentro de esta categoría podemos mencionar a la ya presentada molécula de N_2 , la cual comparte 3 pares de electrones cuando forma su enlace, en la figura 2.2 c) podemos apreciar la representación gráfica de este tipo de enlace.

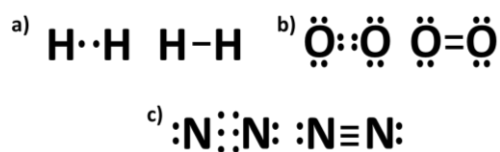


Figura 2.2. Representación esquemática de los diferentes tipos de enlaces utilizando la notación de Lewis. a) Molécula de H_2 representando el enlace sencillo, b) Molécula O_2 representando el enlace doble, c) Molécula de N_2 representando el enlace triple.

Definiremos también el enlace iónico, este enlace se forma cuando interactúan dos elementos uno de ellos pierde 1 o más electrones de su capa de valencia, pasando de ser un átomo neutro a un átomo cargado positivamente que se conoce como *Cación*; mientras que el otro átomo gana ese electrón o electrones producto de la interacción que tiene lugar, adquiriendo una carga, negativa, a este átomo cargado negativamente lo denominaremos *Anión*. Una vez que este proceso tiene lugar y debido a la diferencia de carga estos se mantienen unidos mediante interacciones electroestáticas. La mayoría de los compuestos tienen cationes derivados de elementos metálicos y aniones formados por elementos no metálicos. Podemos mencionar como ejemplo de esta clase interacción al Cloruro de Sodio (NaCl), donde el sodio al interactuar con el cloro cede su electrón de valencia al cloro y queda cargado positivamente, además que al hacer esto consigue una configuración estable con su capa llena, mientras que el cloro al recibir el electrón completa su configuración electrónica estable (octeto) y queda cargado negativamente convirtiéndose en un anión.^{6,7}

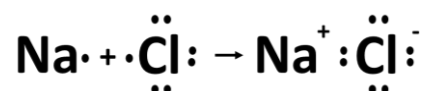


Figura 2.3. Representación esquemática de la formación del cloruro de sodio. En la parte izquierda se aprecian los reactivos, Sodio y Cloro, la parte derecha es el producto que se obtiene de la reacción, una molécula que se mantiene unida mediante interacciones electroestáticas (enlace iónico).

2.3 MECÁNICA CUÁNTICA

En esta sección nos adentraremos a los principios de la Mecánica cuántica que es la teoría adecuada para tratar los fenómenos que ocurren desde el nivel molecular al nanométrico. Hablamos de las dimensiones encontradas en la separación entre planos cristalinos, de la separación entre los átomos que constituyen a las moléculas. La interacción que tiene lugar entre los dos átomos enlazados.

2.3.1 Ecuación de Eigenvalores

Una ecuación donde un operador matemático \hat{O} aplicado a una función φ que nos da como resultado la misma función multiplicada por una constante es conocida como una ecuación de *eigenvalor*, y la función φ es una eigenfunción del operador \hat{O} . De hecho, se sabe que cada operador tiene asociado un conjunto de eigenfunciones que satisfacen la ecuación:

$$\hat{O}\varphi_i = c_i\varphi_i \quad (2.1)$$

Donde el conjunto de funciones φ_i es el mismo conjunto de eigenfunciones, y los escalares c_i son sus correspondientes eigenvalores.

Los eigenvalores fueron estudiados extensivamente primero por Lagrange en el siglo XVIII. Cauchy fue el primer matemático en dar nombre a los

eigenvalores, aunque no fue el nombre que actualmente usamos, se dice que el primero en darles el nombre actualmente empleado fue Hilbert, en alemán, *eigen* es un adjetivo que significa “nuestro”, denotando un sentido de pertenencia.

A inicios del siglo XX, los físicos se dieron cuenta que algunos observables naturales tomaban solo ciertos valores, contradiciendo a lo predicho por la física clásica conocida para ese entonces, en donde estos observables eran asociados a funciones continuas, que podían tomar cualquier valor. En otras palabras, empezaron a observar que ciertos fenómenos naturales podían ser descritos por ecuaciones donde sus soluciones fueran eigenfunciones y sus eigenvalores asociados. La mecánica cuántica es la teoría que predice esa clase de comportamiento. Todas las teorías de la mecánica cuántica tienen sus bases fundamentadas en los valores permitidos para ciertas observables, a pesar de que se usen diferentes construcciones matemáticas.⁸

2.3.2 Representación de estados

Los estados de un sistema físico se deben de representar en una forma que se tome en cuenta el principio subyacente de *superposición de estados* el cual está incorporado en la misma formulación matemática. Dirac postuló que los

estados de un sistema físico pueden ser representados por vectores (vectores de estado) en un espacio dimensional infinito llamado el espacio de Hilbert.

Un vector típico puede ser denotado por $|A\rangle$, esta representación es conocida como “Ket A”, donde A es el sufijo que etiqueta al estado. Debido a que un vector espacial tiene la propiedad que dos o más vectores que pertenecen a él pueden ser añadidos para dar como resultado un nuevo vector en el mismo espacio, esto es:

$$|X\rangle = C_1|A\rangle + C_2|B\rangle \quad (2.2)$$

El principio de superposición de estados se encuentra en la siguiente expresión matemática:

La correspondencia entre un ket y el estado de un sistema dinámico en un tiempo particular es tal que si el estado que tiene como etiqueta X resulta de una superposición de ciertos estados etiquetados como A y B, el ket correspondiente $|X\rangle$ se puede expresar linealmente en términos de los correspondientes kets $|A\rangle$ y $|B\rangle$ representando los estados de los componentes.

El párrafo anterior nos lleva a ciertas propiedades de la superposición de estados:

1. Cuando dos o más estados están superpuestos, el orden en el cual ellos ocurren en esta superposición no es relevante, es decir, la superposición es simétrica entre los estados que están superpuestos.

Esto significa que $C_1|A\rangle + C_2|B\rangle$ y $C_2|A\rangle + C_1|B\rangle$ representan el mismo estado. Esto también se cumple para la adición de vectores (la conmutatividad se conserva).

2. Si un estado representado por $|A\rangle$ está superpuesto sobre sí mismo, esto no genera un nuevo estado. Matemáticamente esto es:

$$C_1|A\rangle + C_2|A\rangle = (C_1 + C_2)|A\rangle \quad (2.3)$$

Representa el mismo estado que $|A\rangle$. Entonces si un ket correspondiente a un estado es multiplicado por un número complejo diferente de cero, el ket resultante corresponde al mismo estado. En otras palabras, para un ket es solo su dirección y no su magnitud lo que define el estado.

3. Si $|X\rangle = C_1|A_1\rangle + C_2|A_2\rangle + \dots + C_n|A_n\rangle$, entonces el estado representado por $|X\rangle$ es definido como dependiente de los estados que lo componen $|A_1\rangle, |A_2\rangle, \dots, |A_n\rangle$.⁹

2.3.3 Vectores duales: Bra y Ket.

Correspondiendo a un conjunto de vectores en un espacio vectorial podemos definir otro conjunto de vectores en un espacio conjugado. Los matemáticos les llaman a estos dos conjuntos de vectores como vectores duales. Siguiendo *la notación de Dirac*, llamaremos a uno de estos conjuntos

como Ket y al otro conjunto como Bra. Tenemos correspondencia 1:1 en estos dos conjuntos de vectores, por ejemplo, los vectores $|A\rangle$ y $\langle A|$, estos pertenecen a dos espacios vectoriales diferentes, se corresponden entre si y por lo tanto representan el mismo estado físico. Estos dos vectores se conocen como conjugados imaginarios uno del otro.⁹

A pesar de que los dos conjuntos de vectores, ket y bra, pertenecen a diferentes espacios y un ket no puede ser sumado a un bra, podemos definir el producto de un bra y un ket (si los tomamos en este orden se convierte en lo que se conoce como bracket) siendo el resultado un numero complejo. Resulta que los Brackets $\langle A|B\rangle$ y $\langle B|A\rangle$, ambos números complejos, son de hecho complejos conjugados uno del otro, es decir, $\overline{\langle A|B\rangle} = \langle B|A\rangle$.

En la notación de Dirac una barra sobre el bracket o sobre un número complejo indica que es su complejo conjugado. También es común utilizar un asterisco (*) para indicar que se trata del complejo conjugado. De la ecuación anterior tenemos que $\overline{\langle A|A\rangle} = \langle A|A\rangle$, es decir, que $\langle A|A\rangle$ es real y positivo excepto cuando $|A\rangle$ es cero, en este caso $\langle A|A\rangle = 0$. La raíz cuadrada positiva de $\langle A|A\rangle$ define la longitud del ket $|A\rangle$ (o de su conjugado imaginario $\langle A|$). Se define el ket o bra como normalizado cuando

$$\langle A|A\rangle = 1 \tag{2.4}$$

A esto se le conoce como la interpretación de Born. Los bra $\langle A|$ y $\langle B|$ o los ket $|A\rangle$ y $|B\rangle$ son ortogonales si el producto vectorial es:

$$\langle A|B\rangle = 0 \quad (2.5)$$

$$\langle B|A\rangle = 0 \quad (2.6)$$

2.3.4 Operadores lineales

Un operador lineal $\hat{\alpha}$ tiene la propiedad de que puede operar en un ket de izquierda a derecha para dar como resultado otro ket, es decir

$$\hat{\alpha}|A\rangle = |F\rangle \quad (2.7)$$

De la misma forma, un operador lineal puede operar también en un bra de derecha a izquierda para darnos como resultado otro bra, es decir

$$\langle B|\hat{\alpha} = \langle C| \quad (2.8)$$

Un operador lineal $\hat{\alpha}$ es considerado conocido si el resultado de su operación en cada ket o bra es conocida. Si un operador lineal, operando en cada ket nos da como resultado cero (vector nulo), entonces el operador lineal es un operador nulo. Además, dos operadores lineales son iguales si ambos producen el mismo resultado cuando son aplicados a cada ket. Algunas otras propiedades de los operadores lineales son:

$$\hat{\alpha}\{|A\rangle + |A'\rangle\} = \hat{\alpha}|A\rangle + \hat{\alpha}|A'\rangle \quad (2.9)$$

$$\hat{\alpha}\{C|A\rangle\} = C\hat{\alpha}|A\rangle \quad (2.10)$$

$$(\hat{\alpha} + \hat{\beta})|A\rangle = \hat{\alpha}|A\rangle + \hat{\beta}|A\rangle \quad (2.11)$$

$$\hat{\alpha}\hat{\beta}|A\rangle = \hat{\alpha}\{\hat{\beta}|A\rangle\} \neq \hat{\beta}\{\hat{\alpha}|A\rangle\} \quad (2.12)$$

En términos generales, el axioma conmutativo de la multiplicación no se cumple para el producto de dos operadores $\hat{\alpha}$ y $\hat{\beta}$.⁹

2.3.5 Postulados de la mecánica cuántica

La mecánica cuántica se basa en un conjunto de postulados fundamentales. Las diferentes descripciones de la mecánica cuántica formularán estos enunciados de forma diferente, especialmente si comparamos los textos en donde se trata desde la matemática pura, física o química. Estos enunciados pueden resumirse de la siguiente manera:

- Una partícula se mueve en un campo que tiene una función de onda asociada con él, esta función de onda generalmente es denotada como Ψ , la cual es una función de su posición en el espacio y en el tiempo. La función de onda es una superposición de todos los estados disponibles del sistema, contiene toda la información que es posible conocer sobre dicho sistema.
- Todo observable en un sistema mecánico cuántico, llamado "S", tiene un operador asociado, y la medición de "S" siempre nos lleva a un eigenestado del operador. El acto de medir es conocido como el "colapso" de la función de onda a uno de todos los posibles estados.

- Las mediciones en los observables tienen un resultado probabilístico, los resultados exactos no pueden ser predichos. Sin embargo, las mediciones repetidas inmediatamente de la misma observable conducirán a resultados idénticos.
- Diferentes observables pueden ser compatibles o incompatibles. Mediciones idénticas de observables compatibles pueden ser hechas una tras otra sin cambiar el estado del sistema mecánico cuántico; esta última afirmación no es cierta para variables incompatibles.
- La evolución de un sistema mecánico cuántico en el tiempo es descrita por la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. La teoría de la estructura electrónica no necesita resolver dicha ecuación en su forma más general.

Los puntos siguientes deben ser tomados con mayor énfasis:

- Solo aquellas cantidades para las cuales este definido un operador mecánico cuántico pueden ser observadas.
- Los operadores pueden tener eigenfunciones en común. Cuando las tienen, las observables asociadas con ellos pueden ser conocidas simultáneamente con la misma precisión.
- Las eigenfunciones no pueden ser observadas, estas solo son simples construcciones matemáticas.

- Siendo una superposición de estados, la función de onda por si misma no es una eigenfunción de algún operador.

De acuerdo con el *teorema del valor promedio*, podemos calcular el valor promedio de una observable Q mediante la integración sobre todo el espacio.

$$\langle Q \rangle = \frac{\int \Psi^*(\vec{r}) \hat{Q} \Psi(\vec{r}) d\vec{r}}{\int \Psi^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d\vec{r}} \quad (2.13)$$

Donde \hat{Q} es el operador asociado con Q y Ψ^* es el complejo conjugado de Ψ .

La función de onda puede ser normalizada, así el denominador es igual a uno. Una vez hemos hecho esto, podemos escribir la función para la probabilidad (P) que el sistema mecánico cuántico se encuentra dentro de ciertos límites de las coordenadas, denotado como el volumen τ :

$$P = \int \Psi^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d\tau \quad (2.14)$$

La integral se realiza sobre todo el volumen. El módulo al cuadrado de la función de onda normalizada, el cual es el integrando en la expresión anterior, puede ser interpretado como una *distribución de probabilidad*.⁹

2.3.6 Dualidad onda-partícula

Anteriormente en la física se creía que la energía era transportada por partículas o por ondas, se podían realizar experimentos sencillos en donde por ejemplo el agua transportaba la energía a través de las ondas que se producían en su superficie o las balas de cañón transportando energía para impactar un blanco. A raíz de estas observaciones se empezaron a construir modelos y teorías para los fenómenos macroscópicos en los cuales se separaban los fenómenos corpusculares y los fenómenos ondulatorios, para los casos en los que la visualización de estos fenómenos no era fácilmente accesible para la época que transcurría se buscó a base de estas teorías, establecer una explicación como, por ejemplo, para la propagación del sonido se usó el modelo ondulatorio.

Las exitosas predicciones que estos modelos arrojaban hicieron creer a los científicos de la época que todo podría ser explicado bajo estos conceptos, esto llegó hasta los primeros años del siglo XX, en los cuales se había postulado ya la teoría electromagnética de Maxwell en donde se explicaba exitosamente la radiación y además se había hecho el descubrimiento de partículas “elementales” de materia, como lo son el neutrón y el positrón.

Al cuestionar todo este paradigma que ya se había arraigado en la ciencia, debido a que algunos resultados comenzaron a no ser correctamente descritos

bajo los modelos existentes, los físicos clásicos no estaban preparados para entender ciertos fenómenos que habían comenzado a estudiarse, como la radiación, se tenía que evocar la aproximación clásica de la radiación como una onda, mientras que en otro era necesario recurrir al efecto corpuscular de la radiación, conocido como el *efecto Compton*.

El físico actual comprende que a un ente se le debe aplicar ambos modelos, sin embargo, es importante resaltar que en una medición como tal se debe de aplicar un modelo solamente, ya que resulta imposible utilizar ambos modelos bajo las mismas circunstancias.

Niels Bohr resumió esta situación en su *principio de complementariedad*, en donde establece que los modelos corpuscular y ondulatorio son complementarios, es decir, si una medida aplicada en un experimento prueba el carácter ondulatorio de la materia, es entonces imposible probar la naturaleza corpuscular en el mismo experimento y viceversa.⁷

2.3.7 La relación de Louis de Broglie

La famosa derivación de la relación de Louis de Broglie se basó en la conjetura de que, si una partícula material de momento p está asociada con un paquete de onda de extensión finita, entonces la velocidad de la partícula $v = p/m$ debe ser identificada con la velocidad del grupo v_g del paquete de ondas.⁹

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2.15)$$

Debemos recordar que el paquete de ondas resulta de una superposición de ondas planas con una longitud, (o equivalentemente, frecuencia) repartidos sobre un cierto rango. Como resultado de esta superposición, la amplitud del patrón de ondas resultante (paquete de ondas) no es fijo, pero está sujeto a una variación en forma de ondas y la velocidad con la que el paquete de ondas avanza en el espacio, conocido como la velocidad de grupo que está dada por:

$$v_g \equiv \frac{d\omega}{dk} = u + k \frac{du}{dk} \quad (2.16)$$

Donde $\omega = 2\pi\nu$ es la frecuencia angular, $k = 2\pi/\lambda$ es el número de onda y $u(\omega) = \omega/k$ es la velocidad de fase. Mientras una onda individual se propaga con la velocidad de fase u , el paquete de onda se propaga con la velocidad de grupo.

Si usamos la condición cuántica de Planck donde $E = h\nu = \hbar\omega$ ($\hbar = h/2\pi$) en donde E es la energía total de la partícula, podemos reescribir la ecuación de la velocidad de grupo como:

$$v_g = \frac{d(E/\hbar)}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dp} \frac{dp}{dk} \quad (2.17)$$

Se ve fácilmente que la relación $dE/dp = v$ es válido tanto para el caso de una partícula relativista como el caso de una partícula no relativista. Sustituyendo v con v_g nos lleva inmediatamente a la relación de de Broglie

$$\frac{dp}{dk} = \hbar \quad (2.18)$$

Entonces

$$p = \hbar k = \frac{h}{\lambda} \quad (2.19)$$

Donde el *operador mecánico-cuántico* del momentum lineal es.

$$\hat{p}_x \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (2.20)$$

Fácilmente se puede ver que la relación de de Broglie es relevante no solo para partículas de materia, además para el cuanto de radiación, por ejemplo, un fotón. En la relación de de Broglie, se combina el momentum (p) de una partícula y la longitud de onda (comportamiento ondulatorio) definiendo la *dualidad*.

De la misma forma, el operador de energía cinética esta dado por

$$T = \frac{p^2}{2m}$$
$$\frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (2.21)$$

2.3.8 El principio de incertidumbre

En la mecánica clásica, no es raro utilizar la probabilidad para hacer consideraciones hacia ciertos fenómenos, solo que estos son usados en sistemas muy complicados; si hablamos de las leyes básicas de la física clásica,

como las leyes de Newton, se dice que son consideraciones deterministas; mientras que en la mecánica cuántica, según Heisenberg y Bohr, usar un punto de vista basado en la probabilidad es de vital importancia y el determinismo usado en la física clásica debe de ser descartado.

El determinismo se descarta de la mecánica cuántica debido a que, en la física clásica para conocer el estado de un sistema existen ecuaciones de movimiento donde actúan ciertas fuerzas en las que para conocer la posición y el impulso para algún valor de t , las condiciones iniciales ($t=0$) y así se podrá conocer el movimiento que el objeto tendrá a futuro de forma exacta, por ejemplo, al trabajar con las ecuaciones de Newton podemos partir de una ecuación diferencial de segundo orden, para conocer la expresión que determinará la trayectoria del objeto en cuestión, necesitamos la posición y velocidad en el tiempo $t=0$; es decir, las condiciones iniciales previamente mencionadas. Implícitamente en toda esta formulación se puede entrever que el observador debe de interactuar de cierta forma con el objeto de que es estudiado, por ejemplo, tomando a la astronomía para ilustrar esto, uno puede determinar la ubicación precisa de la luna, esto se logra haciendo rebotar ondas electromagnéticas en ella, las cuales interactúan con la luna y su movimiento resulta perturbado por este suceso. Sin embargo, la masa de la luna es tan grande que dicha perturbación puede ser ignorada sin mayores consecuencias. Otras perturbaciones pueden aparecer en experimentos

realizados en la Tierra, pero suelen ser muy pequeñas o controlables en experimentos bien diseñados logrando ser tomadas en cuenta con los cálculos adecuados.

Todas estas experiencias que fueron desarrollando los físicos clásicos les hicieron pensar que para el campo de las partículas subatómicas la historia se repetiría, que uno como observador podría tener la certeza de la posición e impulso de una partícula como era lo común en el mundo macroscópico.

En un experimento real, la medición de la posición y el impulso de la materia o radiación en el mismo instante está delimitado por lo que se obtiene de la mecánica cuántica, esta limitación es conocida como el *principio de incertidumbre de Heisenberg*. Para analizar dicho principio, llamado también como principio de indeterminación, se puede partir en dos partes, la primera afirma que en un experimento es imposible conocer de forma exacta el valor de la componente del impulso (p_x) y el valor de la coordenada correspondiente a dicho impulso, en esta ejemplificación x , de una partícula. Por otro lado, la precisión de la medición que podemos efectuar estará limitada por la acción misma de medir, de modo que

$$\Delta p_x \Delta x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.22)$$

En esta expresión nos dice que el impulso previamente denotado por p_x solo se puede llegar a conocer hasta una incertidumbre de Δp_x y de la misma forma, la posición x se llega a conocer con una incertidumbre de Δx . Esto se

puede extrapolar a las demás coordenadas de forma equivalente, $\Delta p_y \Delta y \geq \hbar/2$ y $\Delta p_z \Delta z \geq \hbar/2$, de igual forma para el impulso angular.

Lo que hay que destacar es de este principio es que esta indeterminación de la medición no viene determinada por la “calidad” o “resolución” de los instrumentos utilizados, más bien se trata de una característica física encontrada en los sistemas cuánticos, aun así con los “instrumentos ideales” no se podría superar la barrera puesta por la expresión $\Delta p_x \Delta x \geq \hbar/2$. Otra cosa que cabe resaltar es que esto no es un producto común, es un producto de incertidumbres, es decir entre más conozcamos alguno de los dos valores el otro se vuelve más y más desconocido, si uno quiere conocer la posición de una partícula en la coordenada x estaríamos perdiendo la noción de su respectivo impulso p_x , lo que nos dice que la restricción no es de poder medir precisamente p_x o x , sino el producto de ambas incertidumbres al medir simultáneamente ambas.

La segunda parte del principio de incertidumbre está relacionada con la medida de energía E y el tiempo t necesario para dicha medición, esto es

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar/2 \quad (2.23)$$

Donde la ΔE representa la incertidumbre en el conocimiento de la energía E del sistema en cuestión y Δt es el intervalo característico de la rapidez de cambio del sistema. Estas dos relaciones pueden ser derivadas de los postulados de de Broglie.⁷

2.3.9 Formulación de la ecuación de Schrödinger

En mecánica cuántica, la ecuación de Schrödinger, formulada en 1926 por el físico Austriaco Erwin Schrödinger, es una ecuación que describe cómo cambia el estado de un sistema cuántico en el tiempo. Es una ecuación tan importante para la mecánica cuántica como lo son las leyes de Newton para la mecánica clásica.⁷

En una interpretación estándar de la mecánica cuántica, el estado cuántico, también llamado función de onda, es la descripción más completa que se puede tener de un sistema físico. La forma más general es la ecuación de Schrödinger dependiente de tiempo, la cual nos da una descripción de cómo va evolucionando el sistema durante un tiempo determinado. Para sistemas en un estado estacionario, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo es más que suficiente.

Cuando se propuso la ecuación de Schrödinger se tomaron las siguientes consideraciones:

1. La energía total de una partícula será dada por la expresión clásica para una partícula con masa m donde la energía total E es la suma de la energía cinética T y la energía potencial V (esta puede variar con la posición y el tiempo). El momentum es representado por p .

$$E = T + V = \frac{p^2}{2m} + V \quad (2.24)$$

2. La hipótesis del cuanto de luz propuesta por Planck en 1900 y de la descripción de Einstein del efecto fotoeléctrico en 1905, donde se afirma que la energía E del fotón es proporcional a la frecuencia ν (o frecuencia angular $\omega = 2\pi\nu$) de la onda electromagnética correspondiente.

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (2.25)$$

3. La hipótesis de de Broglie planteada en capítulos anteriores donde se relaciona el momentum de una partícula con la longitud de onda λ (o el número de onda k).

$$p = \hbar k = \frac{h}{\lambda} \quad (2.26)$$

4. Estas tres suposiciones anteriores nos permiten postular la ecuación para ondas planas solamente. Para concluir que es válida para casos generales requerimos del principio de superposición.

La idea de Schrödinger fue expresar la fase de una onda plana como un factor de fase complejo

$$\Psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)} \quad (2.27)$$

Y darse cuenta de que

$$\frac{\partial}{\partial t}\Psi = -i\omega\Psi \quad (2.28)$$

Entonces:

$$E\Psi = \hbar\omega\Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi \quad (2.29)$$

De manera similar podemos proceder para el caso espacial

$$\frac{\partial}{\partial x} \Psi = -ik_x \Psi \quad (2.30)$$

Encontramos que:

$$p_x^2 \Psi = (\hbar k_x)^2 \Psi = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi \quad (2.31)$$

Así que, para una onda plana, Schrödinger obtuvo

$$p^2 \Psi = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \Psi = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi = -\hbar^2 \nabla^2 \Psi \quad (2.32)$$

Sustituyendo las expresiones encontradas para la energía y el momento en la expresión clásica que propusimos en la primera suposición obtenemos la famosa ecuación de Schrödinger para una partícula en 3 dimensiones en presencia de un potencial externo V:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V\Psi \quad (2.33)$$

2.3.10 Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

La ecuación de movimiento para un estado cuántico es escrita de la forma más general como:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \hat{H}\Psi(x, t) \quad (2.34)$$

donde \hat{H} es un operador lineal que actúa sobre la función de onda Ψ , este operador \hat{H} puede ser leído, para el caso más simple de una partícula moviéndose en una sola dimensión como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \quad (2.35)$$

Expresando el Hamiltoniano explícitamente en la ecuación de Schrödinger para el caso de una partícula tenemos que

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) + V(x)\Psi(x, t) \quad (2.36)$$

Esta expresión se puede generalizar para las tres dimensiones, la única diferencia radica en que aumenta el número de derivadas.^{10,11}

2.3.11 Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

Esta ecuación es para ondas estacionarias.^{10,11} La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo puede ser obtenida de la versión dependiente del tiempo, esto se logra asumiendo una dependencia trivial del tiempo de la función de onda de la forma

$$\Psi(x, t) = \Psi(x)e^{-iEt/\hbar} \quad (2.37)$$

Esto es posible solo si el Hamiltoniano no es dependiente explícitamente del tiempo, de lo contrario la ecuación no es separable en sus partes temporales y espaciales. El operador $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ puede ser reemplazado por E como

lo vimos anteriormente en nuestras suposiciones, entonces tenemos que para un sistema cuántico en general queda expresado como

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.38)$$

Donde la expresión para una partícula en una dimensión es dada por

$$E\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi + V(x)\Psi \quad (2.39)$$

2.3.12 Unidades atómicas

Es común ver que al reportar resultados de cálculos se empleen las unidades atómicas, las cuales para poder explicarlas vamos a considerar el sistema de unidades SI. El Hamiltoniano del átomo de hidrógeno en estas unidades se puede definir como (suponiendo una masa nuclear infinita)

$$-\left(\frac{\hbar}{2m_e}\right) \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.40)$$

Podemos definir el sistema de unidades atómicas basado en las unidades SI de la siguiente manera: las unidades de masa, carga y momento angular se definen como la masa del electrón (m_e), la carga del protón (e) y \hbar respectivamente, estas tres unidades toman el lugar (usando el mismo orden) del kilogramo, Coulomb y kgm^2/s . Por otro lado, la unidad de permitividad es $4\pi\epsilon_0$ en lugar de $C^2N^{-1}m^{-2}$. Cuando empleamos unidades atómicas $\hbar, m_e, e, 4\pi\epsilon_0$ tienen un valor numérico igual a 1. En unidades atómicas SI, el

Hamiltoniano del átomo de Hidrógeno con las definiciones que hemos realizado queda como:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r} \quad (2.41)$$

Donde r ahora está definido en unidades atómicas como radio de Bohr en lugar de metros. La cantidad empleada para las unidades de longitud es denominada Bohr, este se define como:

$$1 \text{ Bohr} = a_0 = \frac{4\pi\epsilon\hbar^2}{m_e e^2} = 0.52917 \text{ \AA}$$

Además, la energía en unidades atómicas es expresada en Hartree, la cual se define como

$$1 \text{ Hartree} = E_h = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 27.2114 \text{ eV}$$

El empleo de unidades atómicas ahorra tiempo al eliminar el uso de exponentes grandes que se encuentran en las constantes que hemos igualado a 1, evitando así errores numéricos.¹⁰

2.3.13 Partícula en una caja

Consideremos una partícula en una caja de potencial unidimensional. Se entiende por ello que tenemos una partícula que se encuentra sujeta a una función de energía potencial infinita en cualquier lugar a lo largo del eje x , excepto por un segmento de longitud l en el cual la energía potencial es igual

a cero. Este modelo puede parecer poco realista físicamente, pero puede ser aplicado con éxito para describir el movimiento electrónico en moléculas conjugadas. Situaremos el origen coordenado en el extremo izquierdo del segmento de longitud l tal como podemos apreciar en la figura 2.4.

Es fácil ver que existen tres regiones diferenciadas, en las regiones I y III podemos ver que la energía potencial V toma un valor infinito y la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo se puede expresar como:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = (E - \infty)\Psi \quad (2.42)$$

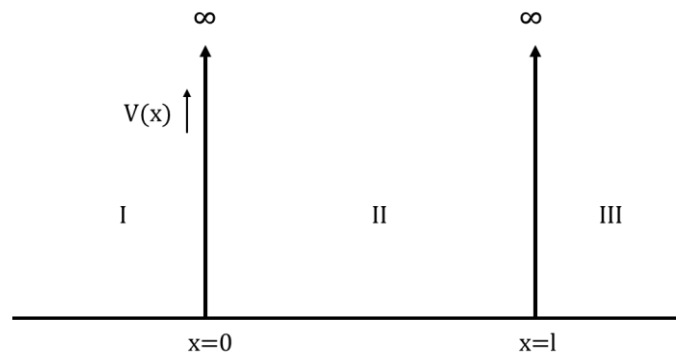


Figura 2.4 Función de energía potencial $V(x)$ para la partícula en una caja unidimensional.

De la cual podemos despreciar E comparada con ∞ , lo que resulta en

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \infty\Psi \quad (2.43)$$

Si despejamos encontramos que

$$\Psi = \frac{1}{\infty} \frac{d^2\Psi}{dx^2} \quad (2.44)$$

De esta expresión podemos concluir que Ψ vale cero para las regiones fuera de la caja, es decir:

$$\Psi_I = 0 \quad \Psi_{III} = 0$$

Ahora pasando a la región II que está comprendida desde 0 hasta l , la energía potencial toma un valor de cero y la ecuación de Schrödinger puede ser expresada como sigue:

$$\frac{d^2\Psi_{II}}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\Psi_{II} = 0 \quad (2.45)$$

Donde m representa la masa de la partícula y E su energía. Claramente la ecuación que tenemos presenta es una ecuación diferencial lineal homogénea de segundo orden con coeficientes constantes, cuya ecuación auxiliar ($s^2 + ps + q = 0$) resulta en

$$\begin{aligned} s^2 + 2mE\hbar^{-2} &= 0 \\ s &= \pm(-2mE)^{1/2}\hbar^{-1} \\ s &= \pm i(2mE)^{1/2}\hbar^{-1} \end{aligned} \quad (2.46)$$

Usando

$$y = c_1e^{s_1x} + c_2e^{s_2x}$$

Obtenemos

$$\Psi_{II} = c_1e^{i(2mE)^{1/2}x/\hbar} + c_2e^{-i(2mE)^{1/2}x/\hbar} \quad (2.47)$$

Vamos a definir temporalmente la siguiente identidad

$$\theta = (2mE)^{1/2} x/\hbar \quad (2.48)$$

Entonces la expresión se reduce a:

$$\Psi_{II} = c_1 e^{i\theta} + c_2 e^{-i\theta} \quad (2.49)$$

Sabemos que $e^{i\theta}$ y $e^{-i\theta}$ los podemos definir como

$$e^{i\theta} = \text{Cos}\theta + i\text{Sen}\theta$$

$$e^{-i\theta} = \text{Cos}\theta - i\text{Sen}\theta$$

Por lo tanto, sustituimos en la ecuación 2.49 y desarrollamos

$$\begin{aligned} \Psi_{II} &= c_1 \text{Cos}\theta + ic_1 \text{Sen}\theta + c_2 \text{Cos}\theta - ic_2 \text{Sen}\theta \\ \Psi_{II} &= (c_1 + c_2) \text{Cos}\theta + (ic_1 - ic_2) \text{Sen}\theta \end{aligned} \quad (2.50)$$

$$\Psi_{II} = A \text{Cos}\theta + B \text{Sen}\theta$$

Donde A y B son dos constantes arbitrarias, entonces:

$$\Psi_{II} = A \text{Cos}[(2mE)^{1/2} x/\hbar] + B \text{Sen}[(2mE)^{1/2} x/\hbar] \quad (2.51)$$

Vamos a determinar ahora A y B utilizando condiciones límite. Es razonable asumir que la función de onda sea continua, es decir, que su valor no cambie bruscamente. Si Ψ es continua en el punto $x = 0$, entonces Ψ_I y Ψ_{II} deben tender al mismo valor en este punto

$$\lim_{x \rightarrow 0} \Psi_I = \lim_{x \rightarrow 0} \Psi_{II}$$

$$0 = \lim_{x \rightarrow 0} \{A \text{Cos}[(2mE)^{1/2} x/\hbar] + B \text{Sen}[(2mE)^{1/2} x/\hbar]\}$$

$$A = 0$$

Esto debido a que

$$\text{Sen}0 = 0 \text{ y } \text{Cos}0 = 1$$

Podemos reescribir nuestra ecuación con A=0 como sigue

$$\Psi_{II} = B \text{Sen}[(2\pi/\hbar)(2mE)^{1/2}x] \quad (2.52)$$

Si aplicamos ahora la condición de continuidad $x = l$, obtenemos

$$B \text{Sen} \left[(2\pi/\hbar)(2mE)^{1/2}l \right] = 0 \quad (2.53)$$

B debe ser diferente de cero, de otra forma se anularía la función de onda en todos los puntos y tendríamos una caja vacía. Por tanto, ha de cumplirse que:

$$\text{Sen} \left[(2\pi/\hbar)(2mE)^{1/2}l \right] = 0 \quad (2.54)$$

La función Seno vale cero cuando su argumento toma los valores $0, \pm\pi, \pm2\pi, \pm3\pi \dots$ Entonces

$$(2\pi/\hbar)(2mE)^{1/2}l = \pm n\pi \quad (2.55)$$

El valor $n = 0$ es un caso especial. Para obtener la solución completa hemos de volver a la ecuación $\frac{d^2\Psi_{II}}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\Psi_{II} = 0$, la cual para $E = 0$ se reduce a:

$$\frac{d^2\Psi_{II}}{dx^2} = 0 \quad (2.56)$$

Si realizamos una integración obtenemos

$$\frac{d\Psi_{II}}{dx} = c \quad (2.57)$$

Volviendo a integrar esto se convierte en

$$\Psi_{II} = cx + d \quad (2.58)$$

Donde la c y d son constantes. La condición límite $\Psi_{II} = 0$ en $x = 0$ da $d = 0$ y la condición $\Psi_{II} = 0$ en $x = l$ da $c = 0$. Con esto llegamos a la conclusión que

$\Psi_{II} = 0$ para $E = 0$, por lo que $E = 0$ no es un valor permitido para la energía, en consecuencia, el caso $n = 0$ no está permitido.

Si despejamos la ecuación $((2\pi/\hbar)(2mE)^{\frac{1}{2}}l = \pm n\pi$ (cambiar a la numeración cuando esté disponible) obtenemos

$$E = \frac{n^2 h^2}{8ml^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.59)$$

Solo los valores de energía dados por esta expresión permite que Ψ satisfaga la condición límite de continuidad en $x = l$. La imposición de una condición límite nos lleva a la conclusión de que los valores de la energía están *cuantizados* (Fig 2.5).

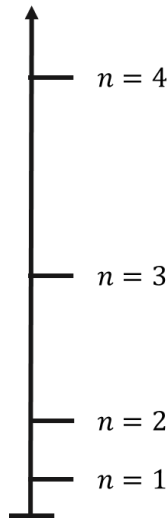


Figura 2.5 Representación de los cuatro niveles de menor energía para una partícula en una caja unidimensional.

Este hecho contradice notablemente con el caso clásico de una partícula en una caja, la cual puede tener cualquier energía no negativa. Hay que resaltar que hay un valor mínimo, mayor a cero, para la energía de la partícula. El

estado de energía más baja se denomina estado base y los estados superiores a este son los estados excitados.¹²

2.3.14 Principio de exclusión de Pauli

Pensemos en el tercer elemento de la tabla periódica, el Litio, el cual cuenta con 3 electrones. Si construimos su configuración electrónica podemos darnos cuenta de que los primeros dos electrones ocuparán el orbital 1s, el tercer electrón, sin embargo, no se une a los primeros dos en el orbital 1s debido a que esta es una configuración prohibida por el principio de exclusión de Pauli: *No más de dos electrones pueden ocupar cualquier orbital dado, y si dos electrones ocupan dicho orbital, entonces sus espines deben ser diferentes.*

Los electrones con espines opuestos, denotado por $\uparrow\downarrow$ tiene un momento angular neto nulo, debido a que el espín de uno de los electrones es cancelado por el espín del otro. Específicamente hablando, un electrón tiene $m_s = +\frac{1}{2}$, mientras que el otro tiene $m_s = -\frac{1}{2}$. El principio de exclusión es la llave para la estructura de los átomos complejos, la periodicidad química y la estructura molecular. El principio de exclusión de Pauli de hecho aplica a cualquier par de fermiones idénticos (partículas con espín semientero), además de ser un caso especial de un enunciado general conocido como principio de Pauli, el cual dice: *Cuando las posiciones de cualesquiera dos fermiones idénticos son*

intercambiadas, la función de onda total sufre un cambio de signo; cuando las posiciones de cualesquiera dos bosones idénticos son cambiadas, la función de onda total mantiene el mismo signo. Por “función de onda total” nos referimos a la función de onda completa, incluyendo el espín de las partículas. ¹³

2.3.15 Correlación e Intercambio de electrones

2.3.15.1 Correlación electrónica

Las energías que se calculan con el método de Hartree-Fock tienen un error típico que es aproximado al 0.5%, si hablamos de átomos ligeros. Viendo este error en términos absolutos podríamos considerar que no es muy grande, sin embargo, si buscamos calcular propiedades atómicas o propiedades de una molécula puede llegar a ser muy significativo, usando de ejemplo la energía total del átomo de carbono que se encuentra en el orden de unos -1000 eV, si consideramos el error del 0.5% en esta energía el valor que nos daría es de 5 eV, lo cual a lado de los -1000 eV puede seguir pareciendo poco como ya hemos mencionado, pero es sabido que las energías de enlaces químicos rondan el orden de 5 eV, lo que hace poco fiable calcular las energías de enlace como diferencias entre las energías molecular y atómica de Hartree-Fock, pues estas nos darán un error de varios eV.

Las funciones de onda SCF (método del campo autoconsistente) toman en consideración las interacciones que tienen lugar entre los electrones, pero lo hacen solo de forma promediada. La consideración que uno debería hacer realmente es considerar las interacciones instantáneas entre los electrones, sabemos que estos, producto de su carga, se repelen entre sí y tienen la tendencia de alejarse unos a otros. Empleando el ejemplo más simple para ilustrar este hecho tomamos el átomo de Helio, sabemos que, dada esta interacción entre electrones, si uno se encuentra cerca del núcleo en un instante determinado, sería más favorable energéticamente que el otro electrón que se encuentre lejos del núcleo en ese mismo instante. En algunos casos, suele hacerse referencia a un *hueco de Coulomb* que se encuentra rodeando a cada electrón en el átomo, este hueco es definido como una región en la que la probabilidad de localizar otro electrón es muy baja.

Los movimientos de los electrones están correlacionados entre sí, por eso es común de que se hable de una correlación electrónica. Es necesario encontrar la forma de introducir la correlación electrónica instantánea en la función de onda. Las funciones de onda de Hartree-Fock hasta cierto punto incluyen este tipo de correlación electrónica instantánea, debido a que una función de Hartree-Fock satisface el *principio de antisimetría de Pauli*, lo que ocasiona que la función se anula cuando dos electrones con el mismo espín tienen las mismas coordenadas espaciales. En una función de Hartree-Fock

hay poca probabilidad de encontrar electrones con el mismo espín en la misma región del espacio, lo que nos indica que la función de Hartree-Fock incluye algún tipo de correlación entre los electrones que tienen el mismo espín. En la teoría a veces se hace referencia a un hueco de Fermi alrededor de cada electrón en una función de onda de Hartree-Fock, lo que hace referencia a una región en la que la probabilidad de encontrar otro electrón con el mismo espín es pequeña.¹²

2.3.15.2 Efectos de intercambio

Debido al principio de exclusión de Pauli que hemos descrito previamente, sabemos que la función de onda sufre un cambio de signo cuando se intercambian dos electrones, esto denota una *propiedad de antisimetría* en la función de onda. Se produce una separación espacial entre los electrones que tienen igual espín, por lo que la energía coulombica del sistema se ve reducida.¹²

2.3.16 Ecuación de Schrödinger y el Hamiltoniano molecular

Es de particular interés para nosotros la ecuación de eigenvalor asociada con la energía molecular del sistema. Como ya hemos mencionado, la ecuación

de Schrödinger describe cómo un sistema mecánico cuántico cambia en el tiempo. Para sistemas moleculares, sin embargo, el tiempo no es una variable, y la ecuación de Schrödinger puede ser simplificada matemáticamente para llegar a una forma independiente del tiempo que es función solamente de las coordenadas del núcleo y de los electrones. Una forma compacta de escribirla es la expresada en la ecuación 2.38. El operador \hat{H} es conocido como Hamiltoniano, y su observable correspondiente es la energía total del sistema (E). El operador Hamiltoniano para la ecuación de Schrödinger no relativista e independiente del tiempo es:

$$\hat{H} = - \sum_i^{\text{Electron}} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_A^{\text{Nucleo}} \frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2 - \sum_i^{\text{electron}} \sum_A^{\text{nucleo}} \frac{e^2 Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^{\text{electron}} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A>B}^{\text{nucleo}} \frac{e^2 Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (2.60)$$

Donde r_{ln} representa la distancia entre l y n , donde podemos definir en nuestra notación $l = i$ ó $l = A$ y $n = j$ ó $n = B$. Convencionalmente, i y j son los subíndices para los electrones y A, B son los subíndices para el núcleo, m_e y m_a son las masas del electrón y del núcleo respectivamente y \hbar es la constante de Planck dividida por 2π .

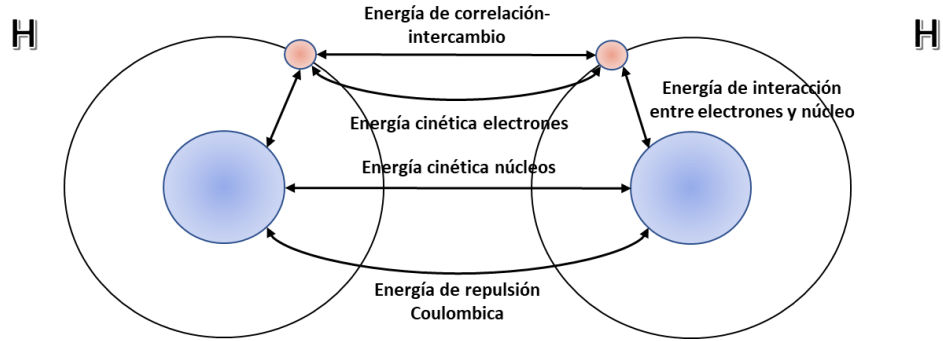


Figura 2.6 – Interacciones presentes en el Hamiltoniano para una molécula de H₂.

Los primeros dos términos en el Hamiltoniano representan la energía cinética de los electrones y los núcleos, respectivamente. Los otros tres términos están relacionados a la energía potencial debido a las atracciones de los electrones por los núcleos, la repulsión electrón-electrón y las repulsiones núcleo-núcleo.

Como los núcleos son mucho más pesados y se mueven mucho más lentos que los electrones, podemos “congelar” las posiciones nucleares y resolver para la energía y función de onda para un sistema molecular que solo depende de las coordenadas de los electrones. Si hacemos esto nos da una forma de definir la energía que solo depende del arreglo de las coordenadas atómicas, al emplear esta herramienta estamos usando la aproximación de Born-Oppenheimer y sus consecuencias son:

- El segundo término del Hamiltoniano que involucra solo a los núcleos puede ser ignorado.

- El término final del Hamiltoniano es trivial de evaluar, debido a que solo necesitamos conocer las cargas en el núcleo y sus distancias entre sí, esto es la energía de repulsión nuclear.
- Los términos restantes permanecen en el problema de eigenvalor, y la energía que resulta de solucionarla puede ser añadida a la energía de repulsión nuclear y nos da como resultado la energía total para el sistema molecular.

La ecuación de Schrödinger solamente ha sido resuelta con éxito en el caso del átomo de Hidrógeno. La solución radial, nos llevó al concepto de orbital atómico (1s). Para el caso de una molécula de hidrógeno, se tienen términos de interacción electrón-electrón en el Hamiltoniano y por lo tanto se requiere nueva metodología como la aproximación de Hartree-Fock.^{8,12}

2.4 Principio Variacional

Cuando un sistema está en un estado Ψ , el cual puede o no satisfacer la ecuación 2.38, el promedio de muchas mediciones de la energía es dado por la fórmula:

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.61)$$

Donde definimos:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dx \quad (2.62)$$

Además, cada medición particular de la energía nos da uno de los eigenvalores de \hat{H} , inmediatamente obtenemos:

$$E[\Psi] \geq E_0 \quad (2.63)$$

La energía calculada a partir de una Ψ de prueba es un límite superior al verdadero estado base de la energía E_0 . Una minimización completa del funcional $E[\Psi]$ con respecto a todos los N funciones de onda electrónicas permitidas nos dará como resultado el verdadero estado base Ψ_0 y la energía $E[\Psi_0] = E_0$; esto es:¹⁴

$$E_0 = \min_{\Psi} E[\Psi] \quad (2.64)$$

2.5. Teoría de Hartree-Fock

2.5.1 Método de Hartree-Fock

La aproximación de Hartree-Fock puede ser descrita como un intento de resolver la ecuación de Schrödinger para un sistema de múltiples electrones reduciendo el problema a una configuración para un solo electrón. Cada electrón existe en el campo del núcleo y experimenta la influencia de todos los otros electrones solo de manera promediada, negando cómo un electrón con espín opuesto puede ser influenciado específicamente en su movimiento.⁸

2.5.2 Orbitales moleculares y Conjuntos de base

Basados en la exitosa aplicación de la teoría del átomo de Hidrógeno, podemos construir una función de onda a partir de funciones centradas en cada núcleo, lo cual simula las eigenfunciones del Hamiltoniano del átomo de Hidrogeno. El conjunto de funciones, incluyendo la cantidad que hay de cada tipo y sus exponentes orbitales, son los parámetros que se utilizan en el cálculo tipo Hartree-Fock. A esta construcción se le conoce como conjunto base.

Un orbital molecular es definido como la combinación lineal de las funciones aplicables a un conjunto base:

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} \chi_{\mu} \quad (2.65)$$

Donde χ_{μ} son las funciones atómicas, $c_{i\mu}$ son los coeficientes de los orbitales atómicos. Un determinado *orbital molecular* tendrá contribuciones de los orbitales atómicos distribuidos a lo largo de todo el sistema molecular. Es importante recordar que los orbitales moleculares son simples construcciones matemáticas, no son reales y por consecuencia no pueden ser observados, de hecho, estos mismos pueden ser diferentes conjuntos de orbitales y coeficientes, en esta construcción se sigue el conjunto base tipo Pople compuesta por funciones gaussianas.⁸

2.5.3 Operadores de espín electrónico

Es sabido que los electrones cuentan con una característica propia conocida como espín. Esta propiedad mecánico-cuántica pudo ser observada haciendo pasar un láser de átomos de Hidrogeno neutros a través de un campo magnético inhomogéneo y localizar su posición en la pantalla detectora. Se detectó la tendencia de que, en lugar de ser difractados continuamente, encontraron que se agrupaban de igual forma en dos regiones precisas, por arriba y por debajo del eje de propagación. Debido a esto último es por lo que nos referimos a los electrones que tienen espín arriba (Alpha) o espín abajo (beta), y las probabilidades de detectar uno son iguales que las probabilidades de detectar el otro.⁸

2.5.4 Espín-Orbital

Una función de onda definida para un solo electrón se le conoce como *Orbital Molecular*, a su vez los orbitales moleculares que cuentan con coordenadas espaciales y de espín son llamados Espín-Orbital los cuales se definen como el producto de un orbital espacial y la función espín:

$$\phi^\uparrow(x) = \psi(r)\alpha(\omega) \text{ ó } \phi^\downarrow(x) = \psi(r)\beta(\omega) \quad (2.66)$$

Donde $\phi^\uparrow(x)$ representa el espín-orbital, $\psi(r)$ representa el orbital espacial y $\alpha(\omega), \beta(\omega)$ representan la función espín.⁸

2.5.5 Construcción de la función de onda de Hartree-Fock

Para construir la función de onda completa, $\Psi(\vec{r})$, necesitamos combinar los orbitales moleculares de manera que el *principio de antisimetría de Pauli* se cumpla. Dicho de otra manera, se busca escribir la función de onda para muchos electrones como una combinación antisimétrica de una función de onda para un solo electrón. La forma mas simple de lograr esta combinación es el producto de varios orbitales moleculares, esto se le conoce como el producto de Hartree, sin embargo, esta no es antisimétrica. Entonces usaremos la combinación de las funciones espín con la parte espacial de función de onda, definidas anteriormente como funciones espín-orbital y la mejor forma de llevar a cabo esta representación es en forma de un determinante de una matriz, a este determinante se le conoce como *Determinante de Slater*, mismo que explicaremos a continuación.⁸

2.5.6 Determinante de Slater

En 1919 J.C. Slater presentó una forma general en la que las funciones de onda antisimétricas pueden ser escritas, la cual consiste en escribir un determinante en cuya diagonal principal se encuentre el producto de los Espín-orbital, debiendo ser un electrón diferente para cada caso.

Para poder plantear este determinante tipo Slater vamos a considerar un sistema de N electrones, definidos en N espín-orbitales, la función de onda para todo el sistema puede ser expresada como

$$\psi(1,2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \cdots & \phi_1(N) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(1) & \phi_N(2) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.67)$$

Donde $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ representa la constante de normalización.

La ventaja de la representación de las funciones de onda electrónicas como un determinante es que estas son completamente antisimétricas para todos los casos, y esto es bien representado por la mera propiedad antisimétrica de los determinantes, la cual establece que si uno intercambia cualesquiera dos filas o dos columnas en un determinante su signo cambia y por consecuencia de esta representación el signo de la función de onda del sistema electrónico también cambia.

Los determinantes de Slater tienen una gran variedad de propiedades interesantes como el caso de que 2 electrones cualesquiera tienen los mismos

4 números cuánticos, es decir que se encuentren en el mismo espín-orbital, trasladado este caso al determinante tipo Slater lo que obtendremos es que dos filas del determinante serán totalmente idénticas, por propiedad de los determinantes es bien sabido que tal caso hace que el determinante sea igual a cero. Esto se puede interpretar como la probabilidad de que dos electrones cualesquiera tengan los mismos 4 números cuánticos es cero. A este enunciado se le conoce como el *Principio de exclusión de Pauli*. Otra propiedad interesante es que cada electrón en el determinante aparece en cada espín-orbital a lo largo de la expansión, esto se puede ser visto como la propiedad de indistinguibilidad de las partículas cuánticas, misma que es violada en el producto de onda de Hartree). La función de onda total es entonces la suma de todas las posibles maneras de distribuir los electrones indistinguibles a lo largo de las configuraciones de espín-orbital.¹⁵⁻¹⁷

2.5.7 La aproximación del campo autoconsistente.

El principio variacional afirma que la energía tiene un límite superior, es decir:

$$\frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = E_{\text{variacional}} \geq E_{\text{exacta}} \quad (2.68)$$

Donde $d\tau$ indica que la integración se debe hacer sobre todas las coordenadas espaciales y de espín.

Ahora el problema es reducido a encontrar un conjunto de espín-orbitales ortonormales que minimicen la energía:

$$\frac{\partial E_{var}}{\partial \Phi_i} = 0 \quad \text{donde} \quad \int \Phi_i^* \Phi_j d\tau = \delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{si } i \neq j \\ 1 & \text{si } i = j \end{cases} \quad (2.69)$$

Usando el método de multiplicadores de Lagrange, D.R. Hartree y V. Fock cada uno desarrolló una ecuación-operador en las cuales los eigenvectores son los “mejores” espín-orbitales moleculares posibles para una función de onda que es un determinante simple:

$$\hat{F}\Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (2.70)$$

Esta ecuación es conocida como la ecuación de Fock. El operador de Fock, \hat{F} , es un Hamiltoniano efectivo de un solo electrón para un orbital. Los eigenvalores ε_i , son denominados energías orbitales. En esta formulación, cada orbital siente la distribución promedio de todos los otros electrones. La ecuación de Fock puede ser expandida de la siguiente manera:

$$\hat{F}\Phi_i = \hat{T}\Phi_i + \hat{V}_{NE} + \hat{J}\Phi_i - \hat{K}\Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (2.71)$$

$$\hat{T} = -\frac{1}{2}\nabla^2 \quad (2.72)$$

$$\hat{V}_{NE} = \sum_A^{nucleos} \frac{-Z_A}{r_{iA}} \quad (2.73)$$

$$\hat{J}\Phi_i(1) = \left\{ \sum_j^{edos.ocupados} \int \Phi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_j(2) d\tau_2 \right\} \Phi_i(1) \quad (2.74)$$

$$\hat{K}\Phi_i(1) = \left\{ \sum_j^{\text{ed.ocupados}} \int \Phi_i(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_j(2) d\tau_2 \right\} \Phi_j(1) \quad (2.75)$$

La ecuación 2.72 representa el operador de energía cinética, la ecuación 2.73 es el operador de atracción núcleo-electrón, la ecuación 2.74 es el operador de Coulomb y la ecuación 2.75 es el operador de intercambio

Las sumatorias son sobre todos los espín-orbitales ocupados. Cabe resaltar que la auto interacción y el auto intercambio están incluidos y se cancelan unos con otros debido a que las dos integrales son equivalentes cuando $i=j$. Se ve claramente que las dos cantidades integrales en las que depende el operador de Fock, dependen de los orbitales en orden a ser evaluados. Esta característica única nos exige resolverlas de forma iterativa, usando un proceso conocido como la aproximación del campo auto consistente (SCF por sus siglas en inglés).⁶

2.5.8 La energía de correlación de los electrones.

La energía de correlación definida como en el párrafo anterior puede ser expresada de manera matemática de la siguiente manera:

$$E_{corr} = \langle \hat{H} \rangle(\text{exacto}) - \langle \hat{H} \rangle(\text{Hartree} - \text{Fock}) \quad (2.76)$$

Si tomamos esta definición de la energía de correlación debemos de recalcar que es una cantidad estrictamente matemática con el fin de

determinar la aceptabilidad de las funciones de onda sobre la misma función de Hartree-Fock en lo que corresponde a la energía total. Hay que recordar que las funciones de onda que nos dan como resultado buenas energías, no necesariamente reproducen de manera fiel algunas propiedades del átomo o molécula.

El error que nos resulta en la correlación haciendo uso del método de Hartree-Fock refleja el hecho de que la interacción coulombica entre los pares electrónicos no está contabilizada de manera adecuada. Este defecto es especialmente notable cuando se da el caso de los pares electrónicos con espines antiparalelos.

Si tomamos en cuenta el principio variacional, podemos darnos cuenta de que es evidente que en la ecuación 2.76 el resultado obtenido será negativo, debido a que la energía obtenida con el método de Hartree-Fock es siempre mayor a la energía exacta.

Haciendo uso del teorema del virial donde la aproximación de Hartree-Fock se cumple, podemos ver que los componentes cinéticos y potenciales de la energía de correlación deben de satisfacer

$$T_{corr} = -\frac{V_{corr}}{2} \quad (2.77)$$

Esto es debido a que $E_{corr} = T_{corr} + V_{corr} < 0$, por consecuencia $T_{corr} > 0$ y $V_{corr} < 0$. El signo positivo de T_{corr} nos dice que el método de Hartree-Fock siempre subestima la energía cinética de los electrones, en otras palabras,

usando una interpretación física más sencilla de este hecho podemos decir que los electrones describen movimientos mucho más complejos de los que el método de Hartree-Fock puede describir. Por otra parte, el signo positivo en el error del potencial de energía es una consecuencia principalmente de permitir que dos electrones con diferente espín ocupen la misma región espacial, lo que nos lleva a una energía de repulsión aún mayor a la que realmente es.¹⁸

2.5.9 Aproximación de Born-Oppenheimer.

La aproximación de Born-Oppenheimer es uno de los conceptos básicos en la descripción de los estados cuánticos de las moléculas, gracias a esta aproximación somos capaces de separar el movimiento del núcleo y el movimiento de los electrones.

Esta aproximación desprecia el movimiento de los núcleos atómicos cuando describen a los electrones presentes en la molécula. La base física para la aproximación de Born-Oppenheimer es el hecho de que la masa de los núcleos atómicos en la molécula es mucho más grande que la masa del electrón. Debido a esta diferencia, el movimiento del núcleo es lento en comparación con las velocidades promedio de los electrones. Además de este hecho, debido a sus cargas opuestas, los electrones y el núcleo son atraídos

por una fuerza atractiva que actúa sobre ambos, esta fuerza hace que ambas partículas sean aceleradas y, debido a que la aceleración es inversamente proporcional a la masa, la aceleración que sufren los electrones es mucho mayor que la que sufren los núcleos, la cual es muy pequeña. Consecuentemente con esto último, los electrones se mueven y responden a las fuerzas de forma muy rápida y los núcleos no.¹⁹

2.6 Teoría de Thomas-Fermi

De las primeras aproximaciones que tenemos para el estudio de sistemas a escalas nanométricas usando como pieza fundamental la densidad de electrones, es la teoría de Thomas-Fermi, quienes en la década de 1920 se dieron cuenta que se podrían emplear consideraciones basadas en la estadística para aproximar la distribución que tendrían los electrones en un átomo. En 1927 Thomas realizó un par de suposiciones de las cuales la fórmula para la densidad de electrones empleada en la teoría de Thomas-Fermi puede ser derivada, estas suposiciones fueron:

1. Los electrones están distribuidos de manera uniforme en un espacio fase de seis dimensiones para el movimiento de un electrón, la razón en este espacio fase es de 2 electrones por cada h^3 de volumen.

2. Existe un campo de potencial efectivo que es determinado por la carga nuclear y la distribución de electrones.

Para comenzar el estudio se dividirá el espacio en muchos cubos pequeños, cada lado con una longitud l y un volumen dado por $\Delta V=l^3$, en cada cubo tendremos un número establecido de electrones ΔN (que puede variar para cada una de las celdas o cubos), se asume que los electrones en cada una de las celdas se comportan como fermiones independientes a una temperatura de 0°K , siendo las celdas independientes una de las otras.

Sabemos de la mecánica cuántica que los niveles de energía para una partícula en un pozo de potencial de tres dimensiones son dados por la fórmula:

$$\varepsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8ml^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (2.78)$$

$$\varepsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8ml^2} R^2 \quad (2.79)$$

Donde $n_x, n_y, n_z=1, 2, 3, \dots$, si tenemos números cuánticos grandes, es decir, cantidades de R muy grandes, el número de niveles de energía distintos con energía menor a ε se puede aproximar empleando el volumen de un octante de una esfera de radio R en el espacio (n_x, n_y, n_z) . Siendo expresada esta aproximación como:

$$\Phi(\varepsilon) = \frac{1}{8} \left(\frac{4\pi R^3}{3} \right) = \frac{\pi}{6} \left(\frac{8ml^2 \varepsilon}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2.80)$$

Por lo tanto, sabemos que el número de niveles de energía existentes entre ε y $\varepsilon + \delta\varepsilon$ está dado por

$$g(\varepsilon)\Delta\varepsilon = \Phi(\varepsilon + \delta\varepsilon) - \Phi(\varepsilon) \quad (2.81)$$

$$g(\varepsilon)\Delta\varepsilon = \frac{\pi}{4} \left(\frac{8ml^2}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \delta\varepsilon + O((\delta\varepsilon)^2) \quad (2.82)$$

Donde la función $g(\varepsilon)$ es la densidad de estados con energía ε .

Si deseamos calcular la energía total de una celda que contiene ΔN electrones, necesitamos conocer la probabilidad de que el estado de energía ε este ocupado, a esto lo llamaremos $f(\varepsilon)$. Expresando $f(\varepsilon)$ como una distribución de Fermi-Dirac, tenemos

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon - \mu)}} \quad (2.83)$$

Esta distribución a una temperatura de 0° K se convierte en una función escalón de la forma

$$f(\varepsilon) = \begin{cases} 1, & \varepsilon < \varepsilon_F \\ 0, & \varepsilon > \varepsilon_F \end{cases} \text{ mientras } \beta \rightarrow \infty \quad (2.84)$$

En donde ε_F se le conoce como la *energía de Fermi*. Esta función escalón nos dice que aquellos estados que su energía sea menor que la energía de Fermi estarán ocupados, mientras que los que tengan energía mayor a la energía de Fermi se encontrarán desocupados. A su vez, la energía de Fermi ε_F es el límite cero de temperatura para el potencial químico.

Conociendo esto encontraremos ahora la energía total de los electrones en una celda sumando la contribución de los diferentes estados de energía

$$\Delta E = 2 \int \varepsilon f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$\Delta E = 4\pi \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} l^3 \int_0^{\varepsilon_f} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon \quad (2.85)$$

$$\Delta E = \frac{8\pi}{5} \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} l^3 \varepsilon_F^{5/2}$$

Donde el factor de 2 se introduce debido a que en cada nivel de energía se encuentra doblemente ocupado por un electrón con espín α y otro con espín β , siguiendo el principio de exclusión de Pauli. De la misma forma, sabemos que la energía de Fermi está asociada con el número de electrones ΔN presentes en la celda, esta relación se puede expresar como

$$\Delta N = 2 \int f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$\Delta N = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} l^3 \varepsilon_F^{5/2} \quad (2.86)$$

Si eliminamos ε_F de la ecuación para ΔE y ΔN , obtenemos:

$$\Delta E = \frac{3}{5} \Delta N \varepsilon_f$$

$$\Delta E = \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} l^3 \left(\frac{\Delta N}{l^3}\right)^{5/3} \quad (2.87)$$

Donde esta última ecuación es una relación entre la energía cinética total y la densidad electrónica, la densidad electrónica está definida para cada celda en el espacio como

$$\rho = \frac{\Delta N}{\Delta V} \quad (2.88)$$

Hay que destacar que como se dijo previamente, ΔN no es necesariamente igual para cada celda en el espacio, por lo tanto ρ puede variar de la misma forma. Ahora si añadimos la contribución de todas las celdas encontramos que el total de la energía cinética (en unidades atómicas) es:

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr, \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} = 2.871 \quad (2.89)$$

Donde el límite $\Delta V \rightarrow 0$ para $\rho = \Delta N / \Delta V = \rho(r)$ finita, ha sido considerada para poder emplear una integración en lugar de una sumatoria. Este es el famoso funcional de la energía cinética para la teoría de Thomas-Fermi para los electrones en los átomos.

En otras palabras, el logro de esta expresión es hacer una aproximación de la energía cinética de los electrones empleando la densidad $\rho(r)$. Despreciando los términos de correlación e intercambio y siendo empleadas solo consideraciones de energías electrostáticas clásicas de atracción entre electrón y núcleo y de repulsión entre electrón y electrón, es posible obtener una fórmula para la energía de un átomo en términos de la densidad de un solo electrón

$$E_{TF}[\rho(r)] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr - Z \int \frac{\rho(r)}{r} dr + \frac{1}{2} \iint \frac{p(r_1)p(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (2.90)$$

Este es el funcional de energía de la teoría de los átomos de Thomas-Fermi.¹⁴

2.7 Teoría del funcional de la densidad (DFT)

La teoría del funcional de la densidad (Density Functional Theory o DFT) actualmente es una de las aproximaciones en mecánica cuántica más populares y exitosas para el empleo de cálculo de propiedades a niveles nanométricos. Esta teoría debe su gran versatilidad en la generalización de sus conceptos fundamentales y la flexibilidad que se tiene al implementarlos a un sistema determinado.

Retomando temas de mecánica cuántica, sabemos que es posible conocer toda la información contenida en un sistema a través de la función de onda Ψ , mientras que los grados de libertad nucleares aparecen en forma de un potencial $V(r)$ el cual actúa sobre los electrones, de esta forma podemos ver la dependencia que tiene la función de onda Ψ sobre las coordenadas electrónicas.

Podemos escribir la ecuación de Schrödinger para un sistema de múltiples electrones de la forma

$$\left[\sum_i^N \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + v(r_i) \right) + \sum_{i < j} U(r_i, r_j) \right] \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (2.91)$$

Donde N representa el número total de electrones y $U(r_i, r_j)$ representa la interacción electrón-electrón. Si consideramos solamente una interacción de Coulomb tenemos

$$\hat{U} = \sum_{i < j} U(r_i, r_j) = \sum_{i < j} \frac{q^2}{|r_i - r_j|} \quad (2.92)$$

Este operador es el mismo sin importar el sistema de partículas que estemos analizando, interactuando por la interacción de Coulomb, de la misma forma el operador de energía cinética es invariante para los sistemas y se define como

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \quad (2.93)$$

El funcional de interacción coulombica entre núcleos y electrones es denotado como \hat{V} y se define de la siguiente manera

$$\hat{V} = \sum_i v(r_i) = \sum_i \frac{Q_k q}{|r_i - R_k|} \quad (2.94)$$

Donde Q representa la carga nuclear, esta se encuentra en términos de la carga elemental y el número atómico Z , por lo tanto $Q = Ze$; q representa la carga del electrón que es igual a $q = -e$. R es la posición nuclear. La sumatoria se realiza sobre todos los k núcleos presentes en el sistema.

Dentro de las observables que es posible calcular se encuentra la densidad, esta se define como:

$$\rho(r) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N \Psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (2.95)$$

Como ya hemos definido que la función de onda puede ser determinada por la densidad, esta se puede reescribir como $\Psi = \Psi[\rho](r_1, r_2, \dots, r_N)$, donde se nos indica que la función de onda es función de sus N variables espaciales, pero un funcional de $\rho(r)$.²⁰

2.7.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

En 1964, Pierre Hohenberg y Walter Kohn probaron que, para moléculas con un estado base no degenerado, la energía molecular del estado base, la función de onda y todas sus demás propiedades electrónicas, están determinadas unívocamente por la densidad de probabilidad electrónica del estado base denotado como $\rho_0(x, y, z)$, siendo esta una función de únicamente tres variables. A su vez, se dice que la energía electrónica del estado base E_0 es un funcional de ρ_0 y se denota como $E_0 = E_0[\rho_0]$. Hohenberg y Kohn postularon dos teoremas que representan los pilares del DFT, estos explican en esencia como todos los observables del sistema pueden obtenerse a través de la densidad electrónica y que la densidad del estado base minimiza la energía del sistema, negando la existencia de otra densidad de prueba que pueda obtener una energía más baja que la verdadera densidad del estado base.

El primer teorema de Hohenberg-Kohn nos dice que la función de onda del estado base no degenerado es un único funcional de la densidad del estado base, procederemos a demostrar esta primera afirmación empleando la función de onda electrónica para el estado base del sistema de N electrones, la cual denotaremos como Ψ_0 , misma que es una función propia del Hamiltoniano puramente electrónico, siendo este último expresado en unidades atómicas como

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(r_i) + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.96)$$

$$V(r_i) = \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (2.97)$$

Donde $V(r_i)$ es la energía potencial resultante de la interacción entre los electrones "i" y los núcleos, este término tiene su dependencia en las coordenadas x_i, y_i, z_i del electrón i y las coordenadas nucleares. Esto es debido a que la ecuación de Schrödinger electrónica se resuelve dejando las posiciones fijas de los núcleos (Aproximación Born-Oppenheimer), haciendo que de este modo las coordenadas nucleares no sean variables para la ecuación de Schrödinger electrónica. Con esto se simplifica $V(r_i)$ siendo únicamente función de x_i, y_i, z_i . En DFT, $V(r_i)$ se le denomina *potencial externo* que está actuando sobre el electrón i, ya que este potencial está siendo producido por las cargas externas al sistema de electrones.

Ahora que ya hemos especificado lo que es el potencial externo y el número de electrones, se determinan las funciones de onda electrónica y las energías permitidas de la molécula como soluciones de la ecuación de Schrödinger electrónica. Hohenberg y Kohn demostraron que, para sistemas con un estado base no degenerado, la densidad de probabilidad electrónica del estado base determina el potencial externo, exceptuando una constante aditiva arbitraria y además determina el número de electrones. Por lo tanto, la función de onda del estado base y la energía (y en consecuencia todas las funciones de onda y energías de los diferentes estados excitados) están determinadas por la densidad electrónica del estado base.

Para hacer la comprobación de que $\rho_0(r)$ determina el número de electrones, integramos la densidad de probabilidad ρ de encontrar un electrón para todo el espacio y usamos la normalización de Ψ para obtener

$$\int \rho_0(r) dr = n \quad (2.98)$$

Una de las formas para demostrar que $\rho_0(r)$ determina el potencial externo $V(r_i)$, supongamos que esto es falso y ahora hay dos potenciales externos V_a y V_b , los cuales difieren en más de una constante y no vienen dadas por la expresión anteriormente mostrada (ecuación 2.98), tomando la forma de cualquier potencial externo, y que cada uno de ellos da lugar a la misma densidad electrónica del estado base, ρ_0 . Ahora definimos que los Hamiltonianos de N electrones sean \hat{H}_a y \hat{H}_b que corresponden a V_a y V_b

respectivamente. Sean, además $\Psi_{0,a}$ y $\Psi_{0,b}$ las funciones de onda del estado base normalizadas y $E_{0,a}$ y $E_{0,b}$ las energías para esos Hamiltonianos. Estas dos funciones de ondas deben de ser funciones diferentes, ya que estas son funciones propias de Hamiltonianos que difiere en más de una constante aditiva.

Si el estado base es no degenerado, entonces solo existe una función normalizada, y esta es la función de onda del estado base exacta Ψ_0 , que da como resultado la energía del estado base exacta, E_0 , cuando se usa como función de prueba, y, de acuerdo con el teorema de variaciones, el uso de cualquier función normalizada que se comporte bien y que difiera de Ψ_0 provocará que la integral variacional sea mayor que E_0 , esto es lo que nos dice el segundo teorema de Hohenberg-Kohn, mismo que analizaremos más adelante.

Podemos representar lo anterior como $\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle > E_0 \Leftrightarrow \phi \neq \psi_0$ y el estado base no es degenerado. Entonces, si usamos $\Psi_{0,b}$ como función de prueba para el Hamiltoniano \hat{H}_a , empleando la expresión anterior tenemos que

$$\begin{aligned} E_{0,a} < \langle \Psi_{0,b} | \hat{H}_a | \Psi_{0,b} \rangle &= \langle \Psi_{0,b} | \hat{H}_a + \hat{H}_b - \hat{H}_b | \Psi_{0,b} \rangle \\ &= \langle \Psi_{0,b} | \hat{H}_a - \hat{H}_b | \Psi_{0,b} \rangle + \langle \Psi_{0,b} | \hat{H}_b | \Psi_{0,b} \rangle \end{aligned} \quad (2.99)$$

Como los Hamiltonianos \hat{H}_a y \hat{H}_b difieren en sus potenciales externos de forma que $\hat{H}_a - \hat{H}_b = \sum_{i=1}^N [V_a(r_i) - V_b(r_i)]$, entonces

$$E_{0,a} < \langle \Psi_{0,b} | \sum_{i=0}^N [V_a(r_i) - V_b(r_i)] | \Psi_{0,b} \rangle + E_{0,b} \quad (2.100)$$

Las cantidades de los potenciales externos son operadores de un solo electrón, entonces usando la ecuación definida como

$$\int \Psi^* \sum_{i=1}^N V(r_i) \Psi d\tau = \int \rho(r) V(r) dr \quad (2.101)$$

Obtenemos

$$E_{0,a} < \int \rho_{0,b}(r) [V_a(r_i) - V_b(r_i)] dr + E_{0,b} \quad (2.102)$$

En donde la integración es efectuada sobre $\Psi_{0,b}$, por lo tanto, el resultado obtenido es la densidad electrónica $\rho_{0,b}$ que corresponde a la función de onda sobre la cual se hizo la integración.

De forma análoga, si hacemos este mismo razonamiento, ahora tomando $\Psi_{0,a}$ como una función de prueba para el Hamiltoniano \hat{H}_b , podemos llegar a una expresión similar en donde las a serán cambiadas por b

$$E_{0,b} < \int \rho_{0,a}(r) [V_b(r_i) - V_a(r_i)] dr + E_{0,a} \quad (2.103)$$

Entonces, regresando a nuestra hipótesis original, las dos funciones de onda diferentes dan paso a la misma densidad electrónica, esto es $\rho_{0,a} = \rho_{0,b}$. Si efectuamos esta relación en la primer o segunda desigualdad y sumamos las desigualdades, las integrales se cancelan y obtenemos

$$E_{0,a} + E_{0,b} < E_{0,b} + E_{0,a} \quad (2.104)$$

Siendo este resultado evidentemente falso, de forma que nuestra hipótesis inicial de que dos potenciales externos diferentes pueden producir la misma densidad electrónica del estado base debe ser en consecuencia falsa. Por consecuencia, la densidad electrónica del estado base ρ_0 determina el potencial externo (salvo una constante aditiva) y también determina el número de electrones. Se sigue de igual forma que, ρ_0 determina el Hamiltoniano electrónico molecular y, además determina la función de onda del estado base, la energía y otras propiedades.

La energía del estado base E_0 es un funcional de la función de densidad $\rho_0(r)$, mismo que denotamos como $E_0 = E_V[\rho_0]$, donde el subíndice V hace un énfasis de la dependencia de E_0 sobre el potencial externo $V(r)$, mismo que difiere para los distintos sistemas.

El Hamiltoniano puramente electrónico es la suma de los términos de energía cinética electrónica, atracciones entre electrón-núcleo y las repulsiones entre los electrones. Tomando el promedio para el estado base, tenemos que $E = \bar{T} + \bar{V}_{Ne} + \bar{V}_{ee}$, donde se usa la raya superior para indicar que usamos valores promedio. Cada uno de estos valores promedios es una propiedad molecular determinada por la función de onda electrónica del estado base, misma que a su vez viene determinada por $\rho_0(r)$. En conclusión, cada uno de estos valores promedios obtenidos es un funcional también de $\rho_0(r)$:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{Ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (2.105)$$

Definiendo

$$\bar{V}_{Ne} = \sum_{i=1}^N V(r_i) \quad (2.106)$$

Donde el potencial externo se define en unidades atómicas como

$$V(r_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (2.107)$$

En donde de forma similar a lo hecho anteriormente se sigue que

$$\bar{V}_{Ne} = \langle \Psi_0 | \sum_{i=1}^N V(r_i) | \Psi_0 \rangle = \int \rho_0(r) V(r) dr \quad (2.108)$$

De esta forma \bar{V}_{Ne} es conocida, pero $\bar{T}[\rho_0]$ y $\bar{V}_{Ne}[\rho_0]$ son desconocidos, entonces podemos reescribir la ecuación para $E_v[\rho_0]$ como

$$\begin{aligned} E_0 = E_v[\rho_0] &= \int \rho_0(r) V(r) dr + \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \\ &= \int \rho_0(r) V(r) dr + F[\rho_0] \end{aligned} \quad (2.109)$$

Donde

$$F[\rho_0] \equiv \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (2.110)$$

Y este es independiente del potencial externo. La ecuación anterior no nos proporciona una vía práctica para calcular E_0 a partir de la densidad del estado base, debido a que el funcional $F[\rho_0]$ es desconocido.¹²

2.7.2 Teorema variacional de Hohenberg-Kohn

Para transformar la expresión anterior en una herramienta práctica que nos permita el cálculo correcto de la energía, necesitamos de un segundo teorema demostrado también por Hohenberg y Kohn y a su vez, una aproximación desarrollada por Kohn y Sham. Hohenberg y Kohn demostraron que para toda función de densidad de prueba $\rho'(r)$ que satisface la expresión $\int \rho'(r) = n$ y $\rho'(r) \geq 0$ para todo r , entonces se cumple la siguiente expresión $E_0 = E_V[\rho_0]$, recordando que ρ_0 es la verdadera densidad electrónica del estado base; se sigue que la verdadera densidad electrónica del estado base minimiza el funcional de energía $E_V[\rho']$, esto nos lleva a que la verdadera función de onda normalizada del estado base minimiza la integral variacional. Para demostrar el teorema variacional de Hohenberg-Kohn podemos definir a ρ' que satisface las dos condiciones planteadas en el párrafo anterior, esto es que al integrarla nos de igual a n y que sea positiva. Debido al primer teorema de Hohenberg-Kohn esta densidad ρ' determina entonces al potencial externo V' , que a su vez determina a la función de onda Ψ' . Esto último es cierto si el potencial V' da lugar a una función de onda antisimétrica que corresponde a ρ' , si esto se cumple se dice que es v -representable, no todas las ρ' son v -representables. A pesar de esta dificultad, Levy reformuló los teoremas de Hohenberg y Kohn de forma que esta condición de v -

representabilidad es eliminada. Entonces si usamos la función de onda de prueba Ψ' como una función de prueba variacional para la molécula con Hamiltoniano \hat{H} , el teorema de variaciones nos da como resultado

$$\langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \bar{T} + \bar{V}_{ee} + \sum_{i=1}^N V(r_i) | \Psi' \rangle \geq E_0 = E_V[\rho_0] \quad (2.111)$$

Recordando el hecho de que las energías medias potencial y cinética son funcionales únicamente de la densidad electrónica, y usando la expresión anteriormente usada (ecuación 2.108) tenemos

$$\bar{T}[\rho'] + \bar{V}_{ee}[\rho'] + \int \rho'(r)V(r)dr \geq E_V[\rho_0] \quad (2.112)$$

Los funcionales de energía cinética y potencial son los mismos que habíamos obtenido anteriormente, el único cambio es la densidad de prueba ρ' , el cual es diferente a la densidad del verdadero estado base, lo que nos conduce directamente al segundo teorema de Hohenberg-Kohn, el cual nos dice que ninguna otra densidad de prueba diferente a la densidad del verdadero estado base nos dará una energía menor, esto es $E_V[\rho'] \geq E_V[\rho_0]$. Como se mencionó previamente, en la publicación original Hohenberg y Kohn demostraron estos teoremas solamente para estados base no degenerados, posterior a ellos, Levy demostró los teoremas para estados base degenerados.²⁰

2.7.3 El método de Kohn-Sham

Según el teorema de Hohenberg-Kohn, si uno conoce la densidad electrónica del estado base $\rho_0(r)$, es posible calcular todas las propiedades del estado base sin la necesidad de hacer el cálculo de la función de onda molecular. En el teorema de Hohenberg-Kohn no se muestra como calcular E_0 conociendo ρ_0 , tampoco se menciona cómo es que esta densidad del estado base ρ_0 se obtiene sin el cálculo anterior de la función de onda. Esto último vino a ser desarrollado tan solo un año después de la propuesta de estos teoremas por el mismo W. Kohn y L.J. Sham, quienes idearon un método muy práctico del cual es posible obtener la densidad del estado base ρ_0 y posteriormente calcular la E_0 partiendo de ρ_0 . En teoría el método que desarrollaron Kohn y Sham es capaz de obtener resultados exactos, sin embargo, el propio método contiene un funcional que es desconocido y solo se puede conocer mediante aproximaciones, por lo tanto, este método solo es capaz de dar lugar a resultados aproximados.

Para la formulación de su modelo, Kohn y Sham consideran un sistema de referencia ficticio, el cual es comúnmente llamado como *sistema no interactuante*, este sistema ficticio está compuesto por n electrones no interactuantes que experimentan la misma función de energía potencial $V_s(r_i)$, el subíndice s denota al sistema ficticio no interactuante, esta energía

potencial $V_s(r_i)$ se define de tal manera que la densidad de probabilidad electrónica del estado base $\rho_s(r_i)$ del sistema no interactuante es igual a la densidad electrónica del estado base exacta $\rho_0(r_i)$ de la molécula la cuál estamos calculando. Al no interactuar los electrones en este sistema ficticio, la expresión del Hamiltoniano queda como sigue

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_s(r_i) \right] \equiv \sum_{i=1}^N \hat{h}_i^{KS} \quad (2.113)$$

En esta expresión del Hamiltoniano se hace cero el término de interacción electrón-electrón debido a que estamos considerando un sistema en el cual los electrones no sienten estas fuerzas de interacción $\sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}$ y \hat{h}_i^{KS} es definido como el Hamiltoniano de un solo electrón de Kohn-Sham. Como el sistema de referencia s está conformado por partículas no interactuantes, el Principio de Pauli muestra que la función de onda del estado fundamental, $\Psi_{0,s}$, del sistema de referencia es un producto antisimetrizado de los espín-orbital de Kohn-Sham de más baja energía, el cual hemos tratado anteriormente como un determinante de Slater, u_i^{KS} , del sistema de referencia, donde la parte espacial la denotamos como $\Psi_i^{KS}(r_i)$ de cada espín-orbital es una función propia del operador de un solo electrón \hat{h}_i^{KS}

$$\begin{aligned} \Psi_{0,s} &= |u_1 u_2 \dots u_n|, \quad u_i = \Psi_i^{KS}(r_i) \sigma_i \\ \hat{h}_i^{KS} \Psi_i^{KS} &= \varepsilon_i^{KS} \Psi_i^{KS} \end{aligned} \quad (2.114)$$

Donde σ_i es la función espín que habíamos definido previamente como α y β y ε_i^{KS} son las energías orbitales de Kohn-Sham.

En esta nueva reformulación, Kohn-Sham reescribieron la ecuación planteada por Hohenberg-Kohn (ecuación 2.109) planteando primeramente $\Delta\bar{T}$ como

$$\Delta\bar{T} \equiv \bar{T}[\rho] - \bar{T}_s[\rho] \quad (2.115)$$

Ahora denotaremos ρ_0 simplemente como ρ omitiendo el subíndice cero. $\Delta\bar{T}$ que definiremos como la diferencia en la energía cinética electrónica media del estado base entre la molécula y el sistema de referencia de electrones no interactuantes con la misma densidad electrónica. Además, definimos

$$\Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \equiv \bar{V}_{ee}[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (2.116)$$

En esta expresión r_{12} es la distancia que existe entre las coordenadas, mientras que $\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$ es la expresión clásica (escrita en unidades atómicas) de la energía de repulsión electrostática entre los electrones, estando estos electrones dispersos en una distribución continua de carga con densidad electrónica ρ . La carga dQ_1 contenida en un pequeño elemento de volumen dr_1 , su distribución es $dQ_1 = -e\rho(r_1)dr_1$ y la energía potencial de repulsión entre dQ_1 y la carga en el elemento de volumen dr_2 que se encuentra localizada en r_2 es $e^2 r_{12}^{-1} \rho(r_1)\rho(r_2)dr_1 dr_2$. La integración realizada sobre dr_2 da la energía de repulsión entre dQ_1 y la distribución de carga; mientras que la integración sobre dr_1 y la multiplicación por 1/2 nos da como resultado la

energía de repulsión total, el factor 1/2 es necesario para evitar tomar en cuenta cada repulsión dos veces, es decir, al considerar la repulsión entre dQ_1 y dQ_2 y luego volverla a considerar como la repulsión entre dQ_2 y dQ_1 .

Entonces retomando las definiciones anteriores, la ecuación 2.109 se convierte en

$$E_v[\rho] = \int \rho(r)V(r)dr + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (2.117)$$

Los funcionales $\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho]$ son desconocidos en el planteamiento de Kohn-Sham, la suma de estos dos funcionales son definidos como el *funcional de energía de correlación intercambio*, $E_{xc}[\rho]$ como

$$E_{xc}[\rho] \equiv \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (2.118)$$

Reescribiéndose la ecuación de energía

$$E_v[\rho] = \int \rho(r)V(r)dr + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad (2.119)$$

El fin de definir las expresiones que nos llevan a esta formulación es expresar $E_v[\rho]$ en términos de tres cantidades que son fáciles de evaluar a partir de la densidad electrónica del estado base y que llevan incluidas las principales contribuciones de energía del mismo estado base, más una cuarta cantidad E_{xc} , siendo un término complicado de evaluar con precisión, y su contribución es pequeña.

Debemos hacer un paso antes a evaluar los términos para la expresión de energía resultante con las consideraciones de Kohn-Sham, primero es necesario obtener la densidad electrónica del estado base. Recordando que este sistema ficticio que estamos tratando con electrones no interactuantes se define por tener la misma densidad electrónica que la que se encuentra presente en el estado base de la molécula, ósea $\rho_s = \rho_0$.

La densidad de probabilidad electrónica de un sistema de n-partículas cuya función de onda representada como un determinante de Slater con espín-orbital definidos como $u_i = \Psi_i^{KS}(r_i)\sigma_i$, está dado por $\sum_{i=1}^n |\Psi_i^{KS}|^2$, entonces

$$\rho_s = \rho = \sum_{i=1}^n |\Psi_i^{KS}|^2 \quad (2.120)$$

Usando la ecuación 2.107 podemos reescribir la ecuación 2.101 como

$$\int \rho(r)V(r)dr = - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(r_1)}{r_{i\alpha}} dr_1 \quad (2.121)$$

La cual se puede evaluar de manera muy sencilla si conocemos la densidad $\rho(r)$.

El termino \bar{T}_s es la energía cinética del sistema ficticio de electrones no interactuantes con su respectiva función de onda Ψ_s , igual a un determinante de Slater de espín orbital ortonormales de Kohn-Sham. Definimos $\bar{T}_s[\rho] = -\frac{1}{2}\langle \Psi_s | \sum_i \nabla_i^2 | \Psi_s \rangle$. Según las reglas de Slater-Condon, haciendo un cambio de

orbitales atómicos a orbitales moleculares nos da $\bar{T}_s[\rho] = -\frac{1}{2}\sum_i \langle \Psi_i^{KS} | \nabla_i^2 | \Psi_i^{KS} \rangle$, entonces la ecuación 2.119 se convierte con estas dos nuevas definiciones en

$$E_0 = -\sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(r_1)}{r_{i\alpha}} dr_1 - \frac{1}{2} \sum_i \langle \Psi_i^{KS} | \nabla_i^2 | \Psi_i^{KS} \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad (2.122)$$

Entonces, con esta nueva expresión podemos obtener E_0 a partir de ρ si es posible obtener los orbitales de Kohn-Sham Ψ_i^{KS} y, si conocemos el funcional E_{xc} .

Los orbitales de Kohn-Sham se obtienen de la siguiente manera. Se emplea el teorema variacional previamente presentado y demostrado de Hohenberg y Kohn, el cual nos dice cómo es posible obtener la energía del estado base haciendo variaciones sobre ρ (mismo que está sujeto a la restricción $\int \rho dr = n$) de forma que el funcional de energía $E_v[\rho]$ sea minimizado. Usando esta forma de minimizar $E_v[\rho]$ podemos de forma equivalente variar los orbitales de Kohn-Sham Ψ_i^{KS} , en lugar de variar ρ la cual es determinada mediante la ecuación $\rho = \sum_{i=1}^n |\Psi_i^{KS}|^2$, si empleamos esto último los orbitales de Kohn-Sham deben de ser ortonormales, debido a que empleamos esta suposición al hacer el cálculo de \bar{T}_s . Los orbitales de Kohn-Sham que minimizan (ecuación 2.122) para la energía molecular del estado base satisfacen

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{xc}(1) \right] \Psi_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \Psi_i^{KS}(1) \quad (2.123)$$

Donde la función $V_{xc}(1)$ está definido por la ecuación 2.125. De la ecuación 2.114 y la ecuación 2.113, podemos reescribirlas en formas alternas como

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 + V_s(1) \right] \Psi_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \Psi_i^{KS}(1) \quad (2.124)$$

$$\hat{h}_i^{KS} \Psi_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \Psi_i^{KS}(1)$$

Recordando que $\hat{h}_i^{KS} \equiv -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_s(r_i)$.

El potencial de correlación intercambio, V_{xc} , se obtiene como la derivada del funcional de la energía de correlación intercambio, E_{xc} definida como

$$V_{xc}(1) \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.125)$$

Para obtener una derivada del funcional que es usada por la mayor parte de funcionales que intervienen en DFT definimos un funcional como

$$F[p] = \int_e^f \int_c^d \int_a^b g(x, y, z, \rho, \rho_x, \rho_y, \rho_z) dx dy dz \quad (2.126)$$

Donde ρ es una función que depende de x, y, z y desaparece en los limites de la integral, además, $\rho_s \equiv \left(\frac{\delta \rho}{\delta x} \right)_{y,z}$, por lo tanto, la derivada del funcional está

dada por

$$\frac{\delta F}{\delta \rho} = \frac{\delta g}{\delta \rho} - \left(\frac{\partial}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial g}{\partial \rho_x} \right) - \left(\frac{\partial}{\partial y} \right) \left(\frac{\partial g}{\partial \rho_y} \right) - \left(\frac{\partial}{\partial z} \right) \left(\frac{\partial g}{\partial \rho_z} \right) \quad (2.127)$$

Si conocemos E_{xc} su derivada funcional es fácilmente conocida desde la ecuación 2.126 y la ecuación 2.127, así de esta forma podemos conocer V_{xc} . El funcional $E_{xc}[\rho]$ que podemos encontrar en la ecuación 2.122 es simplemente un número. La derivada del funcional $E_{xc}[\rho]$ es una función que depende de ρ , y debido a que la propia ρ es una función de r , entonces podemos decir que V_{xc} es también una función de r , ósea de las coordenadas x,y,z , por lo cual en algunos autores se puede encontrar la notación como $V_{xc}[\rho]$.

El operador de Kohn-Sham de un electrón $\hat{h}_i^{KS}(1)$ en la ecuación 2.114 es el mismo operador de Fock que se usa en las ecuaciones de Hartree-Fock.

Los orbitales de Kohn-Sham Ψ_i^{KS} son orbitales utilizados para el sistema de referencia ficticio de electrones no interactuantes, con esto se debe de aclarar que, en una forma estricta, estos orbitales no tienen otro significado físico más que permitirnos calcular la ρ del estado base exacto. La función de onda molecular del funcional de la densidad no es representada por un determinante de Slater de espín orbital, realmente no existe tal función de onda molecular para el funcional de la densidad. A pesar de esto, en la práctica, uno obtiene que los orbitales ocupados de Kohn-Sham son muy parecidos a los orbitales moleculares calculados mediante el método de Hartree-Fock y los orbitales de Kohn-Sham pueden ser utilizados en las comparaciones cualitativas de los orbitales moleculares de sus respectivas propiedades moleculares y reactividades. Cabe mencionar, que de nuevo hablando de una

forma estricta, los orbitales de Hartree-Fock tampoco tienen una realidad física, ya que estos fueron calculados desde un modelo ficticio en los que cada electrón solamente siente una especie de campo medio generado por los otros electrones presentes.

Si hacemos uso de la teoría de Hartree-Fock para una molécula de capa cerrada, cada energía de un orbital determinado que se encuentre ocupado, esta nos da una buena aproximación al negativo de la energía que es necesaria para arrancar un electrón de dicho orbital, esto se conoce como el teorema de Koopmans. Por otra parte, esto no es cierto para las energías orbitales obtenidas mediante el método de Kohn-Sham. La única excepción es la energía del orbital de Kohn-Sham ϵ_i^{KS} para el orbital de Kohn-Sham más alto ocupado, el cual es igual a menos la energía de ionización molecular.

Para estudiar que tan preciso es un funcional aproximado $E_{xc}[\rho]$, se comparan las propiedades moleculares obtenidas con este y un experimento, a falta de un procedimiento sistemático para mejorar los funcionales $E_{xc}[\rho]$, y por consecuencia las propiedades moleculares calculadas provoca un serio inconveniente para el mejoramiento del método del funcional de la densidad. Para el correcto empleo de la teoría del funcional de la densidad tendríamos que hacer el cálculo basado solamente en la densidad electrónica, la cual es una función de tres variables, y no con los orbitales como lo hemos planteado, y buscar directamente la densidad que hace que $E_v[\rho]$ sea mínima. Sin

embargo, debido a que $E_{xc}[\rho]$ es desconocido, en su lugar se usa el método de Kohn-Sham, el cual calcula un orbital para cada electrón.

La energía de correlación-intercambio E_{xc} en la ecuación 2.118 contiene las componentes de energía cinética de correlación, que es la diferencia en \bar{T} para la molécula real y el sistema de referencia empleado de electrones no interactuantes, la energía de intercambio, la cual está asociada con el requerimiento de antisimetría, la energía de correlación coulombiana, que se asocia con las repulsiones electrón-electrón, además de una corrección de auto interacción (Self Interaction Correlation por sus siglas en inglés), la cual deriva del hecho de que la expresión para la repulsión electrostática de la nube de carga clásica $\frac{1}{2} \int \int \rho(r_1)\rho(r_2)r_{12}^{-1}dr_1dr_2$ permite erróneamente que la porción de ρ en dr_1 , que proviene de la parte difusa de un electrón particular, interactúa con las contribuciones del mismo electrón a ρ a través del espacio. En la realidad, un electrón no es capaz de interactuar consigo mismo, si empleamos esta última expresión para una molécula de un solo electrón, no debe de existir la repulsión interelectrónica, sin embargo, nos da erróneamente la repulsión existente entre electrones. La energía cinética \bar{T}_s del sistema de referencia vuelve a estar muy próxima a la \bar{T} de la molécula real, y $\Delta\bar{T}/\bar{T}$ es pequeña, a pesar de esto, la contribución de $\Delta\bar{T}$ a E_{xc} en la ecuación 2.118 no es despreciable.²⁰

2.8. Teoría de orbitales moleculares

En la sección de la teoría de Hartree-Fock hemos introducido muy brevemente la teoría de Orbitales Moleculares para poder explicar el formalismo de los determinantes tipo Slater, sin embargo, vale la pena retomar este tema y ampliarlo en una forma más general.

Al resolver la ecuación de Schrödinger para el átomo de Hidrógeno nos podemos dar cuenta que la solución a esta puede ser separada en su parte radial y su parte angular de la forma.

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi) \quad (2.128)$$

$$\left\{ \frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R(r) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} [V(r) - E] \right\} \\ + \left[\frac{1}{Y(\theta, \phi) \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) Y(\theta, \phi) \right. \\ \left. + \frac{1}{Y(\theta, \phi) \sin^2 \theta} Y(\theta, \phi) \right] = 0 \quad (2.129)$$

Esta expresión la obtenemos al usar el operador laplaciano en coordenadas esféricas y trabajando un poco la ecuación de Schrödinger algebraicamente, al tener expresada la ecuación de Schrödinger en su componente radial y angular, sin contar la solución trivial, la única forma válida para que la suma de ambas componentes sea igual a cero es si cada una de estas igual a una constante, esta constante elegida es conocida como la constante de separación, conocemos que esta constante a la cual deben ser igualadas cada

componente es precisamente $l(l + 1)$, la cual no es una constante cualquiera esta se define como el momento angular, siendo este uno de los cuatro números cuánticos. Entonces si igualamos la componente radial a esta constante, obtendremos la ecuación radial ecuación 2.129, mientras que, si igualamos la componente angular a esta misma constante, pero con signo negativo, obtendríamos la ecuación angular ecuación 2.130, esto es obvio porque la suma de ambas constantes debe ser igual a cero, esto es:

$$\frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R(r) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} [V(r) - E] = l(l + 1) \quad (2.129)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{Y(\theta, \phi) \text{sen} \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\text{sen} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) Y(\theta, \phi) + \frac{1}{Y(\theta, \phi) \text{sen}^2 \theta} Y(\theta, \phi) \\ = -l(l + 1) \end{aligned} \quad (2.130)$$

Comenzando con el análisis de la ecuación angular, podemos observar que la solución a esta ecuación es precisamente una función de armónicos esféricos, nos podemos dar cuenta que es posible hacer una separación del ángulo azimutal y el ángulo polar, esto es:

$$Y(\theta, \phi) = f(\theta)g(\phi) \quad (2.131)$$

Si hacemos esta sustitución en la ecuación angular y hacemos un par de operaciones algebraicas podemos obtener la forma:

$$\frac{\text{sen} \theta}{f(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\text{sen} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) f(\theta) + l(l + 1) \text{sen}^2 \theta + \frac{1}{g(\phi)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} g(\phi) = 0 \quad (2.132)$$

Nuevamente hemos separado la expresión ahora en términos del ángulo polar y el ángulo azimutal, para que esta expresión sea cumplida de nuevo

despreciando el caso trivial, sabemos que la suma es igual a cero si cada uno de los términos es igual a la misma constante con signo contrario, aquí vamos a definir a esta constante de separación como m^2 , por lo tanto, las expresiones nos quedarían como

$$\frac{\sin\theta}{f(\theta)} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) f(\theta) + l(l+1)\sin^2\theta = m^2 \quad (2.133)$$

$$\frac{1}{g(\phi)} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} g(\phi) = -m^2 \quad (2.134)$$

De esta forma se ha introducido un nuevo número cuántico, siendo conocido como el momento magnético. Cabe mencionar que la ecuación angular está asociada a los polinomios de Legendre, la cual se reduce a una ecuación de Legendre cuando $m = 0$. En resumen, de la ecuación angular hemos podido definir dos de los números cuánticos principales, el momento magnético m y el momento angular l .

Por otro lado, al hacer el análisis de la ecuación radial, haciendo uso de la masa reducida y el potencial de Coulomb, dando como resultado después de un reorganizar un poco la ecuación 2.130

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R(r) + \left[\frac{2\mu r^2 e^2}{\hbar^2 r} + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} E - l(l+1) \right] R(r) = 0 \quad (2.135)$$

Para encontrar la solución a esta ecuación debemos darle una forma para relacionarla con los polinomios de Laguerre, de los cuales nos dará, para este caso, los niveles del átomo de Hidrógeno como los índices asociados a los

polinomios de Laguerre. Al solucionar la ecuación radial encontramos que esta puede ser expresada como

$$\frac{d^2y(x)}{dx^2} + \left[-\frac{1}{4} + \frac{2\mu e^2}{\hbar^2 \epsilon x} - \frac{l(l+1)}{x^2} \right] y(x) = 0 \quad (2.136)$$

Donde

$$(l+1) = \frac{k^2 - 1}{4} \quad (2.137)$$

$$\frac{2\mu e^2}{\hbar^2 \epsilon x} = \frac{2j + k + 1}{2}$$

Es fácilmente demostrable que la primer identidad nos da como resultado $k = 2l + 1$, siendo la ecuación 2.137 la ecuación que nos da las eigenenergías del átomo de Hidrógeno, podemos expresarla sabiendo el valor de k , como

$$\frac{2j + k + 1}{2} = \frac{2j + (2l + 1) + 1}{2} = j + l + 1 \quad (2.138)$$

De esta identidad, sabemos por los polinomios de Laguerre que los índices j y k son no negativos, entonces la suma $j + l + 1$ puede tomar cualquier valor de 1 o mayor, a esta suma la vamos a denotar por n y la nombraremos el número cuántico principal, siendo este el tercer número cuántico que obtenemos del análisis de la solución radial y angular para la solución del átomo de Hidrógeno.

$$n = j + l + 1 \quad (2.139)$$

Usando el número cuántico principal sabemos que las eigenenergías para el átomo de hidrógeno son

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2 n^2} = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2} \quad (2.140)$$

Siendo la energía del estado base $E_0 = -13.6 \text{ eV}$ cuando $n=1$.

Si seguimos tratando la solución a la ecuación radial encontrada anteriormente, usando asociaciones con funciones de Laguerre podemos darle la forma esperada a la función radial, expresada en términos de los números cuánticos n y l como

$$R_{n,l}(r) = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} e^{-r/na_0} \left(\frac{2}{na_0}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right) \quad (2.141)$$

Esta ecuación es la función radial normalizada, de esta función nace la idea de orbitales atómicos, los cuales explicaremos a continuación. Un orbital atómico es aquel que se localiza en un solo átomo, cuando dos o más orbitales atómicos se sobreponen para generar un enlace es posible cambiar nuestra perspectiva para incluir todos los átomos enlazados y sus orbitales superpuestos.

A partir del conocimiento de estas ecuaciones y de los números cuánticos que de ella se desprenden, especialmente del número cuántico principal y el momento angular nos va a definir el nivel que tomarán los electrones, usualmente estos niveles se definen como s, p, d, f los cuales corresponden a los primeros 4 valores que toma el momento angular, además podemos definir según el caso del pozo de potencial, en el cual veíamos de una forma simplificada como dependiendo del nivel energético la densidad de estados

cambia, es posible graficar los diferentes orbitales a una representación en un sistema coordenado cartesiano.

Como ahora participa en esta interacción más de un átomo nos referiremos a estos orbitales como orbitales moleculares, estos orbitales moleculares son iguales en cantidad al número total de orbitales atómicos combinados. El primer enlace covalente entre dos átomos siempre es un enlace tipo sigma, analicemos el caso más simple que se pueda presentar, este es donde dos átomos de Hidrógeno se unen mediante un enlace.

Cada átomo de Hidrógeno proporciona un electrón de su orbital 1s a la densidad compartida de electrones, así adquiere dos electrones en su capa de valencia. Esta densidad compartida de electrones se encuentra directamente entre los átomos enlazados, a lo largo del eje de enlace. La interacción mediante esta densidad electrónica produce una configuración más estable para los átomos que cuando estos se encuentran separados y su energía potencial es disminuida por una cantidad definida como energía de enlace, sabemos que, a menor energía potencial, más estable es la molécula). Usando una notación matemática sencilla podemos indicar que al añadir estos dos orbitales atómicos 1s producen de manera conjunta un orbital molecular sigma, que se puede representar como $\sigma = (1s_a + 1s_b)$, debido a que los electrones que se encuentran en este orbital son más estables que los que se encontrarían en los átomos individuales, nos vamos a referir a este orbital

molecular como un orbital de enlace. Un segundo orbital molecular es creado, el cual definiremos simplemente como la resta de los orbitales atómicos 1s de la forma $\sigma^* = (1s_a - 1s_b)$, este orbital es llamado sigma estrella y es menos estable que los dos átomos separados, debido a esta mayor inestabilidad es llamado un orbital molecular de antienlace. Esta suma y resta de orbitales atómicos es referida como una combinación lineal de orbitales atómicos.

Tenemos ahora dos orbitales moleculares creados desde los dos orbitales atómicos, estos a su vez cuentan con dos electrones que pueden llenar dichos orbitales, así que el orbital molecular de menor energía σ será llenado primero y el orbital de molecular de mayor energía σ^* quedará vacío como es de esperarse por el principio de Aufbau. Cabe mencionar llegados a este punto que de todos los posibles orbitales moleculares en una estructura, hay dos de especial relevancia que reciben su nombre propio. Uno es el orbital molecular ocupado más alto (HOMO por sus siglas en inglés), recibe este nombre debido a que es el orbital más alto en energía que tiene electrones; y el otro es el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO por sus siglas en inglés), el cual debe su nombre a ser el orbital más bajo en energía el cual no contiene electrones.

El orden de enlace es un cálculo simple, basado en el número de electrones enlaces contra el número de electrones de anti-enlaces, al fórmula que define esto viene dada por:

Orden de enlace

$$= \frac{(\text{Electrones en enlace}) - (\text{Electrones en antienlace})}{2} \quad (2.142)$$

= número de enlaces

Para ilustrar esto usemos la siguiente representación de como quedaría los orbitales σ y σ^* para la molécula de hidrógeno.

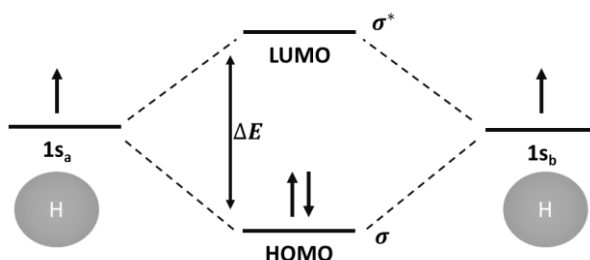


Figura 2.7 Representación gráfica de cómo se llenan los orbitales σ y σ^* en una molécula de Hidrógeno. ΔE representa la energía de enlace.

El orden de enlace para molécula de Hidrógeno puede ser expresada como

$$\text{Orden de enlace} = \frac{2 - 0}{2} = 1 \text{ enlace} \quad (2.143)$$

Para ilustrar este concepto de orden de enlace y los orbitales moleculares de enlace y anti-enlace vamos a analizar qué sucedería si dos átomos de Helio forman un enlace sobreponiendo sus orbitales 1s. Para este caso habrá 4 electrones para llenar los orbitales moleculares, lo cual forzará a que los orbitales moleculares de anti-enlace σ^* también sean ocupados. Lo que ganamos con los orbitales moleculares de enlace lo perdemos con los de

antienlace, no hay ninguna preferencia para los átomos de Helio de estar juntos en una molécula, por lo tanto, permanecen como átomos aislados.

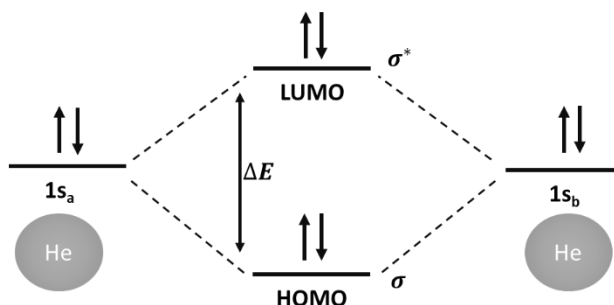


Figura 2.8 Representación gráfica de cómo se llenan los orbitales σ y σ^* en una molécula ficticia de Helio. ΔE representa la energía de enlace.

El orden de enlace para molécula de Helio puede ser expresada como

$$\text{Orden de enlace} = \frac{2 - 2}{2} = 0 \text{ enlaces} \quad (2.144)$$

Por lo cual podemos deducir que no existe tal molécula de Helio, es preferible energéticamente para este elemento permanecer como un átomo aislado.

Con esto en mente podemos comenzar a entender como interaccionan los átomos para formar moléculas, existen otros enlaces que entran en juego cuando los átomos que se unen se vuelven más complejos, por ejemplo, el caso del enlace π donde entra en juego la superposición de orbitales P, en los cuales no existe una densidad electrónica en el sentido que hemos encontrado para el caso de los orbitales de enlace σ (localizada en el eje del enlace), esta se encuentra arriba y debajo del eje de enlace.^{21,22}

3. METODOLOGÍA

3.1 ORCA.

El paquete ORCA ha sido desarrollado desde finales de los 90's , este programa ha ido creciendo para ser uno de los programas relacionados con química cuántica más usados alrededor del mundo con más de 22,000 usuarios registrados (enero 2020) y una creciente base de usuarios. La especialidad de ORCA siempre ha sido enfocada a metales de transición y espectroscopia, así como un enfoque en la aplicación de métodos implementados en la vida real que involucran unos cuantos cientos de átomos. ORCA es un paquete para realizar cálculos *ab initio*, de la teoría funcional de la densidad (DFT) y métodos semi empíricos. Los niveles principales en la teoría implementada en este programa abarca rangos desde Hartree-Fock a la teoría del funcional de la densidad, y sistemas modelados con referencias múltiples. Esta herramienta permite realizar optimizaciones estructurales, cálculo de energía potencial superficial resolviendo con esto las ecuaciones de Kohn-Sham para el sistema planteado de n electrones y N núcleos, además de efectuar el análisis de modos normales, etc.

3.2 Funcional

La teoría DFT se basa en funcionales, estos nos ayudan a encontrar las propiedades de un sistema de varios electrones usando como herramienta el cálculo variacional, la cual nos permite encontrar el mínimo de energía para un sistema, lo que nos permite encontrar la optimización de la estructura.²³

3.2.1 Funcionales locales: LDA

Históricamente, y en muchas aplicaciones también prácticas, el tipo más importante de aproximación es la aproximación de la densidad local. La aproximación para la energía de correlación e intercambio E_{xc} ha demostrado ser asombrosamente exitosa, incluso cuando es aplicada a sistemas que son diferentes para el electrón que forma el sistema de referencia para LDA. Una explicación parcial para este éxito de LDA es un error de cancelación sistemático: típicamente LDA subestima la energía de correlación E_c pero sobreestima la energía de intercambio E_x , resultando en valores inesperadamente buenos para E_{xc} .

Por muchas décadas la aproximación LDA fue aplicada, por ejemplo, en cálculos de estructuras de bandas y la energía total en física de estado sólido. La aproximación LDA favorece más a sistemas predominantemente

homogéneos, en los sistemas “buenos” (con enlaces covalentes, iónicos y metálicos) los resultados de distancia de enlace, ángulos de enlace y fonones son buenos, caso contrario para sistemas “malos” (débilmente enlazados), las distancias de enlaces son muy cortas, motivo por el cual en química cuántica es mucho menos popular; la llamada “precisión química” requiere cálculos con un error de no más de 0.04336 eV/partícula. Además, esta aproximación falla al reproducir sistemas donde la densidad tiene variaciones considerables, enlaces débiles, como los enlaces de hidrógeno, debido a que la región de enlace es muy pequeña; en el caso de sistemas donde aparecen fuerzas de van der Waals, esto es debido a que el enlace se debe a la carga dinámica; por último, la energía de la banda prohibida en semiconductores se vuelve muy pequeña.²⁰

3.2.2 Funcionales semilocales: GEA, GGA.

En la aproximación LDA uno puede aprovechar el conocimiento de la densidad en el punto r . Cualquier sistema real es espacialmente inhomogéneo, es decir, tiene una variación espacial en la densidad $n(r)$ y es claro que se vuelve beneficioso también incluir información de la proporción de esta variación en el funcional. Un primer intento de hacer esto fue el llamado aproximación de expansión de gradiente (GEA). Para esta clase de funcionales

el mayor avance se realizó a principios de la década de los 80's empleando funciones más generales de $n(r)$ y $\nabla n(r)$, estas expresiones serían conocidas después como aproximación del gradiente generalizado (GGA).

En el principio de la era de los funcionales GGA, el más popular fue el funcional de intercambio B88 complementado con las correcciones en la correlación Perdew86. Para el termino de intercambio B88 fue el preferido, mientras que la correlación LYP probó ser más precisa que Perdew86 particularmente para sistemas enlazados con hidrógenos (BLYP). Uno de los funcionales más populares de este tipo es el PBE desarrollado por Perdew, Burke y Ernzerhof, este funcional es satisfactorio desde el punto de vista teórico, debido a que cumple con varias de las condiciones exactas para los hoyos de correlación intercambio y no contiene ningún parámetro de ajuste. Además, su calidad es equivalente o incluso mejor que BLYP.

Se tiene una ventada con este tipo de funcionales GGA que con los descritos anteriormente (LDA) porque mejoran las energías de enlace y también las energías atómicas; se reproducen de mejor manera las longitudes de enlace y los ángulos. De manera que con BLYP y PBE se tienen mejores resultados comparados con los experimentos.^{20,24}

3.2.3 Funcionales Meta-GGA.

Parece existir un límite en la precisión que los funcionales GGA pueden tener. El aspecto principal responsable de esto es el término de intercambio, en el cual no se toma en cuenta de forma completa la no localidad. Un error particularmente problemático es que los funcionales GGA no compensan la *auto interacción* completamente. En los últimos años se han hecho varios intentos de ir más allá de los funcionales GGA. Algunos han sido simples y considerablemente exitosos, sin embargo, no son completamente satisfactorios desde un punto de vista teórico, debido a que utilizan algunos parámetros ajustados para los cuales no existen estimaciones teóricas. Para el caso de los meta-GGA tienen dependencia, además de la densidad y sus derivadas, en la densidad de energía cinética de Kohn-Sham $\tau(r)$, de esta manera el término de correlación intercambio puede ser definido en términos de $E_{xc}[n(r), \nabla n(r), \tau(r)]$.^{20,24}

3.2.4 Funcionales Híbridos.

Las deficiencias en la descripción de sistemas moleculares ha motivado el desarrollo de aproximaciones que combinan los funcionales de gradiente corregido con el tipo de intercambio exacto de Hartree-Fock. Un ejemplo de

esta aproximación es conocido como B3LYP, el cual reproduce de muy buena manera las geometrías y las energías de enlace en sistemas moleculares, al nivel de métodos como configuración de interacciones (CI), pero con un costo computacional significativamente menor. Este funcional B3LYP es quizás el más popular en química cuántica, es una combinación del funcional tipo GGA LYP para la correlación con el funcional híbrido B3 (funcional híbrido de tres parámetros de Becke) para el intercambio, este tipo de funcionales híbridos (B3) combinan una fracción del intercambio de Hartree-Fock en el funcional de intercambio de DFT, como se mencionó previamente. La construcción de estos funcionales híbridos conlleva una cierta cantidad de empirismo en la selección de los funcionales que se van a mezclar y en la optimización del peso de los factores dados a los términos relacionados con Hartree-Fock y DFT. Formalmente esto puede ser considerado como un retroceso, pero en la práctica B3 ha probado ser el funcional de intercambio más exitoso para aplicaciones en química, particularmente cuando es combinado con el funcional tipo GGA LYP para la correlación.^{20,24}

3.3 Bases

Se le conoce a un conjunto de base como una cantidad determinada de funciones que describen la forma de los orbitales atómicos. Recordemos que

hemos definido previamente a los orbitales moleculares como la combinación lineal de los orbitales atómicos, por lo tanto, esta combinación lineal dependerá en gran medida del tipo de base que elegimos y como esta interpreta los orbitales atómicos.

Por lo tanto, el conjunto de bases representa un grupo de funciones matemáticas que se utilizan para construir las funciones de onda mecánico-cuánticas relacionada con el sistema. Estas funciones restringen el movimiento del electrón a una región del espacio determinada, si se emplean funciones de base grandes, las restricciones que actuarían sobre los electrones son menores y estos reproducen de manera más precisa a la función de onda molecular exacta; la recomendación es, siguiendo este criterio, utilizar la base más grande que este dentro de nuestras posibilidades.²⁰

3.3.1 Tipos de bases

En física se tiene un gran conocimiento en la construcción de funciones bases para sólidos gracias a las décadas de experiencia con los cálculos de estructura de bandas.

Las funciones base compuestas son usadas, por ejemplo, expansiones de ondas planas, aproximación mediante la combinación lineal de orbitales

atómicos (LCAO por sus siglas en inglés), el método de ortogonalización de ondas planas.

La situación es un tanto similar en la química, debido a décadas de experiencia con cálculos con Hartree-Fock y CI, permitió generar un gran conocimiento sobre la construcción de funciones base que son apropiadas para moléculas. Todo esto sigue siendo válido en DFT, un factor que ha contribuido enormemente a la reciente popularidad de DFT en química. Las funciones base químicas son clasificadas con respecto a su comportamiento como una función de la coordenada radial en los orbitales tipo Slater (STOs), el cual decae exponencialmente lejos del origen, y orbitales de tipo Gaussianos (GTOs), el cual tiene un comportamiento Gaussiano. Los STOs reproducen de forma más precisa el comportamiento verdadero de las función de onda atómica, pero los GTOs son más fácil de manejar numéricamente. Las conocidas “Funciones base contraídas” en las cuales las funciones base STO son re-expandidas en un pequeño número de funciones GTOs representan un compromiso entre la precisión de los STOs y la conveniencia de los GTOs, a estas funciones base se les conoce como STO-nG, donde n representa un entero. Los métodos más comunes para resolver la ecuación de Kohn-Sham en química son de este tipo. Entre estas existen las bases mínimas donde se utilizan una única función base ($n=1$) para cada orbital en el cálculo Hartree-Fock del átomo, este tipo de cálculos da resultados que no tienen la calidad

suficiente para una publicación, pero son menos costosos computacionalmente que las bases largas. Con el fin de cumplir con el requerimiento de tener resultados más precisos necesitamos el uso de múltiples funciones para representar cada orbital atómico. La distribución de la densidad de los electrones de valencia queda mejor representada por la suma de dos orbitales con diferentes cargas efectivas, además de usar el conjunto de *Split-Valence* donde podemos especificar el número de GTOs que se utilizarán para el núcleo y los electrones de valencia por separado, un ejemplo de este tipo de bases es la doble Zeta (2 funciones por orbital atómico) y la triple Zeta (3 funciones por orbital atómico). Para describir cada una de estas bases podemos tomar de ejemplo la fórmula N-MPG, donde:

- N es el número de orbitales *sp* en la capa interna de los GTOs.
- M es el número de orbitales tipo *s* y tipo *p* en los electrones de valencia internos en los GTOs.
- P corresponde a los orbitales tipo *s* y tipo *p* en los electrones de valencia externos en los GTOs.

Se utilizan estas bases para moléculas orgánicas, por ejemplo, podemos mencionar la base 3-21G, la cual si seguimos la notación dada por la fórmula N-MPG podemos describir que la base usa 3 GTOs para la capa interna, 2 GTOs para los electrones de valencia internos y 1 GTO para los electrones de

valencia externos; otros tipos de base que podemos encontrar son 4-21G, 6-21G, 6-22G, 7-21G, etc.

Podemos realizar modificaciones a las bases recién definidas, mediante *funciones de polarización* denotadas en los nombres de los conjuntos base por un asterisco, cuando observamos dos asteriscos nos indica que las funciones de polarización se incluyen también a los átomos ligeros (Hidrógeno y Helio). Estas son funciones auxiliares con un nodo adicional, por ejemplo, la única función base localizada en un átomo de hidrogeno en un conjunto de bases mínimo será una función aproximada al orbital atómico 1s, cuando añadimos la polarización al conjunto base, una función *p* es también añadida al mismo. Esto añade flexibilidad extra que es necesaria a la descripción hecha por el conjunto base, permitiendo que los orbitales moleculares que describen al átomo de Hidrógeno sea más antisimétrica respecto al núcleo, esto es un resultado importante cuando consideramos la precisión en la representación de los enlace entre átomos. En cuestión de nomenclatura tenemos que la base 6-31G** equivale a 6-31G(d,p), donde como hemos mencionado previamente, los orbitales tipo *p* se agregan a los Hidrógenos, mientras que los orbitales *d* se agregan a todos los demás átomos.²⁵

3.3.2 Bases auxiliares

Es necesario incluir una base auxiliar dependiendo de la correlación que se desea, en el caso de Orca muchas veces se define estos parámetros automáticamente, pero es altamente recomendable definir estos parámetros explícitamente, entre las opciones que tenemos podemos mencionar:

- *Coulomb fitting in Resolution of Identity Density Functional Theory*: Este tipo de aproximación disminuye los tiempos de cálculo considerablemente. Para esto es algunas de las bases auxiliares que podemos usar son: *SV/J*, *SV/J(-f)*, *TZV/J*, *QZVP/J*, *def2-SVP/J*, *def2-TZVP/J*, *def2-TZVPP/J*, *def2-QZVPP/J*.
- *Correlation fitting*: Este tipo de base auxiliar es usado principalmente en teoría de cúmulos acoplados, debido a que se calcula la correlación dinámica entre electrones. Para este propósito alguna de las bases sugeridas son: *SV/C*, *TZV/C*, *QZVPP/C*, *def2-SVP/C*, *def2-TZVP/C*, *def2-TZVPP/C*, *def2-QZVPP/C*, *cc-pVnZ*, *aug-cc-pVnZ* ($n=D,T,Q,5,6$).
- *Coulomb and Correlation fitting*: Este tipo de base auxiliar es una mezcla de las dos anteriores, es usada cuando se utilizan métodos de Hartree-Fock o métodos de DFT híbridos. Estas bases auxiliares son muy precisas, excepto por la parte de correlación ya que las bases del tipo */C* tienen mejor precisión. Algunas de las bases recomendadas son: *SV/JK*,

TZV/JK, QZVPP/JK, def2-SVP/JK, def2-TZVP/JK, def2-TZVPP/JK, def2-QZVPP/JK.

3.4 Análisis topológico ELF

Cuánto mayor podamos determinar la localización de un electrón en una región, podremos determinar de mejor manera los límites de su movimiento dentro de ella. Si los electrones están completamente localizados, entonces ellos pueden ser distinguidos de los exteriores. Bader encontró que las regiones donde existe una gran localización de electrones deben de tener magnitudes grandes de integración de huecos de Fermi. Sin embargo, los huecos de Fermi son una función de seis dimensiones y esto dificulta su estudio visualmente. Becke y Edgecombe notaron que el promedio esférico de la probabilidad tipo espín par condicional (spherically averaged like spin conditional pair probability) está directamente relacionada con el hueco de Fermi, por lo tanto, de este trabajo proponen la función de localización de electrones (ELF por sus siglas en inglés).²⁶ La función ELF empleada en el Software Multiwfn esta generalizado para sistemas de espín polarizado, esta función de localización de electrones está dada por:

$$ELF(r) = \frac{1}{1 + \left[\frac{D(r)}{D_0(r)} \right]^2} \quad (3.1)$$

Donde definimos:

$$D(r) = \frac{1}{2} \sum_i \eta_i |\nabla \varphi_i(r)|^2 - \frac{1}{8} \left[\frac{|\nabla \rho_\alpha(r)|^2}{\rho_\alpha(r)} + \frac{|\nabla \rho_\beta(r)|^2}{\rho_\beta(r)} \right] \quad (3.2)$$

$$D_0(r) = \frac{3}{10} (6\pi^2)^{2/3} [\rho_\alpha(r)^{5/3} + \rho_\beta(r)^{5/3}] \quad (3.3)$$

Los subíndices α y β representan el estado del espín, por lo tanto, las ecuaciones (3.2) y (3.3) definen la probabilidad de encontrar al electrón en ese estado, mientras se utiliza a la densidad como variable. Para los sistemas de capa cerrada, podemos definir:

$$\rho_\alpha = \rho_\beta = \frac{1}{2} \rho \quad (3.4)$$

Podemos entonces simplificar las ecuaciones (3.2) y (3.3) como:

$$D(r) = \frac{1}{2} \sum_i \eta_i |\nabla \varphi_i(r)|^2 - \frac{1}{8} \left[\frac{|\nabla \rho(r)|^2}{\rho(r)} \right] \quad (3.5)$$

$$D_0(r) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho(r)^{5/3} \quad (3.6)$$

El primer término $D(r)$ puede ser interpretado como la densidad de energía cinética exacta del sistema de electrones no interactuantes definidos por Kohn-Sham en la teoría de DFT. El término $D_0(r)$ puede ser interpretado como la densidad de energía cinética de Thomas-Fermi, la cual es la densidad de energía cinética exacta de un gas uniforme de electrones no interactuantes. Como se incluye este término en el cálculo ELF como referencia, lo que

encontramos mediante este análisis es actualmente el grado de las localizaciones relativas.

La ecuación (3.1) que nos define la localización de electrones está definida en un rango $[0,1]$, valores grandes de la función ELF nos dice que los electrones están localizados, indicando que sobre esa región hay un enlace covalente, un par solitario o capas internas del átomo. La función ELF ha sido ampliamente usada para una gran variedad de sistemas, moléculas pequeñas orgánicas e inorgánicas, cristales atómicos, clusters, entre otros sistemas.²⁷

3.5 Análisis de cargas atómicas Hirshfeld corregida.

La principal razón por la que las cargas de Hirshfeld son tan pequeñas y tienen una pobre capacidad de reproducir las cantidades observables es debido a que el momento dipolar atómico es despreciado completamente. En el análisis poblacional de la carga de Hirshfeld corregida con el momento dipolar atómico (ADCH por sus siglas en inglés) propuesto por Tian Lu, el momento dipolar atómico de cada átomo es expandido a cargas de corrección localizadas en átomos vecinos, entonces la carga ADCH es solamente la suma de la carga original de Hirshfeld y la carga corregida.

Asumiendo que queremos expandir el momento dipolar atómico del átomo A como una corrección de cargas, claramente, la suma de todas las cargas

corregidas debería de ser cero, y el momento dipolar evaluado en base a la corrección de cargas debe de ser exactamente al momento dipolar atómico, por lo tanto, las dos condiciones siguientes deben de satisfacerse:

$$\sum_B \Delta q_{A \rightarrow B} = 0 \quad (3.7)$$

$$\mu_{A \rightarrow B} = \sum_B \Delta q_{A \rightarrow B} R_B \quad (3.8)$$

Donde $\Delta q_{A \rightarrow B}$ es la carga transferida del átomo A al átomo B, en otras palabras, es la corrección de la carga en el átomo B debido al átomo A. El subíndice B cicla a todos los átomos en el sistema. R_B es la coordenada relativa del átomo B respecto al átomo A.

Se espera que la corrección de las cargas sea distribuida solamente cerca de los átomos vecinos, esto puede ser expresado como la minimización de la función F:

$$F = \sum_B \frac{(\Delta q_{A \rightarrow B})}{v_{AB}} + \alpha \sum_B \Delta q_{A \rightarrow B} + \beta \left(\mu_A - \sum_B \Delta q_{A \rightarrow B} R_B \right) \quad (3.9)$$

Donde α y β son los multiplicadores de Lagrange usados para satisfacer las dos constantes de restricción, el término v_{AB} decrece rápidamente a medida que al distancia entre A y B aumenta. Obviamente el diseño de la ecuación (3.9) suprime la ocurrencia de una carga de corrección grande en los átomos lejos del átomo A. Se puede mostrar que después de algunas manipulaciones, la ecuación para evaluar $\Delta q_{A \rightarrow B}$ se puede expresar como:

$$\Delta q_{A \rightarrow B} = \frac{v_{AB}}{\sum_B v_{AB}} [(R_B - \langle R_B \rangle)^T \cdot \Lambda^{-1} \cdot \mu_A] \quad (3.10)$$

Donde el superíndice T hace referencia a la operación transpuesta:

$$\Lambda = \langle R_B \cdot (R_B)^T \rangle - \langle R_B \rangle \langle R_B \rangle^T \quad (3.11)$$

$$\langle R_B \rangle = \frac{\sum_B v_{AB} R_B}{\sum_B v_{AB}} \quad (3.12)$$

$$\langle R_B \cdot (R_B)^T \rangle = \frac{\sum_B v_{AB} R_B \cdot (R_B)^T}{\sum_B v_{AB}} \quad (3.13)$$

Si el átomo A esta en una región planar local, la matriz Λ será exactamente o casi una matriz singular, en este caso el inverso de la matriz Λ no puede ser obtenida. En Multiwfn, la matriz Λ primero es diagonalizada, los eigenvalores con valor absoluto menor que 10^{-5} serán simplificados a cero y los eigenvalores restantes serán invertidos, ahora esta matriz tiene una correspondiente a Λ^{-1} en la nueva coordenada local. Entonces $R_B - \langle R_B \rangle$ y μ_A son transformadas a las nuevas coordenadas locales mediante la multiplicación a la izquierda de la transpuesta de la matriz de los eigenvectores de Λ en ellos, por último, la ecuación (3.10) se obtiene aplicando la corrección.^{27,28}

3.6 Espectros de emisión

Los espectros de emisión es una guía que nos sirve para identificar de forma experimental los compuestos que trabajamos, podemos hacer una analogía con las huellas digitales de una persona, debido a que estos son únicos para la

molécula en cuestión. Durante el trabajo de tesis presentaremos espectros IR, Raman, UV-Visible y de Dicroísmo circular, todo esto con la finalidad de tener una posterior confirmación experimental de que las estructuras que hemos propuesto se hayan cristalizado durante una síntesis.

El cálculo de frecuencias IR y Raman nos permite conocer la estabilidad de la molécula, uno de los aspectos que debemos de tomar en cuenta es que no existan frecuencias imaginarias (o negativas); al encontrarnos con una de estas frecuencias es indicativo de que la geometría molecular no es estable, ya que representan un estado de transición o puntos de silla de la isosuperficie de energía. Mientras que exista una sola frecuencia imaginaria, lo que representa un punto de silla de primer orden, podemos tomar las últimas coordenadas optimizadas y mover manualmente en la dirección de vibración que marca el modo relacionado a esta frecuencia para posteriormente volver a optimizar la estructura; si existe más de una frecuencia imaginaria significaría que existe un problema con la geometría de la molécula.²⁹

3.6.1 Infrarrojo (IR)

La espectroscopía vibracional involucra fotones que inducen transiciones entre estados vibracionales en moléculas y sólidos, típicamente el rango de las frecuencias en infrarrojo (IR) está en 2 a 12×10^{13} Hz (aproximadamente de 0

eV a 0.496 eV). La energía de las bandas prohibidas de muchos semiconductores están en la misma región de frecuencias y pueden ser estudiadas con técnicas IR.

En la espectroscopia IR un fotón $h\nu$ es absorbido directamente e induce una transición entre dos niveles vibracionales E_n y $E_{n'}$, donde:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 \quad (3.14)$$

El numero cuántico vibracional $n = 0,1,2, \dots$ es un entero positivo y ν_0 es la frecuencia característica para un modo normal particular. La intensidad de la frecuencia de vibración se calcula utilizando la ley de Beer-Lambert:

$$I = I_0 e^{-\epsilon cd} \quad (3.15)$$

Donde I_0 e I son la intensidad de los haces incidentes y transmitidos, ϵ corresponde al coeficiente de absorción molecular, c y d , son concentraciones de la muestra y la longitud de la celda respectivamente. Hay que tomar en cuenta la regla de selección para los espectros IR y Raman, con esto podemos conocer qué clase de vibraciones absorben en cada espectro, tenemos:

- Una vibración es activa en IR si cambia el momento dipolar durante la vibración.
- Cuando la polarizabilidad cambia durante la vibración tenemos una vibración activa en Raman.

Las transiciones infrarrojas son observadas solamente entre niveles vibracionales de energía adyacentes y tienen una frecuencia ν_0 . Al hacer un

análisis de la ecuación (3.14) podemos ver que la energía se encuentra cuantizada y cada molécula solo absorbe ciertos valores de energía para este espectro. Los modos vibracionales que normalmente podemos observar son doblamientos y estiramientos en los enlaces de la estructura, si observamos la gráfica IR podemos ver que los picos más intensos corresponden a vibraciones asimétricas, mientras que las vibraciones simétricas son menos intensas.²⁹

3.6.2 Raman

En la espectroscopia Raman una transición vibracional es inducida cuando un fotón óptico incidente de frecuencia $h\nu_{inc}$ es absorbido y otro fotón óptico $h\nu_{emit}$ es emitido.

$$E_n = |h\nu_{inc} - h\nu_{emit}| \quad (3.16)$$

La ecuación anterior sigue la misma regla de selección que la espectroscopía IR. Se observan dos casos que son de interés:

1. Cuando $\nu_{inc} > \nu_{emit}$ corresponde a líneas Stokes
2. Cuando $\nu_{inc} < \nu_{emit}$ corresponde a líneas anti-Stokes

En cuanto a los modos vibracionales activos corresponden a un cambio en la *polarizabilidad* como ya se ha mencionado previamente, $P = \mu_{ind}/E$, donde E es el vector eléctrico de la luz incidente induciendo el momento dipolar μ_{ind} en la muestra.

La dispersión de la luz consiste en dos tipos: una se llama dispersión de Rayleigh, la cual es fuerte y tiene la misma frecuencia que el haz incidente (ν_0) y la otra se le conoce como la dispersión Raman, la cual es muy débil (aproximadamente 10^{-5} del haz incidente) y su frecuencia está definida como $\nu_0 \pm \nu_m$, donde ν_m es la frecuencia vibracional de la molécula. El término $\nu_0 - \nu_m$ y $\nu_0 + \nu_m$ son las líneas que previamente hemos definido como líneas de Stokes y anti-Stokes respectivamente. Por lo tanto, en la espectroscopia Raman medimos la frecuencia vibracional ν_m como el cambio de un haz incidente con frecuencia ν_0 .

De acuerdo con la teoría clásica, la dispersión Raman puede ser explicada de la siguiente manera: La fuerza del campo eléctrico (E) de una onda electromagnética (rayo láser) que fluctúa con el tiempo (t) puede ser definida como:

$$E = E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad (3.17)$$

Donde E_0 es la amplitud vibracional y ν_0 es la frecuencia del láser. Si una molécula diatómica es irradiada por esta luz, un momento dipolar eléctrico P es inducido:

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad (3.18)$$

Ahora, α es la constante de proporcionalidad y es llamada polarizabilidad. Si la molécula está vibrando con una frecuencia ν_m , el desplazamiento nuclear q es definida como:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_m t) \quad (3.19)$$

Donde q_0 es la amplitud vibracional. Para amplitudes de vibración pequeñas, α es una función lineal de q . Por lo tanto, podemos escribir:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 + \dots \quad (3.20)$$

Ahora α_0 es la polarizabilidad en el punto de equilibrio, y $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0$ es la razón de cambio de α con respecto al cambio en q evaluado en la posición de equilibrio.

Si combinamos las ecuación (3.18) con la ecuación (3.20) podemos obtener:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (3.21)$$

Al combinar ahora esta nueva ecuación (3.21) con la ecuación (3.19)

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 \cos 2\pi\nu_m t \cos 2\pi\nu_0 t \quad (3.22)$$

$$\begin{aligned} P &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 [\cos\{2\pi(\nu_0 + \nu_m)t\} \\ &+ \cos\{2\pi(\nu_0 - \nu_m)t\}] \end{aligned} \quad (3.23)$$

De acuerdo con la teoría clásica, el primer término representa un dipolo oscilando que radia luz de frecuencia ν_0 (dispersión de Rayleigh), mientras que el segundo término corresponde a la dispersión Raman de frecuencia $\nu_0 + \nu_m$ (anti-Stokes) y $\nu_0 - \nu_m$ (Stokes). Si $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0$ es cero, la vibración no es activa

en Raman, dicho esto de otra forma, para ser activa en Raman, la razón de cambio de la polarizabilidad con la vibración debe de ser diferente de cero.^{29,30}

3.6.3 UV-Visible

Cuando la radiación interacciona con materia, un variado número de procesos pueden ocurrir, incluyendo reflexión, dispersión, absorbanca, fosforescencia y reacciones fotoquímicas. En general, cuando medimos el espectro UV-Visible solamente queremos que ocurra el efecto de absorbanca. El rango del UV-Visible es solo una pequeña parte del espectro electromagnético total, y es generalmente definido en longitudes de onda de 190 nm para altas energías del UV y termina cerca de los 750 nm. La luz en otras regiones del espectro da lugar a diferentes tipo de transiciones y esto es tema de diferentes tipos de espectroscopia. Por ejemplo, la radiación IR que vimos previamente, usualmente no es lo suficientemente energética como para causar transiciones electrónicas, pero puede provocar vibraciones en las moléculas. De esta forma como la luz es una forma de energía, la absorción de luz por parte de la materia provoca que la energía contenida en las moléculas (o átomos) incremente. En algunas moléculas y átomos los fotones del UV y luz visible tienen suficiente energía para causar transiciones entre los diferentes niveles de energía electrónica. La longitud de onda de la luz

absorbida tiene la energía requerida para mover un electrón de un nivel de energía más bajo a un nivel de energía mayor. Estas transiciones deberían resultar en bandas de absorbancia muy estrechas en longitudes de onda características de la diferencia en niveles de energía de las especies absorbentes. Sin embargo, para moléculas, los niveles de energía vibracionales y rotacionales están superpuestos en los niveles de energía electrónica. Como pueden ocurrir varias transiciones con energías diferentes, las bandas están ensanchadas. El ensanchamiento es mayor en solución debido a las interacciones soluto-solvente.

Cuando la luz pasada a través o es reflejada en una muestra, la cantidad de luz absorbida es la diferencia entre la radiación incidente (I_0) y la radiación transmitida (I). La cantidad de luz absorbida se puede expresar tanto como transmitancia o absorbancia, definimos la transmitancia como:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.24)$$

Mientras que la absorbancia se define:

$$A(\lambda) = -\log(T) = \epsilon(\lambda)cd \quad (3.25)$$

$\epsilon(\lambda)$ es conocida como la absorptividad, es una medición de la probabilidad de que una transición electrónica tome lugar cuando una molécula interacciona con luz de longitud de onda λ , c es la concentración de las moléculas en la muestra y d es el grosor de la muestra.

Un espectro de absorción nos muestra la longitud de onda a la cual una molécula puede absorber luz y, por lo tanto, nos provee información acerca de los estados de energía electrónica. Para una magnitud de $A(\lambda)$ podemos obtener información sobre la composición de la muestra o la probabilidad de la transición electrónica. Dependiendo de la naturaleza del estado base y el estado excitado de los orbitales esta probabilidad puede ser muy diferente.

La probabilidad de que ocurra una transición electrónica es proporcional al cuadrado del momento dipolar de transición electrónica, el cual se define como:

$$\mu_{0n} = e \int \Psi_0(\vec{r}) \vec{r} \Psi_n(\vec{r}) \quad (3.26)$$

Donde Ψ_n es la función de onda del estado electrónico n y Ψ_0 es la función de onda del estado base. Se puede interpretar la ecuación (3.26) como la medición del solapamiento entre los orbitales en el estado base y el estado excitado.

Las bandas de absorción nunca son infinitamente estrechas, sino extendidas sobre un cierto rango de longitud de onda. En solución, las interacciones con el solvente pueden modificar la brecha energética de las moléculas individuales, conduciendo a una distribución de energías de transición, las excitaciones vibracionales también contribuyen al ensanchamiento de una transición electrónica. Para una medición experimental de la transición del momento dipolar tenemos la expresión:

$$|\mu_{0n}|^2 = \kappa \int \frac{\epsilon(\lambda)}{\lambda} d\lambda \approx \kappa \epsilon(\lambda_{max}) \frac{\Delta\lambda}{\lambda_{max}} \quad (3.27)$$

Donde λ_{max} es la longitud de onda central, $\Delta\lambda$ representa el ancho completo a la mitad del máximo y $\epsilon(\lambda_{max})$ es la absorptividad a λ_{max} .

Las transiciones entre estados electrónicos pueden dividirse entre las siguientes categorías:

- Transiciones tipo $\pi \rightarrow \pi^*$: Estas transiciones se dan entre moléculas que tienen enlaces tipo π como alcanos, compuestos aromáticos, entre otros, la luz puede promover electrones del orbital molecular de enlace π al orbital molecular de anti-enlace π . Esta transición usualmente es fuerte (una absorptividad ϵ grande).
- Transiciones tipo $n \rightarrow \pi^*$: Este tipo de transiciones se dan en los pares solitarios de electrones que existen, por ejemplo, en los átomos de oxígeno y nitrógeno, estos pueden ser promovidos de su orbital molecular no enlazado al orbital molecular de anti-enlace π . Este tipo de transición requiere menos energía (mayor longitud de onda) que la anterior.
- Transiciones tipo $n \rightarrow \sigma^*$: Estas transiciones se presentan en compuestos saturados con sustituyentes que contienen pares de electrones solitarios, por ejemplo, el agua, amoníaco, entre otros compuestos que solo presentan transiciones tipo $n \rightarrow \sigma^*$ y $\sigma \rightarrow \sigma^*$ en el rango del UV-Visible.

- Transiciones tipo $d \rightarrow d$: Muchas transiciones de soluciones de metales iónicos son coloridas como resultado de sus niveles d parcialmente llenos, lo que permite la promoción de un electrón a un estado excitado mediante la absorción de luz visible de poca energía relativa.^{31,32}

3.6.4 Dicroísmo circular

El dicroísmo circular (ECD por sus siglas en inglés) está definido como la absorción diferencial de radiación electromagnética polarizada circularmente hacia la izquierda y hacia la derecha sobre una muestra. En particular, el dicroísmo circular ocurre en correspondencia con las transiciones electrónicas y representa la contraparte quiróptica de la espectroscopía de UV-Visible más común. La ventaja principal de usar espectroscopías quirópticas en lugar de sus contrapartes es que estas son sensitivas a la configuración de la muestra. En palabras más simples, mientras dos enantiómeros de una sustancia quiral tendrán idénticos espectros UV-Visible, IR y Raman, estos serán indistinguibles. Sin embargo, las espectroscopías quirópticas son más sensitivas hacia la estructura de la molécula en general. Un espectro de ECD contiene mucha información sobre la estructura molecular, en términos de su conformación y configuración.

Definamos A nuevamente como la absorción de una muestra de luz isotrópica (no polarizada), A_L y A_R como la absorción izquierda y derecha de una luz polarizada circularmente. La expresión para definir a ECD es:

$$ECD = A_L - A_R \quad (3.28)$$

Al igual que en la sección de UV definimos el término de absorbancia ϵ como un análogo de la expresión de Lambert-Beer:

$$\Delta\epsilon = \epsilon_L - \epsilon_R = \frac{A_L - A_R}{33000 \cdot c \cdot b} \quad (3.29)$$

Las señales ECD no despreciables (una banda ECD también es llamada como el efecto Cotton) puede ser medida solo con correspondencia a las bandas de absorción, es decir, cuando la resonancia ocurre entre la interacción luz-materia. Esto usualmente involucra transiciones electrónicas o vibracionales, por lo tanto, es útil usar rangos de medición para ECD similares a los utilizados en el espectro UV-Visible. La proporción entre ECD y la intensidad de la absorción es definida a través de la famosa anisotropía o disimetría del factor g como:

$$g = \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} = \frac{ECD}{Abs} \quad (3.30)$$

El cual es un número puro, independiente de la concentración o de la longitud de trayectoria. Para el dicroísmo circular los valores comunes de g están en el rango de 10^{-5} a 10^{-3} , de hecho, la espectroscopía de dicroísmo

circular es intrínsecamente pobre sensitivamente en términos de la intensidad de la señal.

El Dicroísmo circular está relacionado con una cantidad de la mecánica cuántica llamada *fuerza rotacional*, definida como el producto punto entre la transición de los momentos magnéticos y eléctricos aliados a una transición electrónica del estado base 0 a un estado excitado i

$$R_{0i} = \vec{\mu}_{0i} \cdot \vec{m}_{0i} \quad (3.31)$$

Estas restricciones de simetría implica que R debe de ser no despreciable para moléculas que pertenezcan a grupos de simetría desprovistos de elementos de roto-reflexión, es decir, de centros de inversión y planos de simetría. Entonces, solo sistemas quirales pueden presentar dicroísmo circular. La integral de la banda de ECD relacionada con una única transición electrónica está relacionada con la fuerza rotacional a través de:

$$R_i = C \int \frac{\Delta\epsilon(\nu)}{\nu} d\nu \quad (3.32)$$

En cambio, el espectro ECD puede ser interpretado como la suma de bandas con una intensidad proporcional a sus respectivas fuerzas de rotación, cada una de las cuales ocurre a una frecuencia definida correspondiente a la transición electrónica de un estado base a un estado excitado:

$$\Delta\epsilon(\nu) = \frac{1}{\sqrt{\pi}C} \sum_i \Gamma_i \nu_i R_i \quad (3.33)$$

Donde Γ_i es la función de forma adecuada para la banda (por ejemplo, una banda Gaussiana) centrada en ν_i .³³

3.7 Detalles del cálculo

Para resolver un sistema complejo como lo son las moléculas, se utiliza la teoría del funcional de la densidad, usando el paquete ORCA (versión 4.2.0) y considerando la fase gaseosa. Los cálculos se hicieron usando el potencial de correlación intercambio de Perdew-Burke-Erzenrhof (PBE). Para los átomos de S, C, H se utilizó la base def2-TZVPP y la base auxiliar def2/J. Los potencial centrales efectivos tomando en cuenta 19 electrones de valencia se definieron para el Oro. El criterio de convergencia de la energía y el gradiente se seleccionaron como 1×10^{-6} Hartree y 3×10^{-5} Hartree/Bohr, respectivamente. La elección de los parámetros mencionados redujo el tiempo de cálculo sin comprometer la calidad de los resultados obtenidos. Las nuevas estructuras obtenidas se optimizaron por completo y se calcularon sus espectros IR y Raman, garantizando la fiabilidad de los cálculos al no tener frecuencias imaginarias. Además, se usó corrección de largo alcance tipo van der Waals, usando el método de Grimme.³⁴ Para el cálculo del espectro de absorción (UV-Vis) y de dicroísmo circular (CD) se consideraron 300 estados de singulete.

3.8 Programas empleados en el desarrollo de la tesis.

Durante el desarrollo de la tesis hemos desarrollado una serie de códigos que nos han ayudado, entre otras cosas, a analizar tendencias de las estructuras, hacer nuestras primeras propuestas, además hemos recurrido a softwares que nos permiten hacer análisis más complejos (gráfica de IR, Raman, visualización de Orbitales Moleculares, etc.). En esta sección comentaremos de manera muy breve cuales han sido estos programas empleados y que uso se les dio durante el trabajo.

3.8.1 Avogadro

Avogadro es un software que nos permite la visualización de las estructuras en modelos 3D, fue fundamental al comienzo de esta investigación debido a que nos permitió construir las primeras propuestas estructurales que trabajamos. El empleo de este programa fue enfocado en la visualización de las estructuras optimizadas y las animaciones de las respectivas optimizaciones que fuimos realizando (archivos .trj), esto nos permitió visualizar la etapa de optimización hecha en ORCA y ver como las posiciones variaban para llegar a la estructura de mínima energía. Posteriormente fue

utilizado en el análisis de los modos normales para los espectros IR y Raman, nos permitió ver los movimientos que tenían los enlaces de las moléculas.³⁵

3.8.2 JMol

JMol fue otro de los programas empleados, este programa nos permitió visualizar los Orbitales Moleculares de las distintas configuraciones, fue crucial al momento de analizar las transiciones electrónicas de las moléculas, es decir al análisis de los espectros de absorción UV-Visible. Este programa puede ser empleado como un visualizador, pero por la versatilidad de Avogadro hemos optado por este último.³⁶ Además es importante mencionar que JMol posee una consola, lo que significa que se pueden generar scripts y guardar en un formato propio del software las imágenes con los orbitales moleculares, por ejemplo.

3.8.3 Multiwfn

Multiwfn es un software extremadamente útil para realizar análisis de la función de onda electrónica, siendo éste una pieza importante en el análisis de campos relacionados con química cuántica, entre otros. Es un software libre y de alta eficiencia, con él hemos logrado analizar la función de localización de

electrones (ELF por sus siglas en ingles) que hemos tratado previamente en este trabajo, se han generado las imágenes presentadas más adelante en la parte de resultados. Con este análisis nos ha permitido interpretar que clase de enlaces teníamos presentes en las moléculas mediante el cálculo de la función ELF podíamos visualizar donde se concentraba la densidad electrónica e interpretar estos resultados. También se analizaron las distribuciones de cargas en las estructuras calculadas.²⁷

3.8.4 Gabedit

Gabedit puede ser una interfaz gráfica para paquetes computacionales químicos como Gaussian, Orca, Molpro, entre otros. Con este programa se pueden visualizar una gran variedad de resultados de los cálculos efectuados en alguno de los programas mencionados previamente. El uso que le hemos dado a este programa es para procesar los datos de salida en el espectro IR, Raman, UV-Visible y de Dicroísmo circular: Es capaz de ajustar un conjunto de datos de frecuencia e intensidad mediante gaussianas, de manera que se obtienen los espectros (se define el ancho medio del pico) y se pueden exportar para posteriormente, mediante el uso de un graficador, poderles dar un formato adecuado.³⁷

4. RESULTADOS

En esta sección se muestran los resultados obtenidos de los cálculos realizados. Los resultados se organizan por secciones donde por cada tamaño de los cúmulos se discuten todas las configuraciones relevantes que se analizaron. Además, se presentará el análisis de distancias de enlace para ver los cambios estructurales que sufren dichas moléculas en sus distintas configuraciones (cambios de ligando o de core). Se analizará la distribución de carga para saber la contribución de los átomos enlazados al enlace, los orbitales moleculares para conocer los sitios reactivos de los cúmulos protegidos y en general la contribución de los átomos a los orbitales de frontera, la función de localización electrónica (ELF por sus siglas en inglés) para conocer el tipo de enlace, los espectros IR y Raman para caracterizar los tipos y fuerza de los enlaces, y en casos aún más específicos los espectros de absorción UV y de dicroísmo circular para conocer las propiedades electrónicas y quirópticas, dejando este análisis para un selecto grupo de moléculas por el alto costo computacional y de espacio que cada análisis requiere.

4.1 Búsqueda de los mínimos de energía de cúmulos de oro protegidos con tioles: Optimizaciones estructurales

Los cúmulos de oro protegidos con tioles son más estables cuando el número de electrones de valencia llenan los niveles electrónicos o son de capa cerrada. Si el conteo de los electrones de valencia corresponde con los números mágicos (2, 8, 18, 20, 34, 40, 58, 68, 70, 92, 106, 112, 138, 156...), se tendrá una estructura estable. Dicho conteo, se basa en la suposición de que cada átomo de Oro cede un electrón a la molécula entera y cada tiol (SR, donde en este caso SR= SCH₃) gana un electrón de los que se encuentran disponibles. Si efectuamos una resta de cuantos electrones brindan los átomos de Oro en el sistema y cuántos electrones ganan los tioles, tendremos un número que puede ayudarnos a conocer sobre la estabilidad del sistema y sobre el tipo de arreglo de los átomos. Cuando el número es mágico, se tiene un cúmulo casi esférico, lo que habla de su alta simetría.

Es importante considerar que el tamaño Au₁₅(SR)₁₃, fue primeramente sintetizado por Whetten y colaboradores en el año 2000.³⁸ Este tamaño se encontró en las muestras en una gran concentración, lo cual habla de su estabilidad. En 2013, Tlahuice y colaboradores, propusieron un modelo para el cúmulo Au₁₅(SR)₁₃, encontrándose que el core interno es un tetraedro (Au₄).

En la presente tesis se proponen modelos para tamaños menores al cúmulo $\text{Au}_{15}(\text{SR})_{13}$ como son $\text{Au}_{13}(\text{SR})_{11}$ y $\text{Au}_{11}(\text{SR})_9$; todos estos cúmulos tienen un conteo de dos electrones de valencia.⁴

Es importante notar que la estructura de un cúmulo de oro protegido con tioles puede verse como la suma de un core central de oro, rodeado de grapas (-S-Au-S-Au-S-) constituidas por átomos de oro y azufre. Las grapas pueden ser cortas, por ejemplo, la grapa más corta es llamada monómero y está compuesta por un átomo de oro y dos átomos de azufre (-S-Au-S-). La curvatura del core central se puede relacionar con el tamaño de las grapas. Por ejemplo, un core grande, como en el caso de tamaños como el $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{60}$, al tener poca curvatura favorecerá grapas cortas. Mientras que tamaños pequeños como el 15-13, deberán poseer grapas largas, que permitan rodear el core Au_4 y encontrar los sitios para los átomos de azufre.

Durante la búsqueda de los modelos de las estructuras de los cúmulos 11-9, y 13-11, nos auxiliamos del algoritmo propuesto por Yong Pei en 2008 para tener la combinación de core y grapas. Después, se generaron los modelos 3D y se optimizaron en ORCA. Se propuso varios isómeros estructurales y fueron seleccionados de acuerdo con su energía libre de Gibbs (que hace una corrección a la energía total al tomar en cuenta la temperatura). A continuación, se discuten los tamaños estudiados, sus isómeros, sus energías relativas y demás análisis realizados.

4.1.1 Cúmulos Au₁₁(SR)₉

Primeramente, se presentan los isómeros estructurales del 11-9 y sus energías relativas que dependen del tipo de ligando usado para proteger el core central de oro.

4.1.1.1 Cúmulo Au₁₁(SCH₃)₉ . Isómero 1 con core triangular

El isómero de menor energía para el tamaño Au₁₁(SR)₉, posee un core triangular que está protegido por un ciclómero y un dímero y los ligandos son Metilos, tal como se puede apreciar en la figura 4.1. El tener un isómero con un core triangular (Au₃) fue un resultado inesperado, porque en un principio el core era tetraédrico. Por otra parte, hay un dímero que al ser una grapa corta no se esperaba que estuviera presente en estructuras pequeñas como la que trabajamos, debido a que este tipo de grapas está presente en estructuras de mayor tamaño (25-18 por ejemplo) y, por último, posee un ciclo que rodea al core y que interactúa con él mediante enlaces Au-Au y no mediante los azufres que son los puntos de anclaje en una grapa tradicional. Cabe mencionar que en este modelo son muchos los enlaces Au-Au presentes.

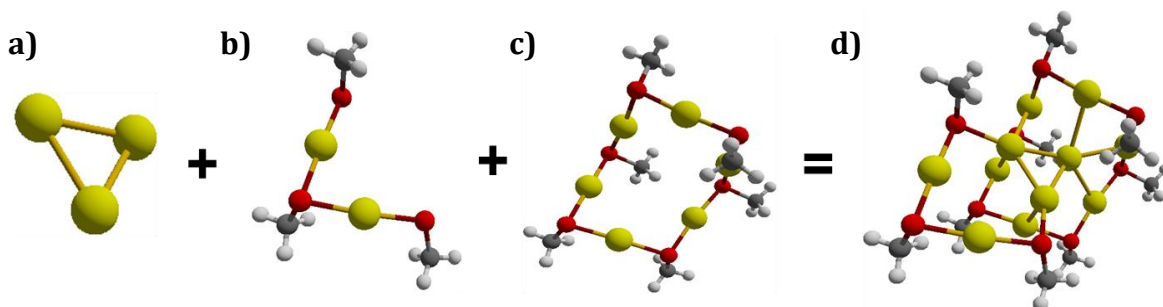


Figura 4.1. Isómero 1 de más baja energía (0 eV) del cúmulo $\text{Au}_{11}(\text{SCH}_3)_9$. En la imagen podemos apreciar: a) el core central triangular, b) el dímero, c) el ciclo Au_6S_6 , d) la estructura optimizada. Código de color: átomos de Oro en amarillo, átomos de Azufre en rojo, átomos de Carbono en gris y átomos de Hidrógeno en blanco.

4.1.1.2 Cúmulo $\text{Au}_{11}(\text{SCH}_3)_9$. Isómero 2 con core tetraedral

El isómero (2) fue nuestro mínimo de energía durante buena parte de la investigación y fue relevante para otros tamaños. Este isómero se obtuvo desde el isómero de menor energía del $\text{Au}_{13}(\text{SR})_{11}$, al recortar una de sus grapas. La estructura posee un núcleo tetraedral protegido por un pentámero y un dímero, como se puede apreciar en la figura 4.2.

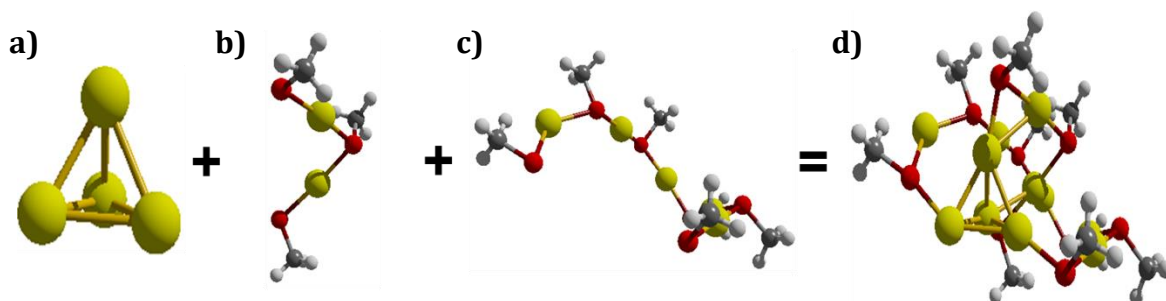


Figura 4.2. Estructura del cúmulo $\text{Au}_{11}(\text{SCH}_3)_9$ isómero 2 con energía relativa de 0.19 eV. En la imagen podemos apreciar: a) el core central tipo tetraedro, b) el dímero, c) el pentámero, d) la estructura optimizada. Código de color: átomos de Oro en amarillo, átomos de Azufre en rojo, átomos de Carbono en gris y átomos de Hidrógeno en blanco.

4.1.1.3 Cúmulo $\text{Au}_{11}(\text{PCH}_3)_9$

A partir del isómero 2, descrito arriba, se hizo un cambio de sus ligandos, al cambiar el Azufre por Fósforo (- PCH_3), el cual, por su cercanía en la tabla periódica, nos hizo esperar un comportamiento similar. Sin embargo, se tuvo una distorsión estructural; el core tetraédrico se destruyó y las grasas también sufrieron modificaciones. Cabe resaltar que esta optimización produjo una estructura con core triangular, unido a un dímero y un ciclómero. Se optó por reoptimizar nuevamente la estructura obtenida con fósforo, pero antes se volvió al azufre y obtuvimos una estructura de mínima energía. La estructura final optimizada se puede apreciar en la figura 4.3.

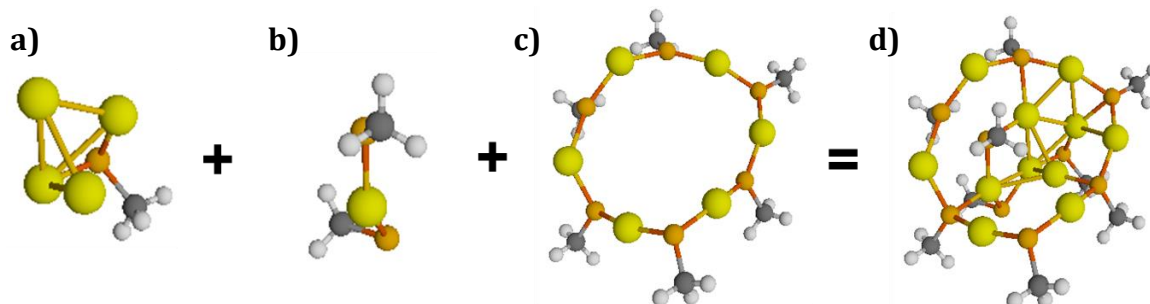


Figura 4.3. Estructura del cúmulo $\text{Au}_{11}(\text{PCH}_3)_9$. En la imagen podemos apreciar: a) el core triangular con un átomo de Oro que se integró al mismo junto con un fósforo, b) un monómero, c) un ciclo Au_6S_6 , d) la estructura optimizada. Código de color: átomos de Oro en amarillo, átomos de Fósforo en naranja átomos de Carbono en gris y átomos de Hidrógeno en blanco.

4.1.1.4 Cúmulo $\text{Au}_{11}(\text{SH})_9$. Isómero 1 con core triangular

Cuando se cambian los tipos de ligandos, uno puede esperar que se vean afectadas las propiedades estructurales de los isómeros (efecto de los ligandos). Un ligando simple es $-\text{SH}$, y requiere menos tiempo de cálculo. Podemos ver que para el 11-9 optimizado con Hidrógenos posee un core triangular, y el ligando pequeño presenta menor impedimento estérico. Debido a esto, las interacciones entre los átomos de Oro toman más relevancia. Podemos apreciar en la figura 4.4 la estructura optimizada.

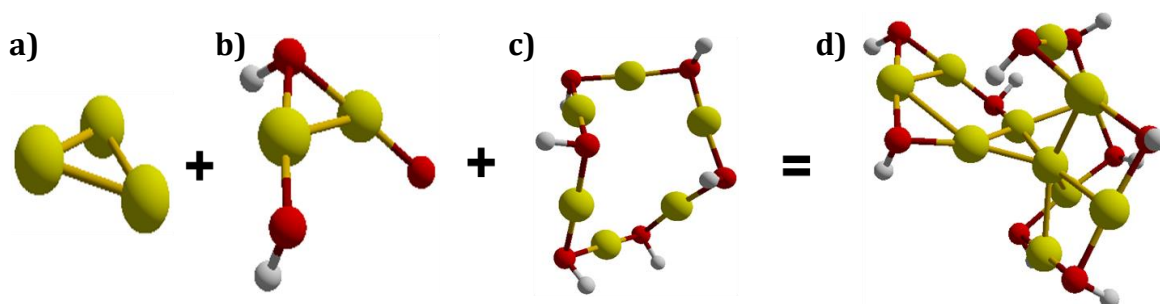


Figura 4.4. Estructura del cúmulo $\text{Au}_{11}(\text{SH})_9$ isómero 1 con core triangular con energía relativa de 0 eV. En la imagen podemos apreciar: a) el core central triangular, b) el dímero, c) el ciclo Au_6S_6 , d) la estructura optimizada. Código de color: átomos de Oro en amarillo, átomos de Azufre en rojo y átomos de Hidrógeno en blanco.

4.1.1.5 Cúmulo $\text{Au}_{11}(\text{SH})_9$. Isómero 2 con core tetraedral

El isómero 2 para el 11-9 protegido con Hidrógeno es muy cercano al isómero 1 en términos de energía, por cerca de 0.042 eV de diferencia, lo que nos dice que es posible encontrar esta configuración en una síntesis.

Nuevamente los efectos en esta configuración se encuentra en la relevancia de la interacción entre átomos de Oro.

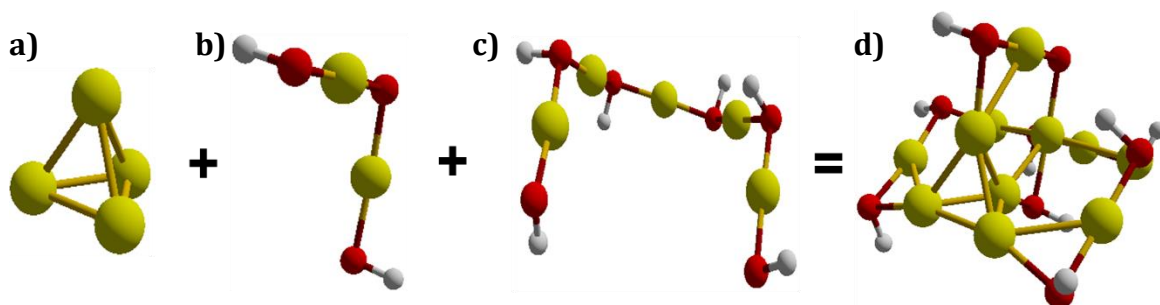


Figura 4.5. Estructura del cúmulo $\text{Au}_{11}(\text{SH})_9$ Isómero 2 con energía relativa de 0.0421 eV. En la imagen podemos apreciar: a) el core central tipo tetraedro, b) el dímero, c) el pentámero, d) la estructura optimizada. Código de color: átomos de Oro en amarillo, átomos de Azufre en rojo y átomos de Hidrógeno en blanco.

4.1.1.6 Cúmulo $\text{Au}_{11}(\text{SC}_6\text{H}_5)_9$. Isómero 1 con core tetraedral

Una vez analizadas las propiedades de la estructura en presencia de un ligando pequeño, decidimos analizar el efecto de ligandos mayores, el primero de ellos fue el Fenilo ($-\text{SC}_6\text{H}_5$), acercándonos así a los tipos de ligandos utilizados en una síntesis, mismos que al ser extensos son computacionalmente costosos. Se obtuvo una preferencia por el core tetraedral, siendo esta la configuración de mínima energía. En la estructura optimizada, se aprecian cambios estructurales, por ejemplo, las distancias Oro-Oro del core se vieron reducidas, esto nos habla de una compactación en el core, producto de la presencia de estos ligandos grandes. Además, ciertos

pares de anillos cercanos tienen orientación perpendicular o casi perpendicular entre ellos, y esto ayuda a que la energía disminuya.³⁹

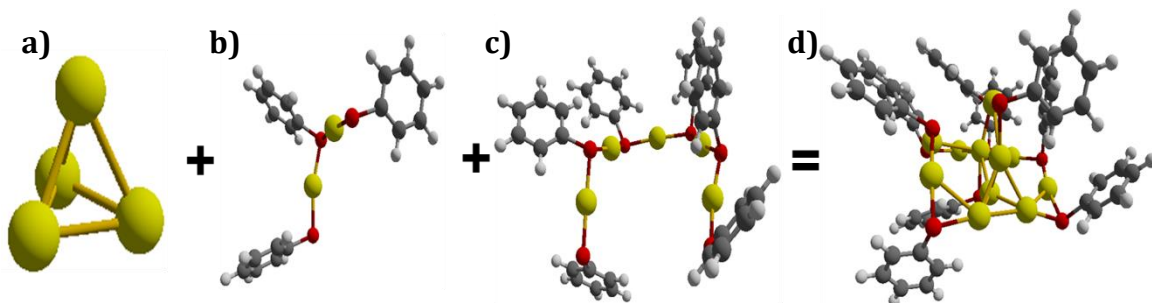


Figura 4.6. Estructura del cúmulo $\text{Au}_{11}(\text{SC}_6\text{H}_5)_9$ Isómero 1 con energía relativa de 0 eV. En la imagen podemos apreciar: a) el core central tipo tetraedro, b) el dímero, c) el pentámero, d) la estructura optimizada. Código de color: átomos de Oro en amarillo, átomos de Azufre en rojo, átomos de Carbono en gris y átomos de Hidrógeno en blanco.

4.1.1.7 Cúmulo $\text{Au}_{11}(\text{SC}_6\text{H}_5)_9$. Isómero 2 con core triangular

El isómero del 11-9 con un core triangular y protegido por fenilos, se encuentra solamente a 0.225 eV del mínimo de energía, lo cual es un rango aceptable. La estructura optimizada presenta efectos de compactación en distancias entre átomos de Oro.

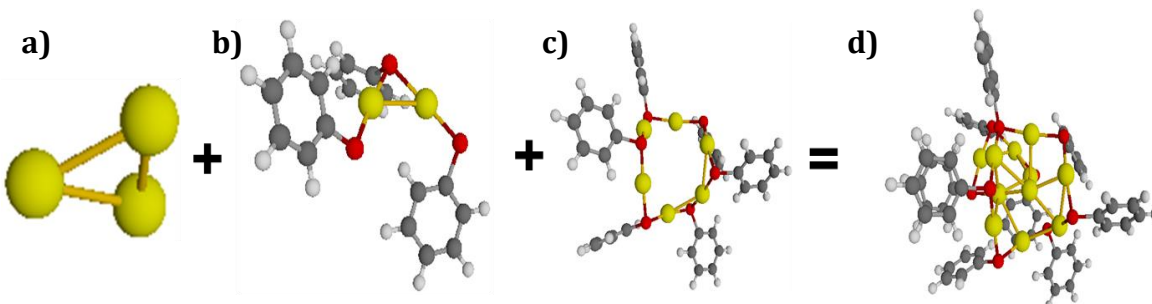


Figura 4.7. Estructura del cúmulo $\text{Au}_{11}(\text{SC}_6\text{H}_5)_9$. Isómero 2 con energía relativa de 0.225 eV. En la imagen se puede apreciar: a) el core central triangular, b) el dímero, c) el ciclo, d) la estructura optimizada. Código de color: átomos de Oro

en amarillo, átomos de Azufre en rojo, átomos de Carbono en gris y átomos de Hidrógeno en blanco.

4.1.1.8 Cúmulo $\text{Au}_{11}(\text{SC}_{10}\text{H}_{15})_9$ Isómero 1 con core triangular

Durante la revisión bibliográfica se encontró que el adamantil es empleado en la síntesis de varios tamaños, y al ser este un ligando más grande y diferente que los fenilos se decidió incluirlo durante los cálculos. El objetivo fue verificar si se conservaba la preferencia del core tetraedral en presencia de ligandos grandes o si es un caso aislado para el caso de los fenilos; cambiando esta tendencia que esperábamos encontrar y verificando que en este tamaño optimizado con Adamantil vuelve a preferir una configuración con core triangular. Este isómero se optimizó de manera correcta conservándose el core triangular (figura 4.9), su ciclómero y su dímero.

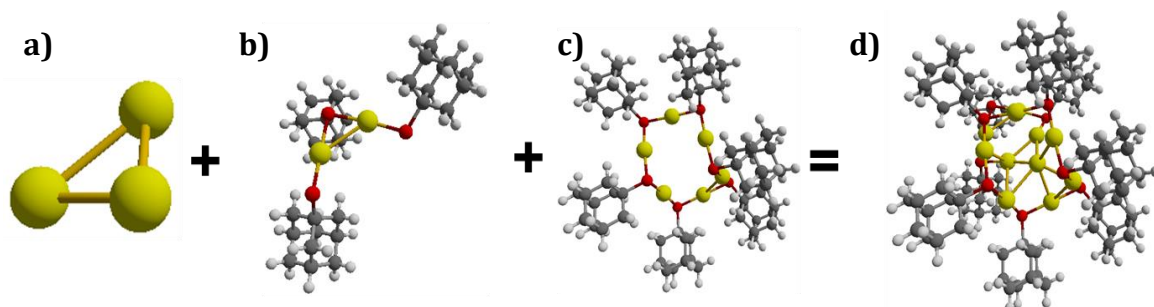


Figura 4.8. Estructura del cúmulo $\text{Au}_{11}(\text{SC}_{10}\text{H}_{15})_9$ Isómero 2 con core triangular con energía relativa de 0 eV. En la imagen podemos apreciar: a) el core central triangular, b) el dímero, c) el ciclo, d) la estructura optimizada. Código de color: átomos de Oro en amarillo, átomos de Azufre en rojo, átomos de Carbono en gris y átomos de Hidrógeno en blanco.

4.1.1.9 Cúmulo $\text{Au}_{11}(\text{SC}_{10}\text{H}_{15})_9$. Isómero 2 con core tetraedral

La configuración con core tetraedral no es mínimo de energía, pero se encuentra muy cercano al mínimo encontrado con core triangular (0.117 eV), por lo que puede ser posible encontrarlo en una síntesis. A pesar de que el resultado para esta configuración cae en el core triangular, se incluye este isómero solo para compararlo con el anterior, en posteriores análisis de distancias solo tomaremos en cuenta el de más baja energía.

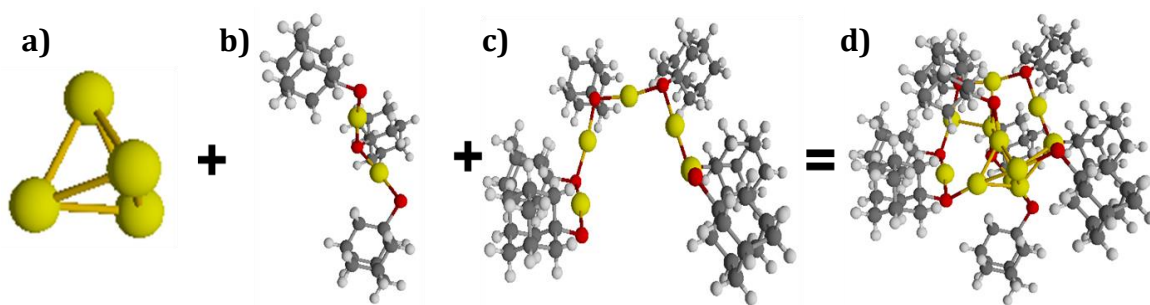


Figura 4.9. Estructura del cúmulo $\text{Au}_{11}(\text{SC}_{10}\text{H}_{15})_9$ Isómero 1 con core tetraedral con una energía de 0.117 eV. En la imagen podemos apreciar: a) el core central tetraédrico, b) el dímico, c) el pentámero, d) la estructura optimizada. Código de color: átomos de Oro en amarillo, átomos de Azufre en rojo, átomos de Carbono en gris y átomos de Hidrógeno en blanco.

4.1.1.10 Cúmulos $\text{Au}_{11}(\text{SR})_9$ calculados. Resumen y conclusiones

En este tamaño 11-9 hemos incluido solamente aquellas estructuras que fueron más importantes para el desarrollo de la investigación, sin embargo, se presenta a continuación en una tabla todos los cálculos realizados.

Pueden notarse muchas estructuras usadas como candidatos y eso nos da confianza en que tenemos variedad en los tipos de estructuras estudiadas y

tenemos estructuras de baja energía. Las tablas están separadas según el tipo de ligando, debido a que para calcular la energía relativa es importante comparar estructuras con el mismo número de átomos y eso implica mismo tipo de ligandos.

Tabla 4.1. Energías relativas de los diferentes isómeros optimizados con metilo y sus respectivas configuraciones estructurales.

Isómero	Configuración	Energía relativa, eV
Isómero 1	$Au_3+Au_2(SCH_3)_3+Au_6(SCH_3)_6$	0.000
Isómero 2	$Au_4+Au_2(SCH_3)_3+Au_5(SCH_3)_6$	0.190
Isómero 3	$Au_4+Au_3(SCH_3)_4+Au_4(SCH_3)_5$	0.338
Isómero 4	$Au_4+Au(SCH_3)_2+Au_6(SCH_3)_7$	0.482

Tabla 4.2. Energías relativas de los diferentes isómeros optimizados con Hidrógeno y sus respectivas configuraciones estructurales.

Isómero	Configuración	Energía relativa, eV
Isómero 1	$Au_3+Au_2(SH)_3+Au_6(SH)_6$	0.000
Isómero 2	$Au_4+Au_2(SH)_3+Au_5(SH)_6$	0.042

Tabla 4.3. Energías relativas de los diferentes isómeros optimizados con Fenilos y sus respectivas configuraciones estructurales.

Isómero	Configuración	Energía relativa, eV
Isómero 1	$Au_4+Au_2(SC_6H_5)_3+Au_5(SC_6H_5)_6$	0.000
Isómero 2	$Au_3+Au_2(SC_6H_5)_3+Au_6(SC_6H_5)_6$	0.225

Tabla 4.4. Energías relativas de los diferentes isómeros optimizados con Adamantil y sus respectivas configuraciones estructurales.

Isómero	Configuración	Energía relativa, eV
Isómero 1	$Au_3+Au_2(SC_{10}H_{15})_3+Au_6(SC_{10}H_{15})_6$	0.000
Isómero 2	$Au_4+Au_2(SC_{10}H_{15})_3+Au_5(SC_{10}H_{15})_6$	0.117

Como puede verse, la preferencia por el core tetraedral para el tamaño 11-9 se incrementa al aumentar el tamaño del ligando. Por ejemplo, si se usa el ligando más simple (-SH), la diferencia es solamente 0.042 eV favoreciendo al core triangular; el ligando -SCH₃ favorece el core triangular sobre el tetraedral por 0.19 eV, mientras que el ligando más grande empleado (Adamantil) favorece este tipo de core por una energía de 0.117 eV. Un core tetraedral es preferido sobre el triangular solamente cuando se usan Fenilos por 0.225 eV. Este resultado es importante porque pone en evidencia que aun cuando la estructura es pequeña, la preferencia por uno u otro tipo de core depende del tipo de ligando usado durante el cálculo.

Aun así, es interesante el haber encontrado un core tetraedral para el 11-9 únicamente cuando se usan Fenilos como ligandos.

4.1.2 Cúmulos Au₁₃(SR)₁₁

A continuación, se discute el Au₁₃(SR)₁₁, llamado 13-11 desde ahora, y se analizan los isómeros estructurales.

4.1.2.1 Cúmulo $\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_{11}$ Isómero 1

Para el caso del 13-11 encontramos que el mínimo de energía posee un ciclómero que protege el core tetraedral, además de un dímero y un monómero (grapas cortas). Esta estructura se determinó casi al final de la investigación y hemos decidido incluirla por la relevancia que aporta a este estudio. Es importante mencionar que la estructura se ha calculado con una corrección tipo Van der Waals que no se había utilizado previamente, el empleo de esta corrección nos arroja un resultado más cercano a la realidad, se utilizó por primera vez para comparar una estructura optimizada por otro grupo de investigación que emplea esta corrección en sus cálculos, para poder compararla hemos re-optimizado el isómero 2 que presentaremos más adelante para ver la diferencia de energía entre ellos, siendo esta diferencia de 0.512 eV favoreciendo esta configuración, por lo tanto, consideramos que en ella yace el mínimo de energía que buscábamos.

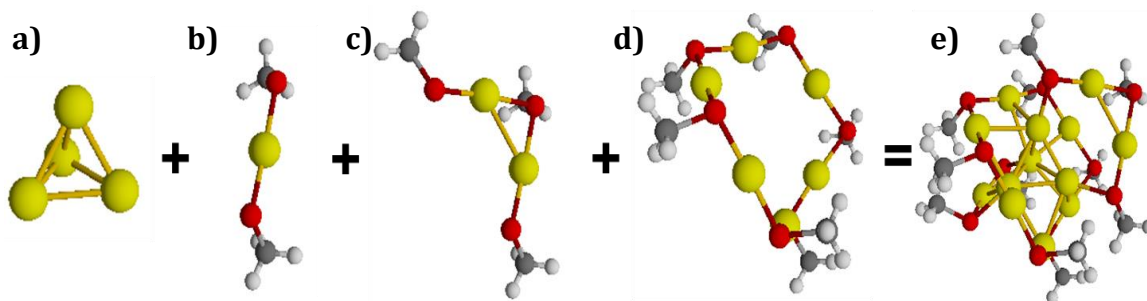


Figura 4.10. Estructura de mínima energía del cúmulo 13-11 protegido con metilos. En la imagen podemos apreciar: a) el core central tipo tetraedro, b) un monómero, c) un dímero, d) un ciclómero, e) la estructura optimizada. Código de color: átomos de Oro en amarillo, átomos de Azufre en rojo, átomos de Carbono en gris y átomos de Hidrógeno en blanco.

4.1.2.2 Cúmulo $\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_{11}$ Isómero 2

La estructura de mínima energía que calculamos sin la corrección de Van der Waals tiene un core tetraédrico protegido por un dímero y un heptámero, la cual resulta nuevamente interesante al mostrar una grapa corta (dímero). Para el caso del 13-11 hay otro isómero que lo sigue muy de cerca en energía, con solo 0.013 eV de diferencia (sin corrección), este tiene una configuración que incluyen grapas más largas, pero con el mismo core tetraédrico, en este tamaño se propusieron tres tipos de core diferentes, pero la preferencia siempre residió en el core tetraédrico.

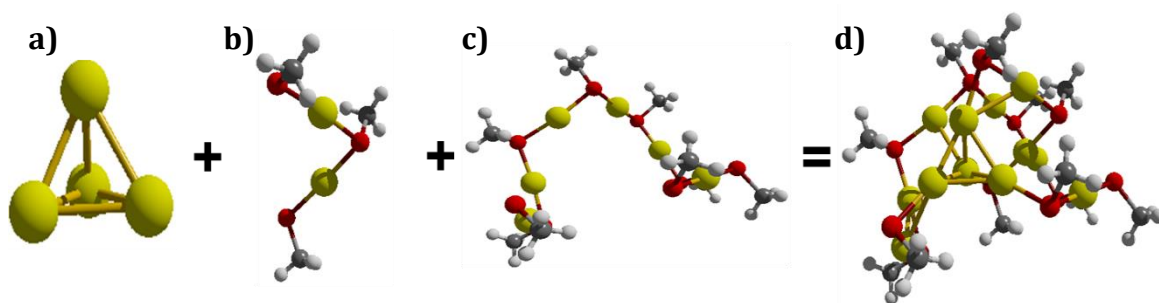


Figura 4.11. Estructura del cúmulo 13-11, $\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_{11}$ isómero 2 con energía relativa de 0.00 eV (sin corrección tipo van der Waals). En la imagen podemos apreciar: a) el core central tipo tetraedro, b) el dímero, c) el heptámero, d) la estructura optimizada. Código de color: átomos de Oro en amarillo, átomos de Azufre en rojo, átomos de Carbono en gris y átomos de Hidrógeno en blanco.

4.1.2.3 Cúmulo $\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_{11}$. Isómero 5 con core triangular

Debido a los resultados obtenidos en el 11-9 donde la preferencia cambió a un core triangular con ligandos cortos (-SH y SCH_3) decidimos utilizar ligandos

grandes. A partir de la estructura optimizada del 11-9 crecimos el dímero para transformarlo en tetrámero y obtener el isómero del 13-11, la estructura optimizada conserv  su core triangular, pero al comparar las energías resultantes nos dimos cuenta de que era mayor energéticamente al que tiene el core tetraédrico, aunque su diferencia entra dentro del rango con solo 0.17 eV de diferencia (este valor es cercano al obtenido para el 11-9). Esta estructura está compuesta de un core tipo triangular protegida por un tetrámero y un ciclómero como se puede apreciar en la figura 4.12.

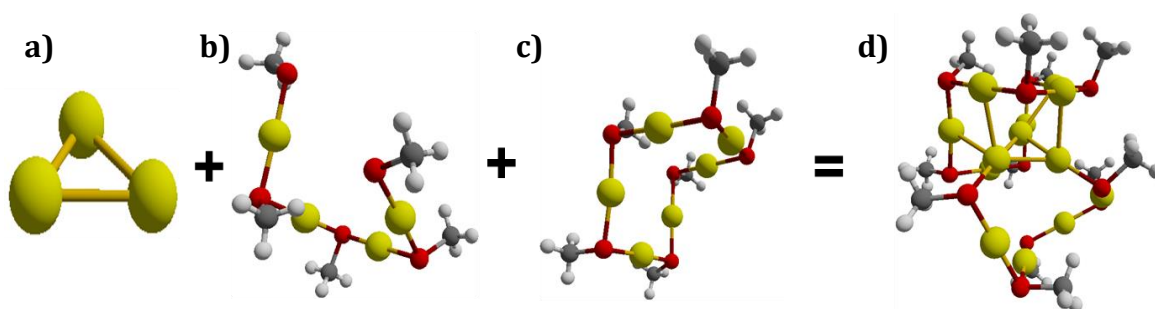


Figura 4.12. Estructura del cúmulo $\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_{11}$ Isómero 5 con core triangular con energía relativa de 0.17 eV. En la imagen podemos apreciar: a) el core central triangular, b) el tetrámero, c) el ciclo Au_6S_6 , d) la estructura optimizada. Código de color:  tomos de Oro en amarillo, átomos de Azufre en rojo, átomos de Carbono en gris y átomos de Hidrógeno en blanco.

4.1.2.4 Cúmulo $\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_{11}$. Isómero 7 con core octaédrico

Se eligió incluir en el estudio un core octaédrico protegido por un monómero y tres dímeros como se aprecia en la figura 4.13. La diferencia de energía entre esta configuración y el mínimo fue de casi 1.00 eV, además de perder la geometría propia de un octaedro y quedar deformado al final de la optimización. Esto descarta un core octaédrico central en este tamaño.

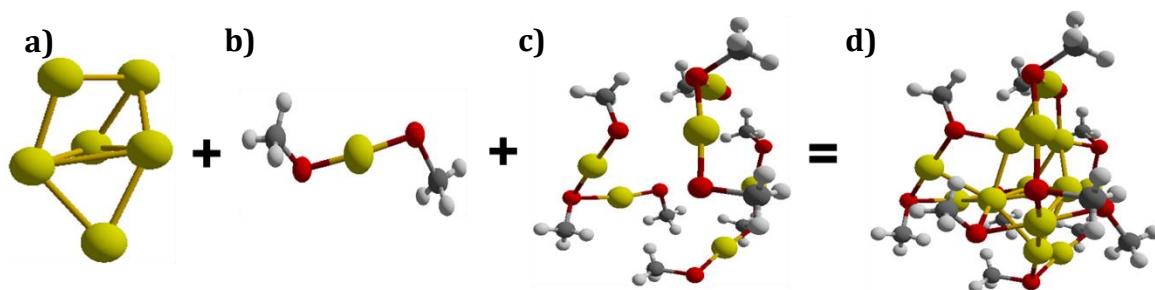


Figura 4.13. Estructura del cúmulo $\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_{11}$. Isómero 7 con energía relativa de 0.990 eV. En la imagen podemos apreciar: a) el core central tipo octaedro, b) el monómero, c) los tres dímeros, d) la estructura optimizada. Código de color: átomos de Oro en amarillo, átomos de Azufre en rojo, átomos de Carbono en gris y átomos de Hidrógeno en blanco.

4.1.2.5 Cúmulo $\text{Au}_{13}(\text{PCH}_3)_{11}$

Se hizo el mismo cambio de azufres por fósforos que en el caso del 11-9, el resultado obtenido en esta optimización es similar donde los Fósforos inducen una distorsión enorme en la estructura, lo cual provocó la pérdida del core tetraedral y la modificación de las grapas. En la Figura 4.14 podemos observar que la estructura optimizada posee un core triangular.

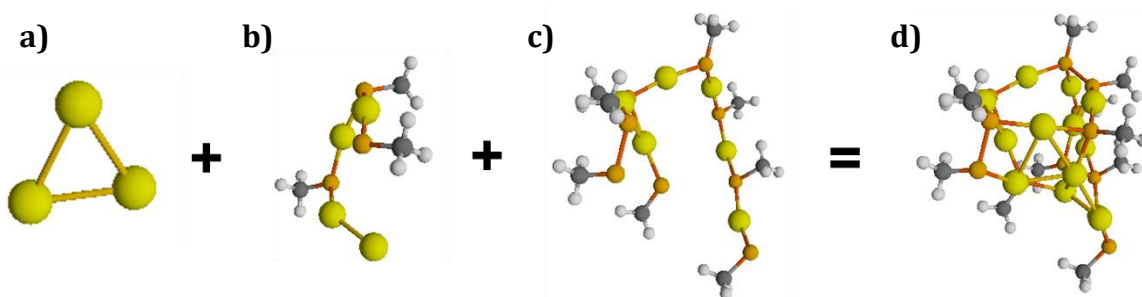


Figura 4.14. Estructura del cúmulo $\text{Au}_{13}(\text{PCH}_3)_{11}$. En la imagen podemos ver: a) un core triangular resultado de la optimización, b) una estructura tipo tetrámero donde perdió un átomo de Azufre, c) una grapa larga que carece de forma, d) la estructura optimizada. Código de color: átomos de Oro en amarillo, átomos de Fosforo en naranja, átomos de Carbono en gris y átomos de Hidrógeno en blanco.

4.1.2.6 Cúmulo $\text{Au}_{13}(\text{SH})_{11}$ Isómero 2

El cúmulo presentado a continuación constituye la primer estructura calculada en el desarrollo de la tesis, posteriormente se calculó un segundo isómero optimizado únicamente con Hidrógenos del cual resultó una energía mayor a la encontrada en esta estructura por 0.740 eV. La configuración de esta estructura es un core tetraédrico protegido por un dímero y un heptámero.

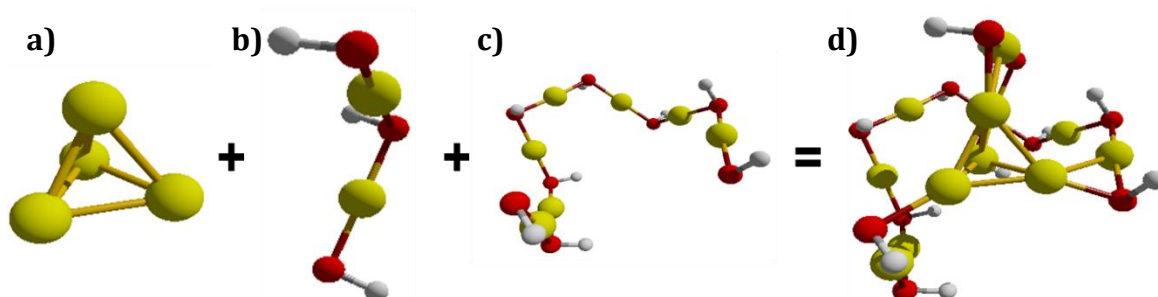


Figura 4.15. Estructura del cúmulo $\text{Au}_{13}(\text{SH})_{11}$ isómero 2 con energía relativa de 0 eV (sin corrección de Van der Waals). En la imagen se muestra: a) el core central tipo tetraedro, b) el dímero, c) el heptámero, d) la estructura optimizada. La representación como esferas y cilindros sigue el código de color: átomos de Oro en amarillo, átomos de Azufre en rojo y átomos de Hidrógeno en blanco.

4.1.2.7 Cúmulo $\text{Au}_{13}(\text{SC}_6\text{H}_5)_{11}$

El efecto de los ligandos en el 13-11 es estudiado al cambiar a fenilos. Similarmente como en el 11-9, los enlaces Oro-Azufre y Oro-Oro sufren una compactación ligera respecto a la misma estructura optimizada con metilos, lo que provoca que tengamos presentes más enlaces Oro-Oro. Esto nos

permite concluir que debido a los enlaces Oro-Oro, la estructura es más estable, siendo una de las tres interacciones fundamentales que se dan en esta clase de cúmulos.

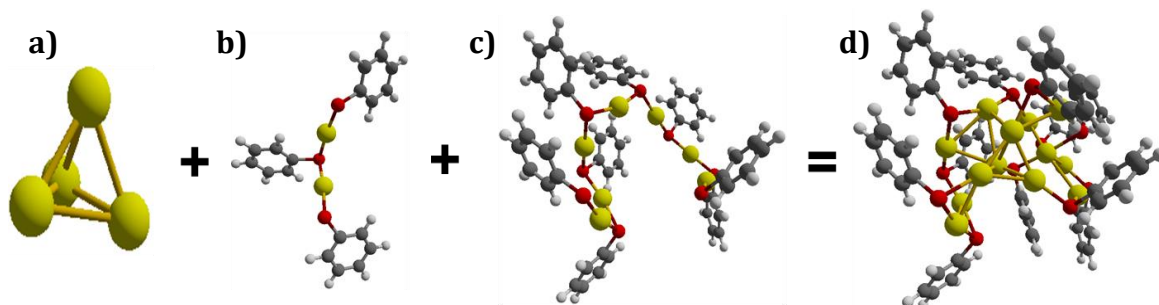


Figura 4.16. Estructura del cúmulo $\text{Au}_{13}(\text{SC}_6\text{H}_5)_{11}$. En la imagen podemos apreciar: a) el core central tipo tetraedro, b) el dímero, c) el heptámero, d) la estructura optimizada. Código de color: átomos de Oro en amarillo, átomos de Azufre en rojo, átomos de Carbono en gris y átomos de Hidrógeno en blanco.

4.1.2.8 Cúmulo $\text{Au}_{13}(\text{SC}_{10}\text{H}_{15})_{11}$

Esta estructura en presencia del adamantil, presentó un aumento ligero de la distancia del enlace Azufre-Carbono, tal como se puede apreciar en el 11-9. Mientras que las grapas y el core se mantienen como las propusimos y durante la optimización sus posiciones variaron menos.

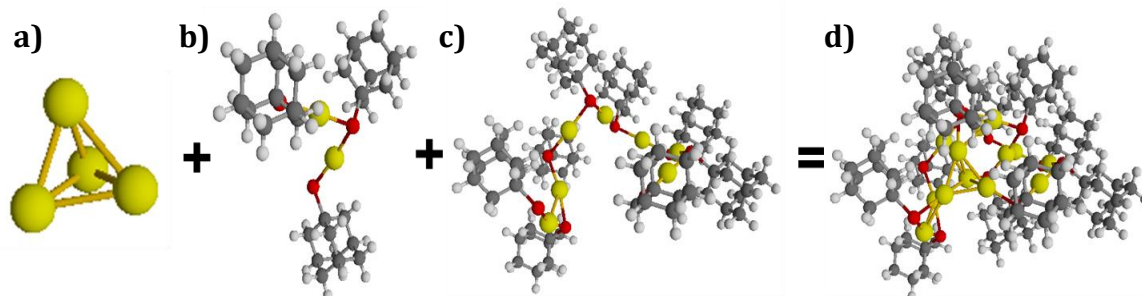


Figura 4.17. Estructura del cúmulo $\text{Au}_{13}(\text{SC}_{10}\text{H}_{15})_{11}$. En la imagen se puede apreciar: a) el core tetraedral, b) el dímero, c) el heptámero, d) la estructura optimizada. Código de color: átomos de Oro en amarillo, átomos de Azufre en rojo, átomos de Carbono en gris y átomos de Hidrógeno en blanco.

4.1.2.9 Cúmulos Au₁₃(SR)₁₁ calculados. Resumen y conclusiones

A continuación, presentamos las energías relativas de los candidatos incluidos para encontrar el mínimo de energía. Se resume la información en las siguientes tablas. El criterio de ordenamiento sigue la misma pauta que las anteriores.

Tabla 4.5. Energías relativas de los diferentes isómeros optimizados con metilo y sus respectivas configuraciones estructurales.

Isómero	Configuración	Energía relativa, eV
Isómero 1	Au ₄ +Au ₂ (SCH ₃) ₃ + Au(SCH ₃) ₂ + Au ₆ (SCH ₃) ₆	-
Isómero 2	Au ₄ +Au ₂ (SCH ₃) ₃ +Au ₇ (SCH ₃) ₈	0.000
Isómero 3	Au ₄ +Au ₄ (SCH ₃) ₅ +Au ₅ (SCH ₃) ₆	0.013
Isómero 4	Au ₄ +Au ₄ (SCH ₃) ₅ +Au ₅ (SCH ₃) ₆	0.032
Isómero 5	Au ₃ +Au ₄ (SCH ₃) ₅ +Au ₆ (SCH ₃) ₆	0.170
Isómero 6	Au ₄ +Au ₃ (SCH ₃) ₄ +Au ₆ (SCH ₃) ₇	0.187
Isómero 7	Au ₆ +3[Au ₂ (SCH ₃) ₃]+Au(SCH ₃) ₂	0.990

Tabla 4.6. Energías relativas de los diferentes isómeros optimizados con Hidrógeno y sus respectivas configuraciones estructurales.

Isómero	Configuración	Energía relativa, eV
Isómero 1	Au ₄ +Au ₂ (SH) ₃ + Au(SH) ₂ + Au ₆ (SH) ₆	-
Isómero 2	Au ₄ +Au ₂ (SH) ₃ +Au ₇ (SH) ₈	0.000
Isómero 3	Au ₄ +Au ₂ (SH) ₃ +Au ₇ (SH) ₈	0.743

Tabla 4.7. Estructuras optimizadas con cambio de ligando, se muestra sus respectivas configuraciones estructurales.

Estructura	Configuración
Au₁₃(SR)₁₁ con Fósforo	Au ₄ +Au ₂ (PCH ₃) ₃ +Au ₇ (PCH ₃) ₈
Au₁₃(SR)₁₁ con Fenilo	Au ₄ +Au ₂ (SC ₆ H ₅) ₃ +Au ₇ (SC ₆ H ₅) ₈
Au₁₃(SR)₁₁ con Adamantil	Au ₄ +Au ₂ (SC ₁₀ H ₁₅) ₃ +Au ₇ (SC ₁₀ H ₁₅) ₈

En el cúmulo 13-11 la diferencia entre un core triangular y tetraedral (cuando se usa -SCH₃) es parecido al obtenido para el 11-9. Sin embargo, en este tamaño el mínimo de energía posee un core tetraedral y hay varios isómeros con core tetraedral cercanos en energía. Con respecto al mínimo con core tetraedral, está protegido con un dímero y un heptámero, seguido en energía por el isómero protegido con tetrámero y pentámero (Isómero 3 e Isómero 4). Existe un isómero con core tetraedral que posee trímero y hexámero (isómero 6) pero que está alejado por 0.187 eV. Podemos concluir que para el 13-11 se prefieren las grapas más largas como lo es el heptámero. Además, el isómero con core triangular está alejado del mínimo de energía.

4.1.3 Cúmulos Au₁₅(SR)₁₃

En la siguiente discusión incluimos otro tamaño, el 15-13 y estudiamos el efectos de los ligandos.

4.1.3.1 Cúmulo $\text{Au}_{15}(\text{SCH}_3)_{13}$

Para comparar las características estructurales de los dos tamaños previamente calculados, retomamos el modelo propuesto por Alfredo Tlahuice el cual nos sirve de base y se reoptimiza con Orca para poder efectuar las comparaciones de forma más precisa.

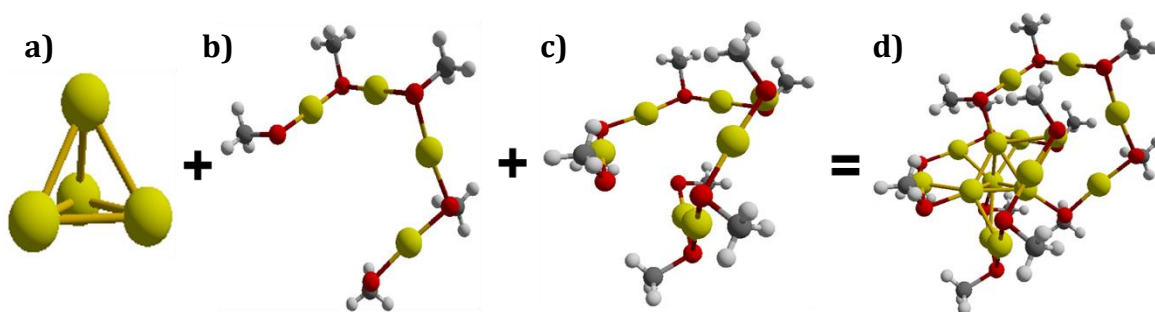


Figura 4.18. Estructura del cúmulo $\text{Au}_{15}(\text{SCH}_3)_{13}$. En la imagen podemos apreciar: a) el core central tipo tetraedro, b) el tetrámero, c) el heptámero, d) la estructura optimizada. Código de color: átomos de Oro en amarillo, átomos de Azufre en rojo, átomos de Carbono en gris y átomos de Hidrógeno en blanco.

4.1.3.2 Cúmulo $\text{Au}_{15}(\text{SH})_{13}$

Se cambia el ligando por uno más simple como lo es el Hidrógeno. Al comparar las gráficas de distancias de la estructura que tiene metilos contra la que tiene Hidrógenos, podemos ver similitud en los enlaces Oro-Oro. Las estructuras sufren cambios mínimos durante la optimización y el tamaño de los enlaces se conserva, por lo que usar Hidrógenos es una muy buena

aproximación a lo obtenido con metilos, reduciendo el tiempo de cálculo de manera significativa.

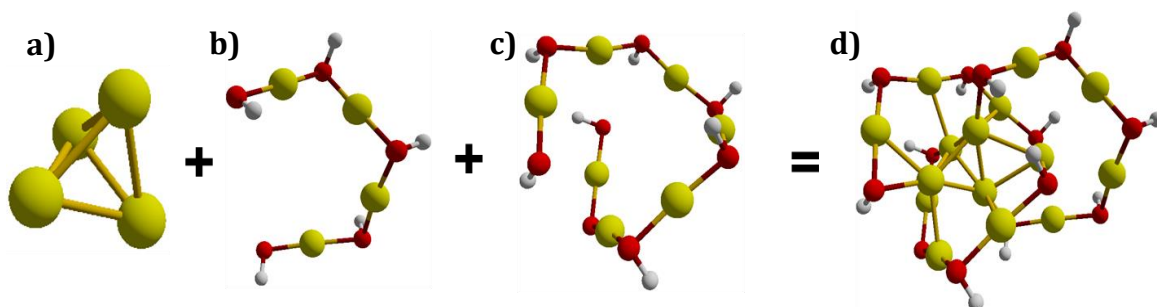


Figura 4.19. Estructura del cúmulo $\text{Au}_{15}(\text{SH})_{13}$. De izquierda a derecha podemos apreciar el core central tipo tetraedro, el tetrámero y el heptámero. Código de color: átomos de Oro en amarillo, átomos de Azufre en rojo y átomos de Hidrógeno en blanco.

4.1.3.3 Cúmulo $\text{Au}_{15}(\text{PCH}_3)_{13}$

Hicimos el cambio de Azufre por Fósforos en el modelo del 15-13. Durante la optimización perdemos el core tipo tetraedro, debido a que los Fósforos inducen en la estructura una distorsión mayor que cuando se encuentran presentes los azufres. Este resultado de la distorsión inducida por los fenilos es general para los tres tamaños analizados. Además, los enlaces Oro-Fósforo y Fósforo-Carbón son ligeramente mayores que cuando se encuentra presente el azufre.

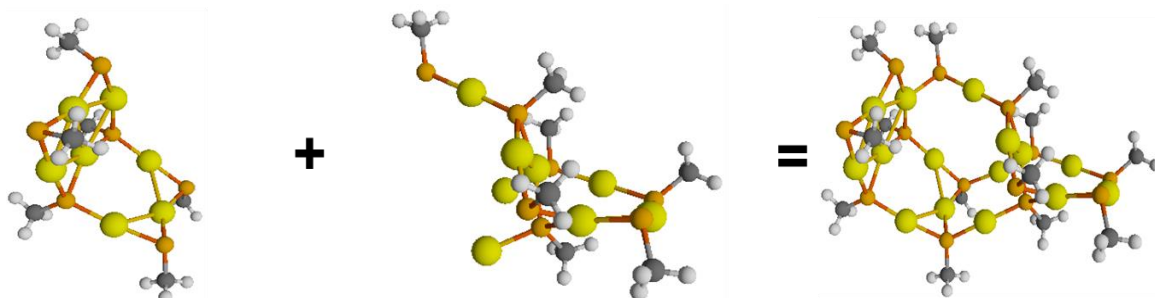


Figura 4.20. Estructura del cúmulo $\text{Au}_{15}(\text{PCH}_3)_{13}$. En la imagen se puede apreciar que esta estructura se alargó durante la optimización, abriéndose completamente y deformándose completamente. Código de color: átomos de Oro en amarillo, átomos de Fosforo en naranja, átomos de Carbono en gris y átomos de Hidrógeno en blanco.

4.1.3.4 Cúmulo $\text{Au}_{15}(\text{SC}_6\text{H}_5)_{13}$

Al cambiar los ligandos por fenilos, la tendencia es muy similar a los dos tamaños pasados, además debido a la presencia de los fenilos las distancias Au-S se acortan un poco, esta diferencia puede ser no detectable para un caso experimental, pero en nuestra gráfica de distancias es apreciable esa ligera variación.

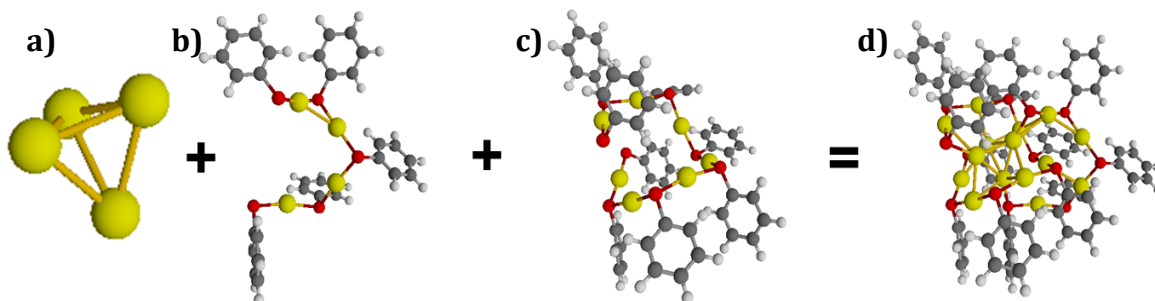


Figura 4.21. Estructura del cúmulo $\text{Au}_{15}(\text{SC}_6\text{H}_5)_{13}$. En la imagen podemos apreciar: a) el core central tipo tetraedro, b) el tetrámero, c) el heptámero, d) la estructura optimizada. Código de color: átomos de Oro en amarillo, átomos de Azufre en rojo, átomos de Carbono en gris y átomos de Hidrógeno en blanco.

4.2 Análisis estructural

En esta sección se analiza las tendencias en los diferentes tamaños de cúmulos con sus distintas configuraciones, así como los efectos estructurales que inducen los diferentes ligandos empleados durante el estudio. Se analiza cada tamaño de manera independiente y al final de esta sección se hace un análisis comparativo de las tres estructuras de mínima energía.

4.2.1 Análisis de distancias de los cúmulos $\text{Au}_{11}(\text{SR})_9$

El efecto de ligandos en el caso del 11-9 es evidente porque al usar -SH se tienen más enlaces Oro-Oro con respecto al optimizado con metilos. Mientras que el optimizado con Fósforos muestra enlaces Oro-Oro muy distorsionados. Sin embargo, la distancia de enlace entre Fósforo-Oro es muy similar a la encontrada en presencia de Azufre. Por otra parte, ligandos más grandes cambian la preferencia del core central, pasando de triangular a tetraedral. Sin embargo, se nota un muy ligero cambio en las distancias de enlace Oro-Azufre; en el caso de los fenilos podemos observar enlaces ligeramente más cortos, mientras que para el adamantil este enlace se vuelve ligeramente más largo. Todo estos resultados están basados en el análisis de la figura 4.22

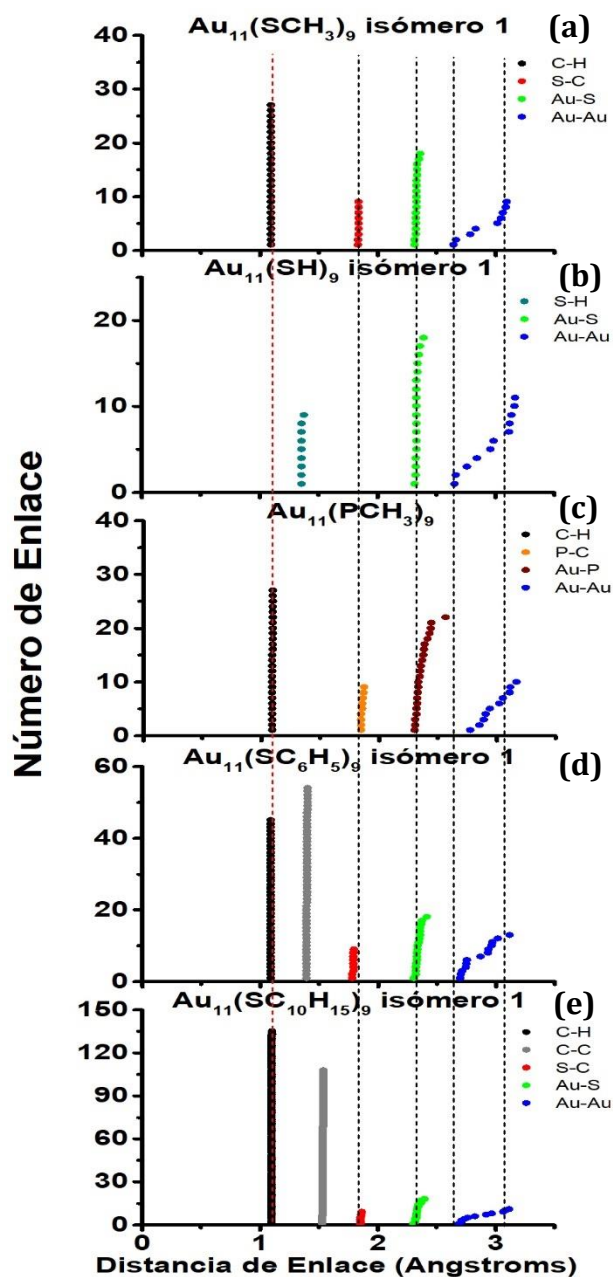


Figura 4.22. Gráfica de distancias de enlace entre los diferentes átomos presentes en las moléculas del $\text{Au}_{11}(\text{SR})_9$ optimizado con: a) Metilos (-SCH₃), b) Hidrógenos (-SH), c) Fosfinas (-PCH₃), d) Fenilos (-SC₆H₅), e) Adamantil (-SC₁₀H₁₅). La gráfica a) y b) corresponden a estructuras con un core triangular, mientras que las gráficas d) y e) corresponden a estructuras con core tetraedral. Es notable que el core triangular del mínimo de energía protegido con -SH posee distancias Au-Au más compactas que en el caso del protegido con -SCH₃. Además, el adamantil parece distorsionar menos los enlaces Au-Au que el fenilo.

4.2.2 Análisis de distancias de los cúmulos Au₁₃(SR)₁₁

4.2.2.1 Análisis de distancias de los cúmulos Au₁₃(SCH₃)₁₁

En este tamaño se consideraron tres distintos tipos de core, el tetraédrico (isómero 1), el triangular (isómero 6) y el octaédrico (isómero 7). Al ver la comparación de las distancias entre estos tres distintos (Figura 4.23) isómeros vemos que los cambios se pueden apreciar en los enlaces Oro-Azufre y Oro-Oro. Los enlaces Oro-Azufre son más distorsionados en el caso del isómero 7, mientras que los enlaces Oro-Oro, en el caso del isómero 1 aparecen en mayor cantidad. Esto se atribuye a las interacciones que tiene el ciclómero con el propio core; siendo el isómero 6 el que menor cantidad de enlaces Oro-Oro posee, mientras que en el isómero 7, estos se encuentran completamente dispersos. El isómero 7 es parecido al isómero 1 desde su análisis de distancias de enlace, pero se observan grupos de distancias muy similares.

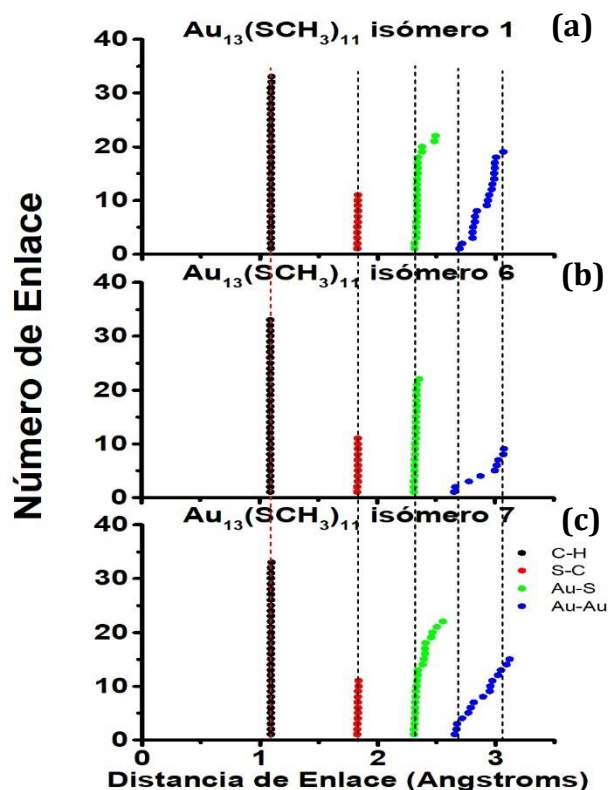


Figura 4.23. Gráfica de distancias de enlace entre los diferentes átomos presentes en los isómeros con metilo del $\text{Au}_{13}(\text{SR})_{11}$. El orden de las gráficas corresponde a las estructuras con core: a) tetraédrico, b) triangular, c) octaédrico. Es evidente que el isómero con core octaédrico (isómero 7) posee los enlaces Au-S y Au-Au más distorsionados.

4.2.2.2 Análisis de distancias de los cúmulos $\text{Au}_{13}(\text{SR})_{11}$

El análisis de los isómeros del 13-11 nos lleva a obtener comportamientos similares a los de los isómeros del 11-9. En la Figura 4.24 podemos apreciar que la distancia de enlace Oro-Fósforo es muy similar, y podemos ver para los enlaces Azufre-Oro la misma tendencia de reducción del enlace en presencia de fenilos (Gráfica d en la figura 4.24) y un ligero alargamiento en presencia del adamantil (Gráfica e en la figura 4.24). Por último, el rango de los enlaces

Oro-Oro es constante para todas las configuraciones, solamente en la que fue optimizada con Fósforos muestran un par de enlaces fuera del rango, esto lo podemos vincular con la distorsión que sufre la estructura.

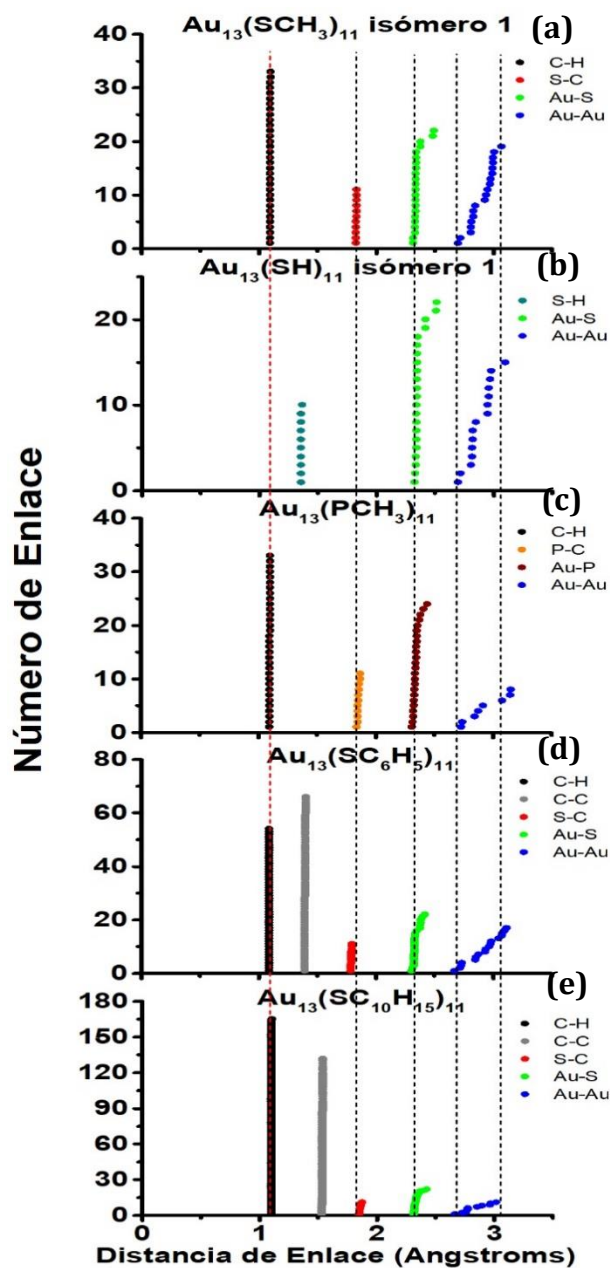


Figura 4.24. Gráfica de distancias de enlace entre los diferentes átomos presentes en las diferentes configuraciones del Au₁₃(SR)₁₁ optimizado con: a) Metilos (-SCH₃), b) Hidrógenos (-SH), c) Fosfinas (-PCH₃), d) Fenilos (-SC₆H₅), e) Adamantil (-SC₁₀H₁₅).

4.2.3 Análisis de distancias de los cúmulos Au₁₅(SR)₁₃

4.2.3.1 Análisis de distancias de los cúmulos Au₁₅(SR)₁₃

En el 15-13 no fue posible obtener el optimizado con adamantil por el número grande de átomos presentes, lo cual se refleja en un cálculo muy pesado. Al analizar este último tamaño podemos observar una tendencia en la longitud de los enlaces para las configuraciones que hemos propuesto. Nuevamente la distancia Oro-Fósforo y Fósforo-Carbón es muy similar, lo cual sucede en los dos tamaños anteriores. Para el caso de los fenilos nuevamente se tiene una disminución de la longitud de enlace Oro-Azufre. Ver Figura 4.25 que incluye las gráficas de distancia del 15-13 con varios ligandos.

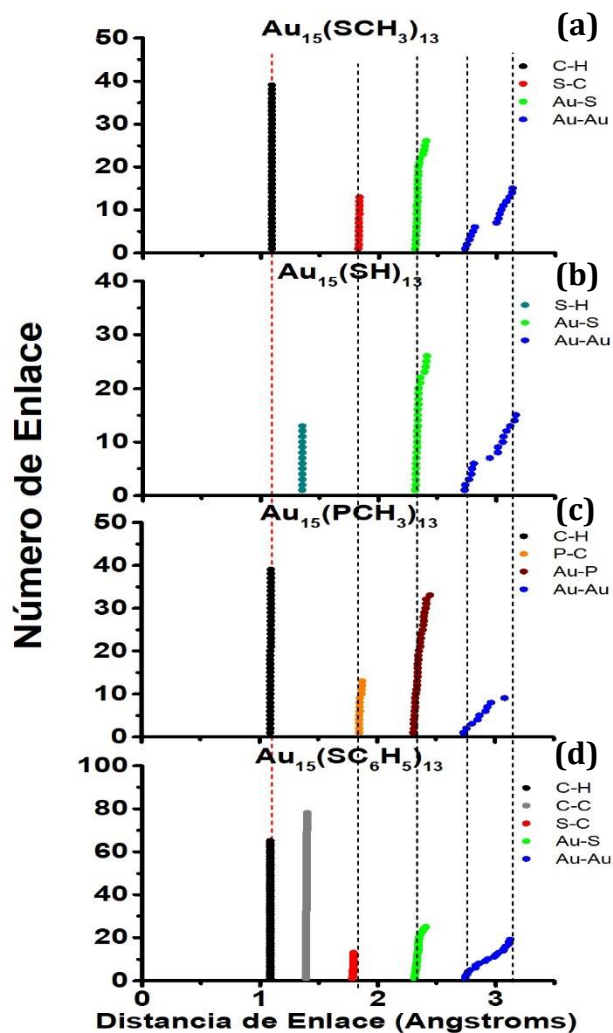


Figura 4.25. Gráfica de distancias de enlace entre los diferentes átomos presentes en las diferentes configuraciones del $Au_{15}(SR)_{13}$ optimizado con: a) Metilos (-SCH₃), b) Hidrógenos (-SH), c) Fosfinas (-PCH₃), d) Fenilos (-SC₆H₅). En el caso del optimizado con fenilos, gráfica d), muestra una gran distorsión en los enlace Au-Au, sin embargo, parece poseer los enlaces Au-Au más cortos.

4.2.4 Análisis de distancias de los mínimos optimizados con metilos

Al comparar los mínimos protegidos con metilos, se encuentra que el 11-9 y el 13-11 son similares, siendo la diferencia más grande el tipo de core con el

que cuentan (Figura 4.26). Podemos ver que la principal diferencia entre estos tres tamaños radica principalmente en los enlaces Oro-Oro. Para el caso del 11-9 el core triangular tiene enlaces Oro-Oro más cortos, además de que esta estructura cuenta con el menor número de enlaces. El 13-11 cuenta con una cantidad más grande de enlaces Oro-Oro, incluso comparada con el 15-13, donde al haber más átomos, esperaríamos encontrar mayor cantidad de estos enlaces. Esto es atribuible, a una mayor interacción de la grapa con el core tetraedral. Se aprecian un par de desviaciones pequeñas en los enlaces Oro-Azufre, la mayor parte de los enlaces son muy parecidos dentro de la estructura y con respecto a los otros tamaños.

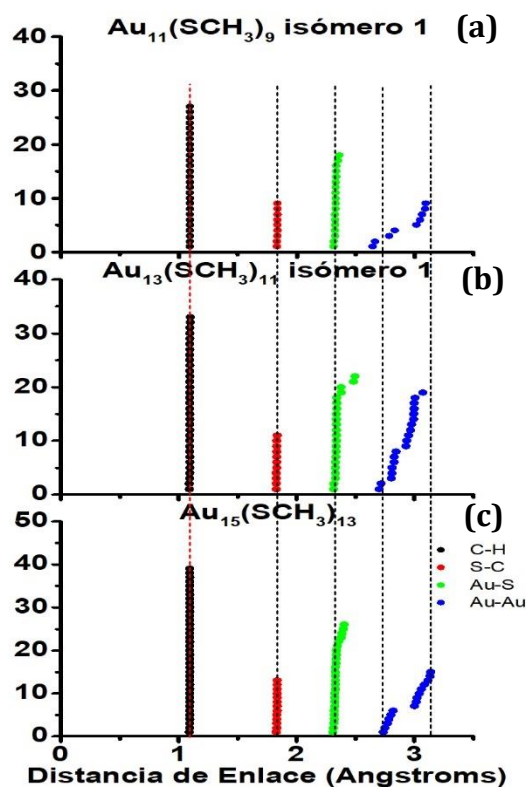


Figura 4.26. Gráfica de distancias de los mínimos de energía protegidos con metilos: a) Au₁₁(SR)₉, b) Au₁₃(SR)₁₁, c) Au₁₅(SR)₁₃.

Con este análisis podemos concluir que las diferencias más marcadas se encuentran al hacer un cambio de ligando. Al comparar las estructuras que cuentan con un mismo ligando podemos observar ciertas similitudes, inclusive cuando el tamaño es diferente. Desde el análisis estructural, es justificable la realización del estudio del efecto de los ligandos.

4.3 Espectros IR

Se hace un análisis IR de las estructuras más relevantes. Este análisis puede ser útil durante la confirmación experimental de los tamaños estudiados. Recordemos que los espectros vibracionales (IR y Raman) son huellas digitales de cada compuesto, de manera que pueden ser comparados con los espectros experimentales. Para el caso de los cúmulos de Oro protegidos con tioles hay dos rangos de interés, el primero es de 0-400 cm^{-1} porque en esta región hay vibraciones en el core y las grapas. Fuera del rango mencionado, tenemos información de los grupos o enlaces presentes en los ligandos. Experimentalmente no es posible tener al core o las grapas separadas, esto es debido a que, al encontrarse en esta forma, adquieren diferentes configuraciones que no son las tratadas en la investigación, inclusive la carga con las que se han calculado difiere; motivo por el cual no podemos calcular los espectros IR y Raman de cada una de las componentes separadas.⁴⁰

4.3.1 Análisis IR en los cúmulos Au₁₁(SR)₉

Al analizar el primer rango (gráficas de la derecha en Fig. 4.27) podemos ver únicamente vibraciones correspondientes a enlaces Oro-Azufre y aparecen además un par de vibraciones Oro-Oro. A partir de los 400 cm⁻¹ (gráficas de la izquierda en Fig. 4.27) se aprecian vibraciones donde están incluidos los ligandos, típicamente los primeros en aparecer son entre enlaces Carbono-Carbono, los relativos a vibraciones de Carbono-Hidrógeno suelen aparecer a un número de onda mayor (alrededor de 3000 cm⁻¹) presentándose como un pico intenso. Cabe destacar que las dos primeras configuraciones mostradas en la gráfica de IR contienen un core triangular, podemos ver muchas similitudes en sus respectivos espectros en el rango de 0-400 cm⁻¹. Los ligandos más grandes muestran similitud en un par de picos intensos en el IR.

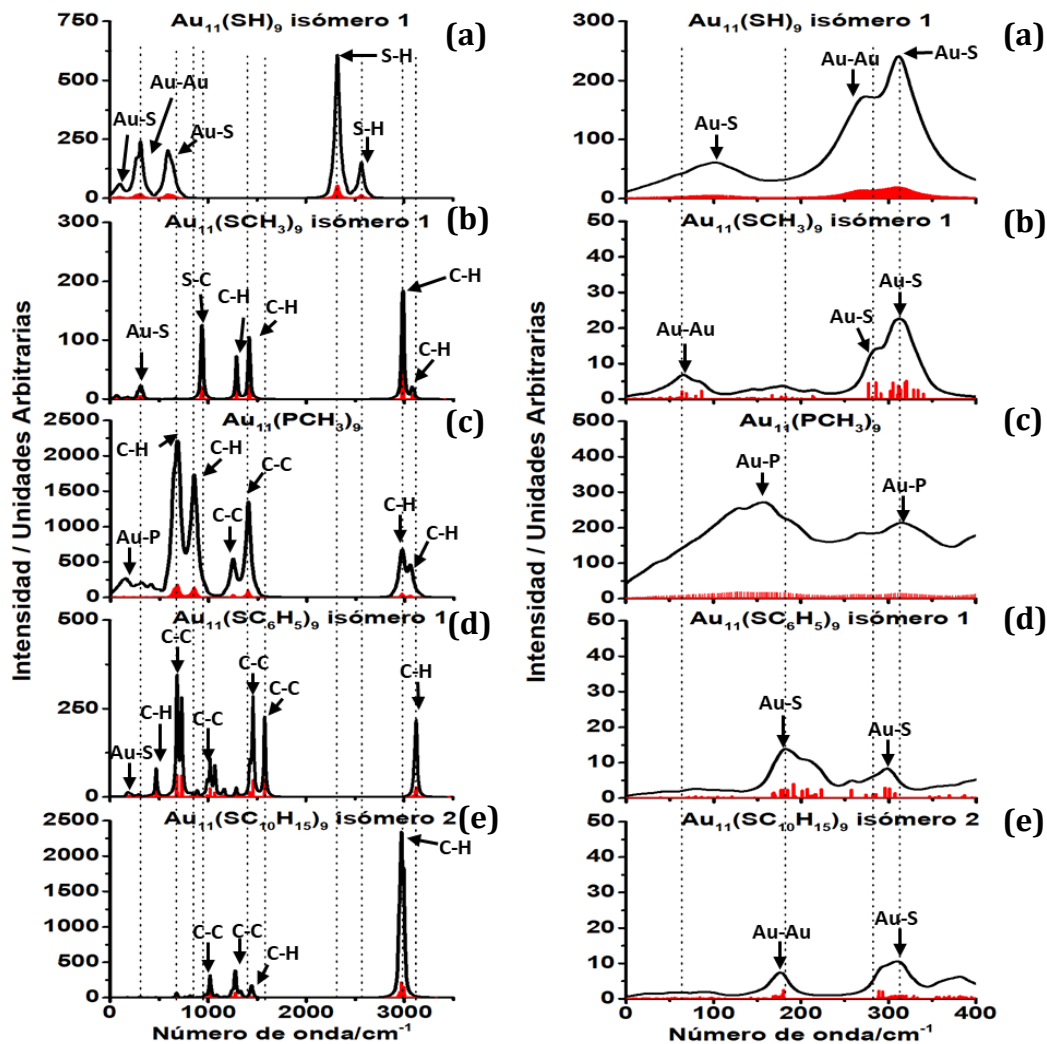


Figura 4.27. Gráfica de absorción IR para estructuras del cúmulo $\text{Au}_{11}(\text{SR})_9$. Izquierda: Rango de $0\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$. Derecha: Rango de $0\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. En la imagen podemos apreciar podemos ver el $\text{Au}_{11}(\text{SR})_9$ optimizado con: a) Hidrógenos (-SH), b) Metilos (-SCH₃), c) Fosfinas (-PCH₃), d) Fenilos (-SC₆H₅) y e) Adamantil (-SC₁₀H₁₅). Las similitudes en los picos se tienen para el rango de $0\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$, las optimizadas con -SH y -SCH₃ presentan un par de picos más parecidos ($100\text{ y }300\text{ cm}^{-1}$), mientras que los mismo ocurre para el caso del fenilo y adamantil. Esto parece decirnos que independientemente del tipo de ligandos, las vibraciones debidas al core del 11-9 son parecidas permitiendo identificar el tipo de core.

4.3.2 Análisis IR en los cúmulos Au₁₃(SR)₁₁

En el 13-11 podemos observar que aparecen más picos en el rango de 0-400 cm⁻¹, nuevamente vemos vibraciones en enlaces Oro-Azufre y Oro-Oro. Para frecuencias mayores a 400 cm⁻¹ observamos que para ligandos pequeños aparecen vibraciones relativas a los enlaces Azufre-Carbono o Fósforo-Carbono, mientras que para ligandos grandes como fenilos y adamantil las vibraciones las vemos en los enlaces Carbono-Carbono. Alrededor del rango de 3000 cm⁻¹ las vibraciones Carbono-Hidrógeno y Azufre-Hidrógeno, presentándose como picos intensos.

En general, se observa que en el rango de 0 a 400 cm⁻¹, donde se tiene las vibraciones del core y las grapas, se tiene similitud en los picos presentes. El número mayor de picos implica que el core o las grapas son ligeramente más distorsionadas que para el caso del 11-9. De nueva cuenta, los picos de los cores del 13-11 con -SH y SCH₃ son parecidos, al igual que pasa con los protegidos con fenilos y adamantil.

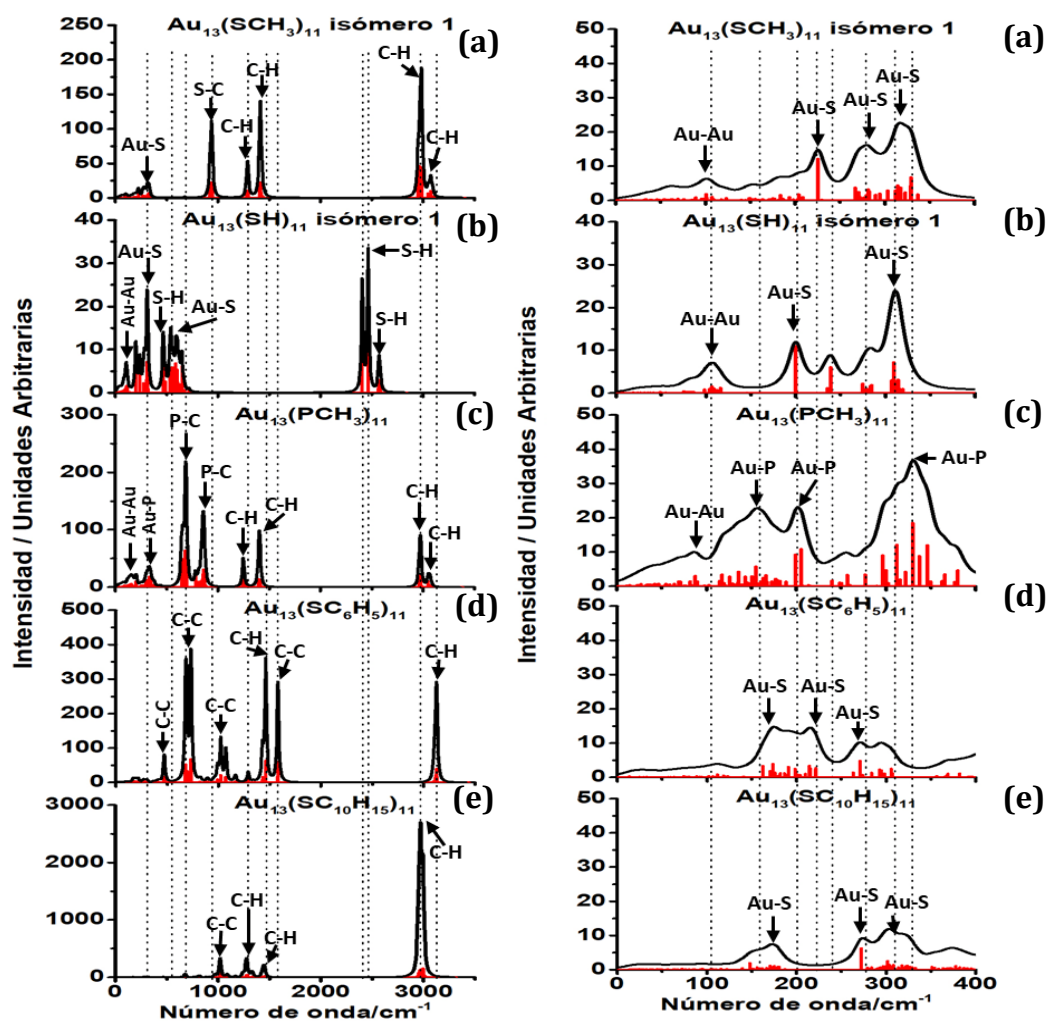


Figura 4.28. Gráfica de absorción IR para estructuras del cúmulo $\text{Au}_{13}(\text{SR})_{11}$. Izquierda: Rango de $0\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$. Derecha: Rango de $0\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. En la imagen podemos ver el $\text{Au}_{13}(\text{SR})_{11}$ optimizado con: a) Metilos ($-\text{SCH}_3$), b) Hidrógenos ($-\text{SH}$), c) Fosfinas ($-\text{PCH}_3$), d) Fenilos ($-\text{SC}_6\text{H}_5$) y e) Adamantil ($-\text{SC}_{10}\text{H}_{15}$).

4.3.3 Análisis IR en los cúmulos $\text{Au}_{15}(\text{SR})_{13}$

Por último, al analizar el 15-13 podemos observar una similitud con la cantidad de picos presentes en el 13-11. Se aprecia que los picos encontrados en el rango $0\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ no son tan intensos como los que encontramos en el resto del espectro, esto se repite en los tres tamaños para la mayoría de las

configuraciones; en esta primer región para el 15-13 volvemos a encontrar vibraciones relativas a enlaces Oro-Oro y Oro-Azufre. Para Ligandos pequeños y frecuencias mayores a 400 cm^{-1} volvemos a ver la aparición de vibraciones en los enlaces Azufre-Carbono y Fósforo-Carbono, mientras que en ligandos mayores estas vibraciones corresponden a los enlaces Carbono-Carbono, un pico intenso aparece en el rango de los 3000 cm^{-1} atribuyéndoselo al enlace Carbono-Hidrógeno.

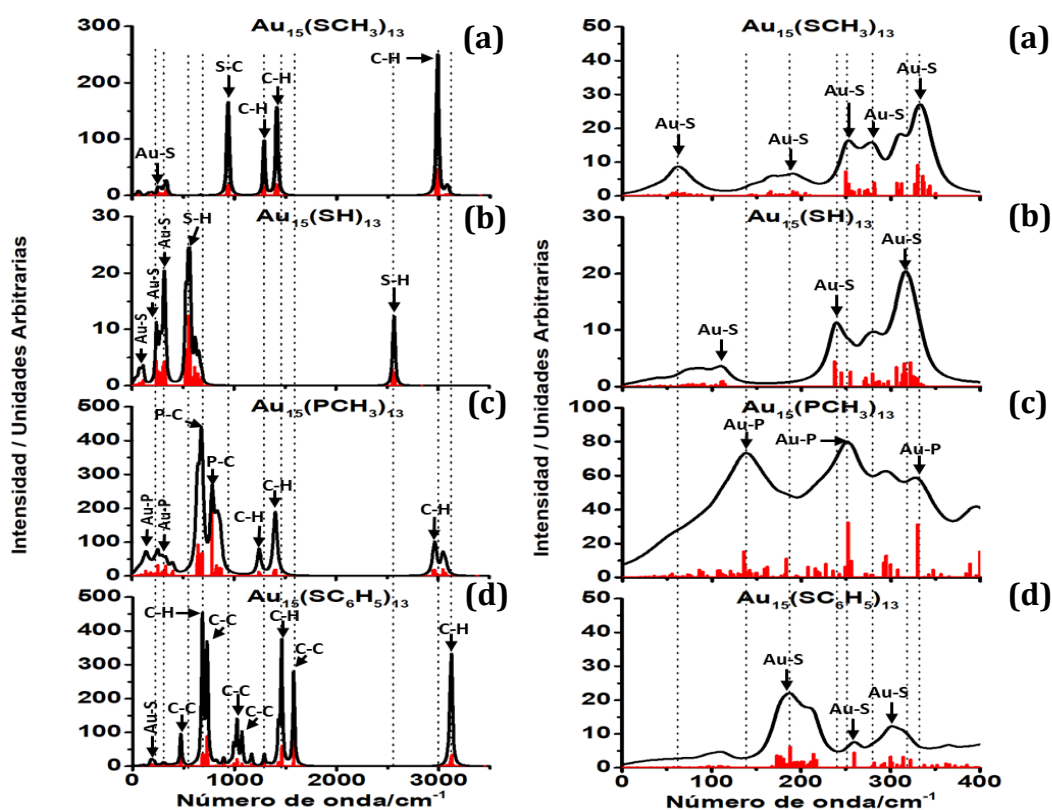


Figura 4.29. Gráfica de absorción IR para estructuras del cúmulo $\text{Au}_{15}(\text{SR})_{13}$. Izquierda: Rango de $0\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$. Derecha: Rango de $0\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. En la imagen podemos ver el $\text{Au}_{15}(\text{SR})_{13}$ optimizado con: a) Metilos ($-\text{SCH}_3$), b) Hidrógenos ($-\text{SH}$), c) Fosfinas ($-\text{PCH}_3$) y d) Fenilos ($-\text{SC}_6\text{H}_5$). Es evidente que las estructura con fenilos, posee picos intensos alrededor de 200 y 300 cm^{-1} .

En la Figura 4.29 se nota que la estructura optimizada con -SH, posee menos picos en el rango de 0 a 400 cm^{-1} y que al aumentar a -SCH₃, los picos presentes se relacionan. Sin embargo, los picos aumentan en número y podemos atribuirlo a la presencia de los metilos que modifican de manera distinta a los enlaces Au-S con respecto a los mismos enlaces en la estructura protegida con -SH. En ese mismo rango se observa que los picos del protegido con fenilos se compactan acercándose y siendo presentes de 200 a 300 cm^{-1} .

4.3.4 Análisis IR en los cúmulos de mínima energía optimizados con metilos.

Al analizar los espectros IR podemos ver que en las gráfica de la columna izquierda (Figura 4.30) los picos y los modos activos coinciden para los tres tamaños, las principales diferencias radican en el core y las grapas, podemos ver picos similares, por ejemplo, tomando el pico alrededor de 300 cm^{-1} del 11-9 como referencia que es relativo a un movimiento Oro-Azufre, podemos ver que tenemos un pico similar en el 13-11 ligeramente desplazado hacia la derecha y otro más en el 15-13 recorrido aún más en la misma dirección.

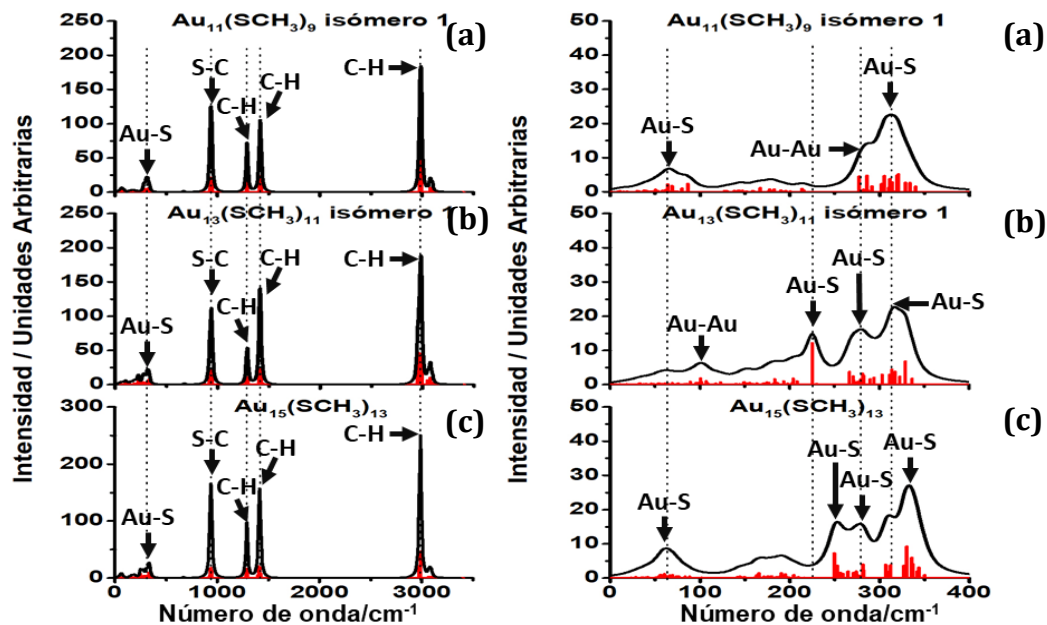


Figura 4.30. Gráfica de absorción IR para estructuras de mínima energía de los tres tamaños optimizadas con Metilos . Izquierda: Rango de 0-3500 cm^{-1} . Derecha: Rango de 0-400 cm^{-1} . En la imagen podemos ver: a) $\text{Au}_{11}(\text{SR})_9$, b) $\text{Au}_{13}(\text{SR})_{11}$, c) $\text{Au}_{15}(\text{SR})_{13}$ optimizado con Metilos (-SCH₃).

En la Figura 4.30 es posible notar que el IR del 13-11 posee un pico intenso (en comparación a los otros isómeros) identificado como vibración Au-S alrededor de los 225 cm^{-1} , e identificado con la segunda línea punteada en el panel de la derecha. Ese pico no está presente en los espectros del 11-9 y del 15-13, lo cual nos hace pensar que estos dos últimos están más relacionados entre ellos.

4.4 Espectros Raman

Se realizará un análisis Raman para las estructuras más relevantes, esto es útil para la confirmación/identificación experimental de las configuraciones propuestos para cada tamaño. Nuevamente vamos a dividir los rangos de las gráficas en dos intervalos de importancia el primero de 0-400 cm^{-1} y el segundo para mayores a 400 cm^{-1} .

4.4.1 Análisis Raman en los cúmulos $\text{Au}_{11}(\text{SR})_9$

En el análisis Raman para el caso del 11-9 tenemos picos menos intensos debidos a las vibraciones del core que los que se encuentran en los ligandos, podemos notar que los primeros picos encontrados corresponden a vibraciones de los enlaces Oro-Oro, conforme el número de onda aumenta encontramos picos relacionados al enlace Oro-Azufre y Oro-Fosforo. Al observar el espectro completo podemos darnos cuenta de que los principales picos están relacionados con los enlaces Carbono-Hidrógeno en el caso de ligandos pequeños, para ligandos grandes podemos observar picos relacionados con los enlaces Carbono-Carbono en los anillos.

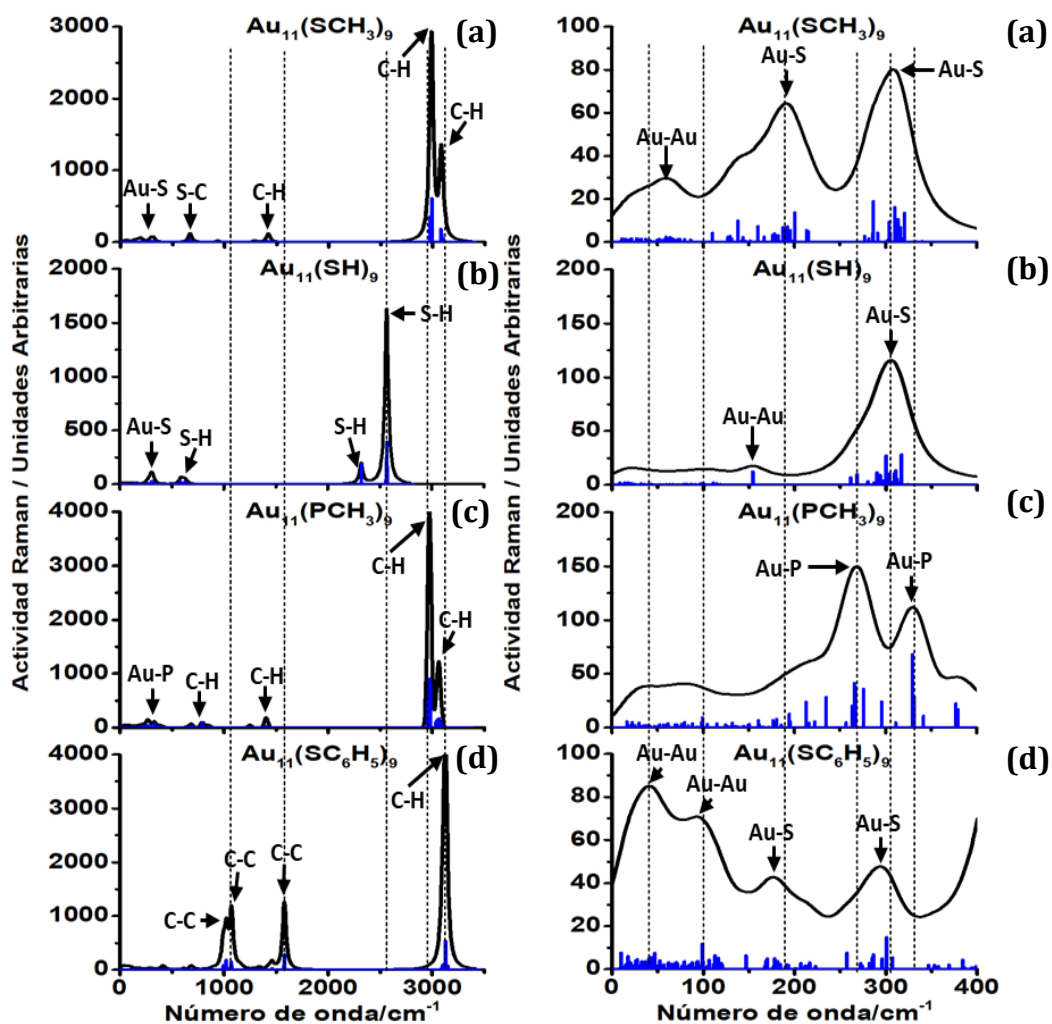


Figura 4.31. Gráfica de absorción Raman para estructuras del cúmulo $Au_{11}(SR)_9$. Izquierda: Rango de 0-3500 cm^{-1} . Derecha: Rango de 0-400 cm^{-1} . Podemos ver en la imagen el $Au_{11}(SR)_9$ optimizado con: a) Metilos (-SCH₃), b) Hidrógenos (-SH), c) Fosfinas (-PCH₃), d) Fenilos (-SC₆H₅).

En el panel izquierdo de la figura 4.31 puede verse que el pico intenso alrededor de 3000 cm^{-1} es debido a la vibración de los enlaces C-H y está presente para los cúmulos protegidos con metilos, fenilos e incluso con fosfinas. Hay picos presente entre 1000 y 1500 cm^{-1} en la estructura protegida con metilos y fenilos, pero en esta última la intensidad es mayor. En el panel

derecho, que muestra el rango de 0 a 400 cm^{-1} , se observa que los espectros Raman de los cúmulos protegidos con metilos y fenilos son más comparables y que los protegidos con -SH solo coincide con el pico alrededor de 300 cm^{-1} donde se tiene una vibración de los enlaces Au-S. Esto demuestra que si queremos ver reflejada la naturaleza de los enlaces Au-Au (core) y Au-S (interfaz) en el espectro Raman, debemos incluir el cálculo los metilos.

4.4.2 Análisis Raman en los cúmulos $\text{Au}_{13}(\text{SR})_{11}$

Se tiene un comportamiento parecido al obtenido en el 11-9. Los picos del core son mucho menos intensos que los que encontramos en los ligandos, también la preponderancia de vibraciones en el core corresponden a enlaces Oro-Azufre y solamente una corresponde a un modo activo Oro-Oro. Si observamos las gráficas de la columna izquierda (Fig. 4.32) podemos ver que para los ligandos pequeños tenemos vibraciones en enlaces Azufre-Hidrógeno y Carbono-Hidrógeno, mientras que para el caso de ligandos grandes observamos picos relativos al Carbono-Carbono.

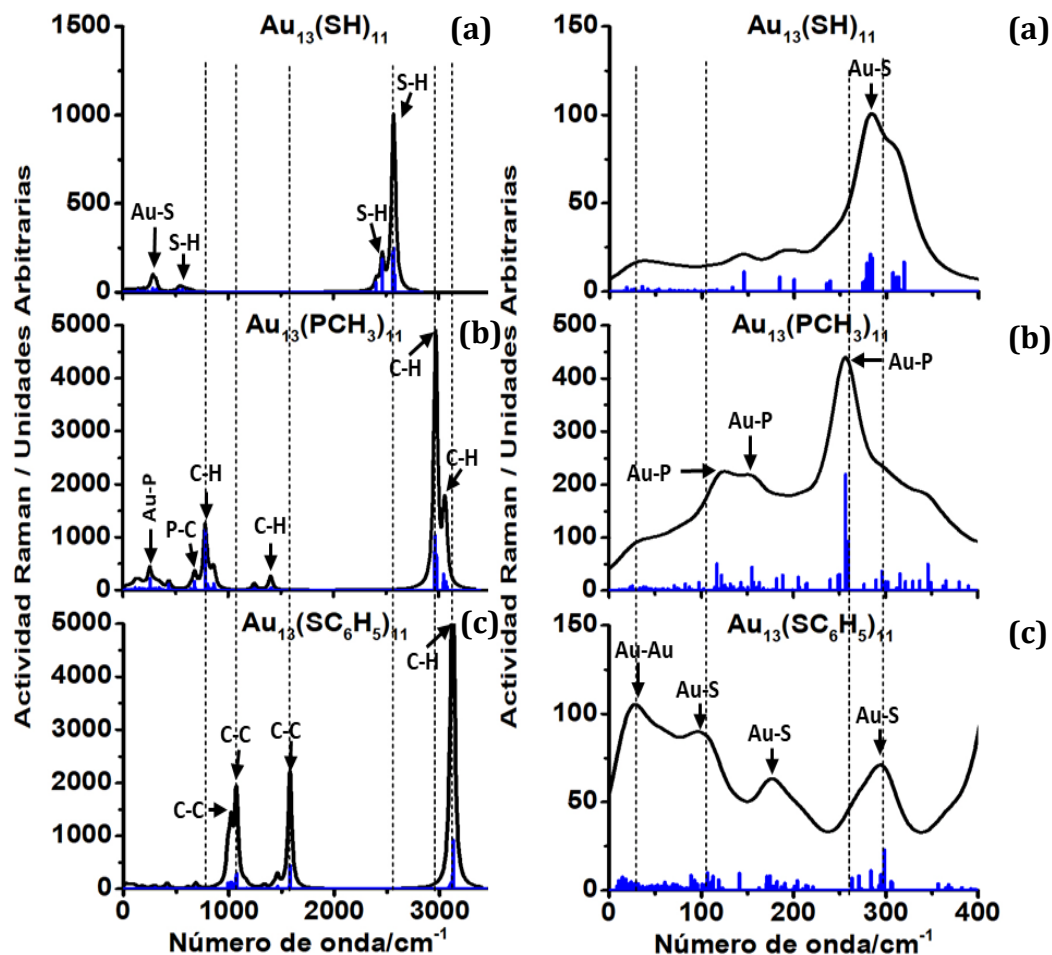


Figura 4.32. Gráfica de absorción Raman para estructuras del cúmulo $\text{Au}_{13}(\text{SR})_{11}$. Izquierda: Rango de $0\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$. Derecha: Rango de $0\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Podemos ver en la imagen el $\text{Au}_{11}(\text{SR})_9$ optimizado con: a) Hidrógenos (-SH), b) Fosfinas (-PCH₃), c) Fenilos (-SC₆H₅). Claramente, los espectros Raman del cúmulo protegido con -SH y fenilos son diferente en la región de $0\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ porque los enlaces Au-S muestran más picos en el espectro del cúmulo protegido con fenilos.

En la figura 4.32 puede verse que al usar fenilos para proteger al cúmulo 13-11, las vibraciones Au-Au del core, se hacen intensas, con respecto a las vibraciones debidas a enlaces Au-S que dominan el Raman del cúmulo protegido con -SH, podemos asociar esto con la carga que tienen los átomos

en la molécula, posteriormente veremos cómo la distribución de carga cambia con los ligandos, debido a esta diferencia podemos asociar la variación en las intensidades de los enlaces en vibración. Las vibraciones debidas a los enlaces Au-S en el cúmulo protegido con fenilos muestran más picos lo que habla de una interfaz más compleja al tener un ligando grande.

4.4.3 Análisis Raman en los cúmulos Au₁₅(SR)₁₃

En el 15-13 podemos observar características en los espectros Raman similares a las ya observadas para los otros tamaños. La única diferencia es en el optimizado con fósforos. Podemos observar que en el rango relativo al core predominan las vibraciones Oro-Azufre, solamente tenemos dos picos relacionados con vibraciones en enlaces Oro-Oro. Permanece la tendencia que en ligandos pequeños observamos vibraciones de los enlaces Azufre-Hidrógeno y Carbono-Hidrógeno, siendo estos los que más recurrentemente aparecen, mientras que para el ligando grande vemos únicamente picos relacionados a los enlaces Carbono-Carbono presentes en los anillos.

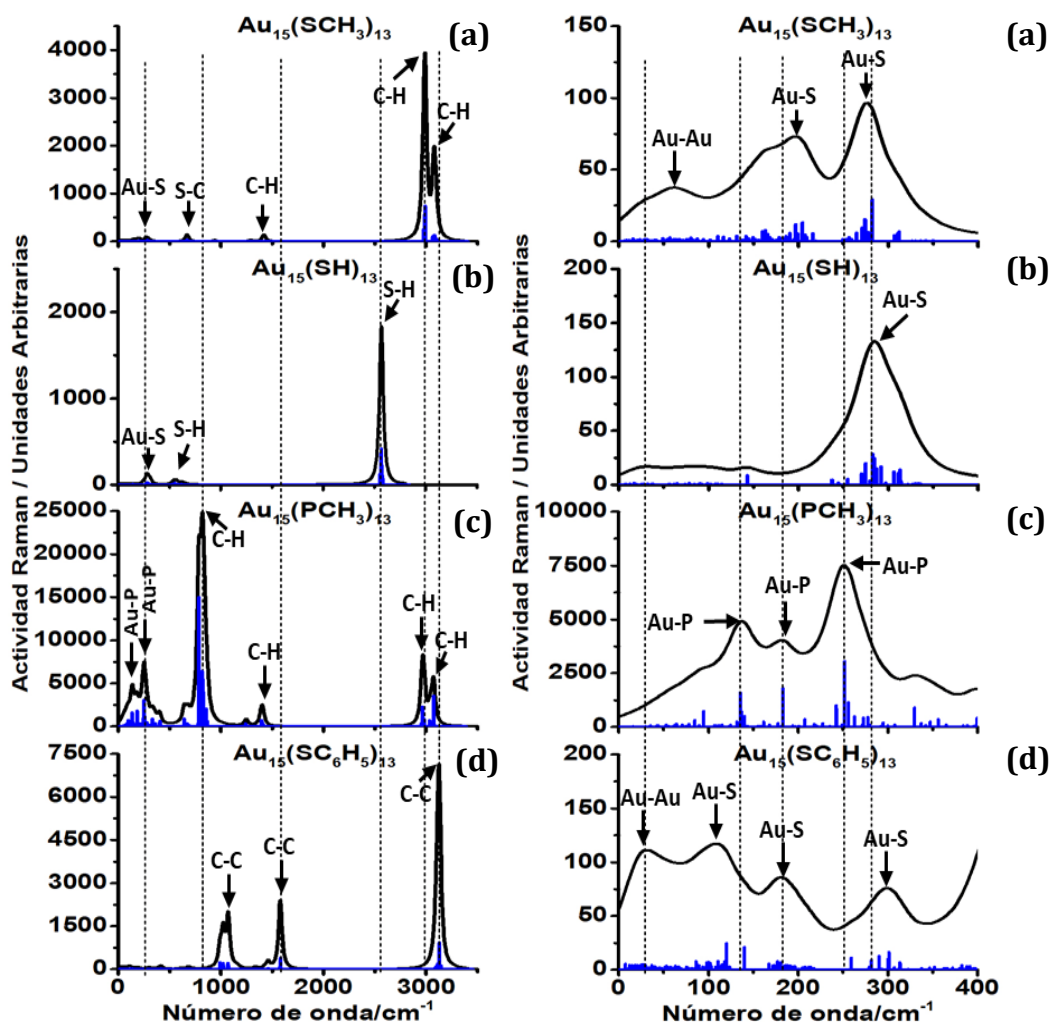


Figura 4.33. Gráfica de absorción Raman para estructuras del $\text{Au}_{15}(\text{SR})_{13}$. Izquierda: Espectro de absorción en un rango de 0-3500 cm^{-1} . Derecha: Espectro de absorción en un rango de 0-400 cm^{-1} . En la imagen podemos ver el $\text{Au}_{11}(\text{SR})_9$ optimizado con: a) Metilos (- SCH_3), b) Hidrógenos (- SH), c) Fosfinas (- PCH_3), d) Fenilos (- SC_6H_5). En el panel derecho, indicado con una línea punteada se encuentra el pico debido a una vibración Au-Au que es ligeramente menos intensa con respecto a la que le sigue y debida a vibraciones Au-S. Este comportamiento es diferente al observado en el 13-11.

En la Figura 4.33 se nota que los espectros de los cúmulos protegidos con los metilos y fenilos muestran más variedad en la cantidad de picos debidos a vibraciones Au-S. Mientras que el protegido con -SH se limita a un pico

característico localizado alrededor de 300 cm^{-1} . El pico indicado como vibración Au-Au en el protegido con metilos se encuentra más a la derecha del pico Au-Au del protegido con fenilos, esto indica que los enlaces Au-Au en el cúmulo protegido con fenilos son más cortos, como lo observamos desde el análisis de distancias.

4.4.4 Análisis Raman en los mínimos de energía optimizados con metilos.

Haciendo una comparación similar a la realizada para el espectro de Raman, considerando ahora el ligando fenilos ($-\text{SC}_6\text{H}_5$) podemos determinar muchas similitudes entre los tres tamaños, tanto en el rango donde observamos los modos activos en el core como los relativos a las grapas; comenzando con el análisis de los movimientos relativos al core y recordando que para este ligando las cuatro configuraciones cuentan con un core tetraedral y protegidas por grapas, podemos observar que para el primer pico Oro-Oro el caso del 13-11 y 15-13 coinciden, pero el 11-9 está ligeramente desplazado hacia la derecha, mientras que los otros picos Oro-Azufre tomando de base al 11-9 se aprecia un ligero desplazamiento a la derecha para el 13-11 y un desplazamiento un poco más marcado para el 15-13, lo que nos habla que se requiere una energía mayor para el caso de estas dos estructuras. En el resto

del espectro los modos activos de los ligandos coinciden de manera más precisa. Como análisis final, cabe mencionar que en todas las configuraciones se encontraron al menos dos modos activos tanto en Raman como IR, siendo los optimizados con Fósforos los que más modos activos en Raman e IR presentaron (entre 3 y 5 para cada caso).

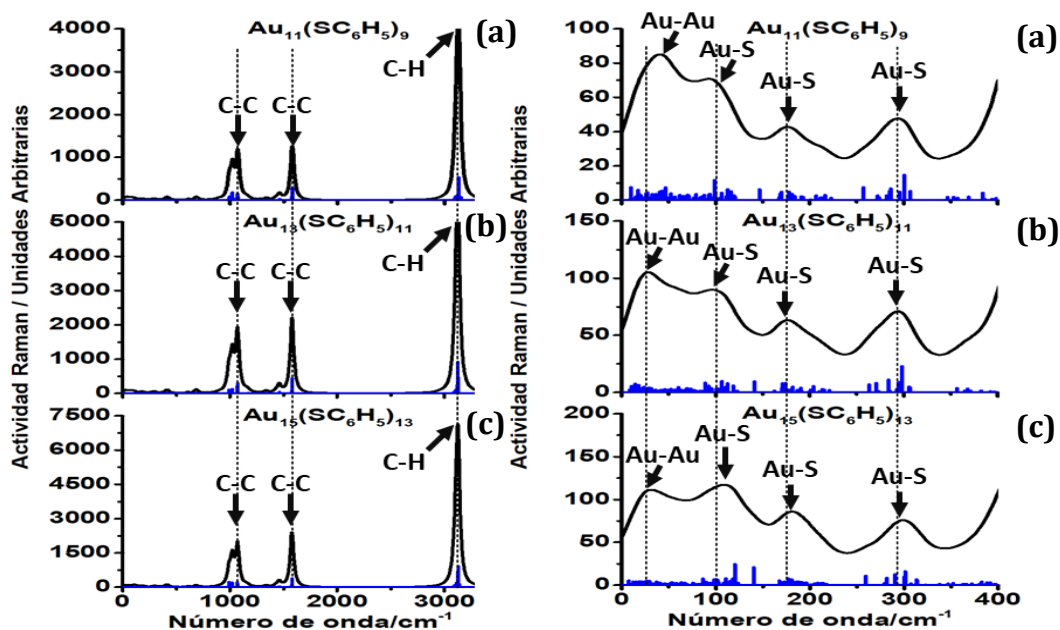


Figura 4.34. Gráfica de absorción Raman para estructuras del Au₁₅(SR)₁₃ protegidos con fenilos. Izquierda: Espectro de absorción en un rango de 0-3500 cm⁻¹. Derecha: Espectro de absorción en un rango de 0-400 cm⁻¹. En la imagen podemos observar: a) Au₁₁(SR)₉, b) Au₁₃(SR)₁₁, c) Au₁₅(SR)₁₃ optimizado con Fenilos (-SC₆H₅).

De la Figura 4.34 podemos concluir que los espectros Raman no nos ofrecen mucha información sobre el tamaño cuando se usan fenilos como ligandos. Pero, la diferencia más clara está en la intensidad del pico alrededor de 3000 cm⁻¹, siendo el 11-9 el que presenta las intensidades más bajas y el 15-13 las más altas.

4.5 Gráficas UV y Dicroísmo circular

Previamente se analizaron los espectros IR y Raman porque son una huella digital de los compuestos y pueden ayudar en su identificación. Además, se calcularon los espectros UV Visible y de Dicroísmo circular de las estructuras más relevantes que son técnicas adicionales para la identificación experimental de las estructuras.

4.5.1 Análisis UV-Visible y Dicroísmo circular en los cúmulos $\text{Au}_{11}(\text{SR})_9$

Al analizar las gráficas para el caso del 11-9 podemos observar que los UV-Visible (Figura 4.34) son muy similares cuando los ligandos son Metilos e Hidrógenos. Recordemos que ambas configuraciones presentan un core triangular, y los espectros muestran picos desplazados ligeramente hacia la derecha al tomar de referencia el optimizado con Metilos. Por su parte, se aprecia que el cúmulo optimizado con fenilos tiene un pico (atribuible a la transición HOMO-LUMO) en aproximadamente 2.0 eV, el cual se encuentra alrededor de 2.4 eV para los protegidos con -SH y metilos. Es decir, que un ligando grande corre el pico hacia valores menores de energía con respecto al ligando más simple (-SH).

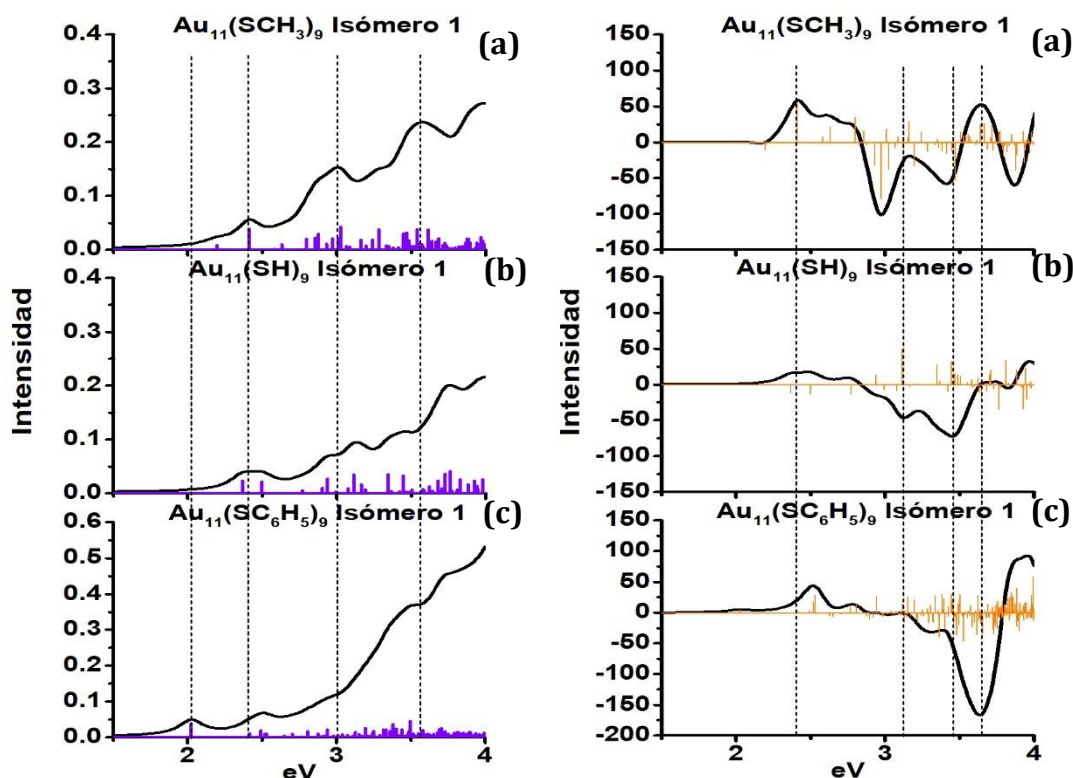


Figura 4.35. Izquierda: Espectro de absorción UV-Visible $Au_{11}(SR)_9$ con core triangular protegido con: a) Metilos (- CH_3), b) Hidrógeno (-SH) y c) Fenilos (- C_6H_5). Derecha: Respectivo espectro de Dicroísmo circular. El pico intenso negativo localizado alrededor de 3.6 eV presente en el cúmulo protegido con fenilos parece disminuir su intensidad y desplazarse hacia energías menores cuando se cambia a -SH y metilos, respectivamente.

En la Figura 4.35 se observa también que los picos en el espectro UV se hacen más agudos cuando se tiene fenilos como ligandos (panel izquierdo). Con respecto a los espectros de CD, de los mínimos de energía con core triangular, hay un pico negativo más intenso, y este se va moviendo hacia energías mayores en el orden -SH, - SCH_3 y - SC_6H_5 . Es notable que el isómero protegido con fenilos muestra un pico negativo más intenso alrededor de los 3.5 eV, siendo el pico característico del 15-13 detectado durante los experimentos. También es evidente que el pico incrementa su intensidad

cuando se tiene un ligando grande y eso es debido a que la estructura es más distorsionada.

4.5.2 Análisis UV-Visible y Dicroísmo circular en los cúmulos Au₁₃(SR)₁₁

En la sección anterior hemos podido establecer una cierta semejanza entre las estructuras optimizadas con Metilos e Hidrógenos, debido a que estructuralmente estas son muy parecidas (aún en sus espectros vibracionales). En el caso del 13-11, las estructuras optimizadas con los mismos ligandos son diferentes a pesar de contar con el mismo tipo de core tetraedral. El protegido con Metilos posee un ciclómero y dos grapas pequeñas, mientras que la optimizada con Hidrógeno posee Heptámero y Dímero. Estas diferencias estructurales se pueden ver reflejadas en el espectro UV. En el que está protegido con metilos, posee un pico debajo de los 2 eV, siendo este el único tamaño donde el primer pico aparece en una estructura diferente a la optimizada con fenilos.

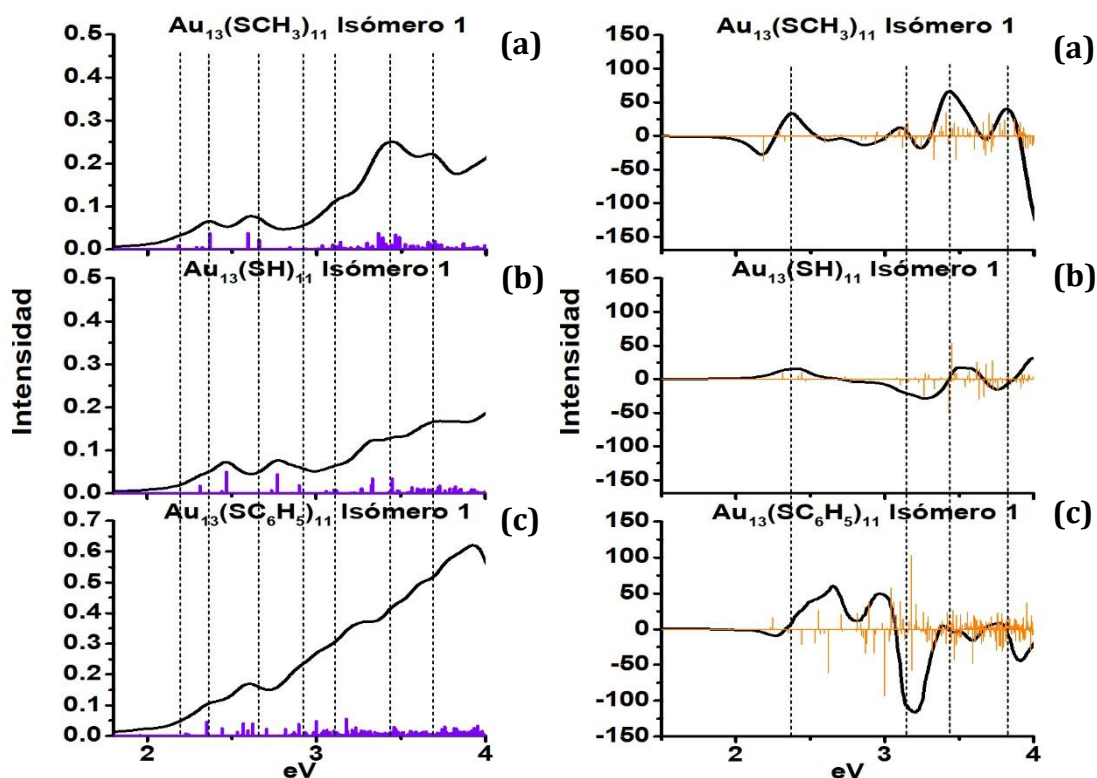


Figura 4.36. Izquierda: Espectro de absorción UV-Visible para el $\text{Au}_{13}(\text{SR})_{11}$ con core tetraedral y protegido con: a) Metilos (- CH_3), b) Hidrógeno (- SH) y c) Fenilos (- C_6H_5). Derecha: Respectivo espectro de Dicroísmo circular para estructuras de mínima energía.

En el panel izquierdo de la figura 4.36, se observa que el cúmulo protegido con metilos posee transiciones electrónicas debajo de los 2.00 eV, mientras que los protegidos con -SH y metilos poseen el primer pico por arriba de ese valor. Este comportamiento es diferente al obtenido para el 11-9, donde al incrementar el tamaño del ligando el primer pico se movía hacia valores menores de energía.

De los espectros de CD, es notable que los picos son menos intensos cuando se tiene el isómero 1 protegido con -SH y con - SCH_3 , lo cual indica que se tienen

estructuras más simétricas o menos distorsionados. En el caso del protegido con fenilos, notamos que se tiene un pico intenso negativo alrededor de 3 eV.

4.5.3 Análisis UV-Visible y Dicroísmo circular en los cúmulos $\text{Au}_{15}(\text{SR})_{13}$

Del 15-13 mostramos las optimizadas con Metilos y Fenilos. En este caso la posición de los picos en el optimizado con fenilos se encuentran ligeramente desplazados a la izquierda y se presentan con mayor intensidad.

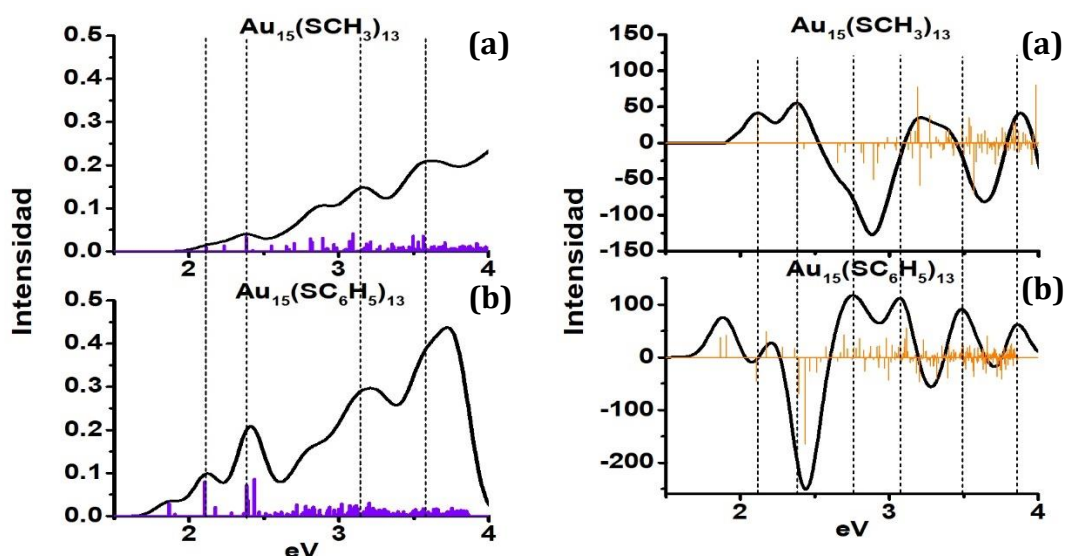


Figura 4.37. Izquierda: Espectro de absorción UV-Visible para el mínimo de energía del $\text{Au}_{15}(\text{SR})_{13}$ protegido con: a) Metilos ($-\text{CH}_3$) y b) Fenilos ($-\text{C}_6\text{H}_5$). Derecha: Respectivo espectro de Dicroísmo circular para estructuras mínimas en energía del $\text{Au}_{15}(\text{SR})_{13}$. Es interesante notar que la estructura protegida con fenilos corre el Uv y CD hacia valores menores de energía. El protegido con metilos fue empleado durante la predicción estructural de este tamaño.

Es notable que el panel de la parte derecha de la figura 4.37 muestra el pico característico de la estructura del 15-13 medido experimentalmente alrededor de 3.5 eV. En nuestro cálculo con fenilos como ligandos, el pico

intenso negativo es obtenido alrededor de 2.5 eV, lo cual quiere decir que se necesita correr hacia valores más positivos para que coincida con el experimento. La intensidad del pico alrededor de 2.5 eV, indica que se tiene una mayor distorsión en la estructura optimizada con fenilos con respecto a la que tiene metilos.

4.5.4 Análisis UV-Visible y Dicroísmo circular en los mínimos de energía optimizados con metilos.

Por último, analizando los tres tamaños y sus mínimos de energía optimizados con metilos, encontramos que el 13-11 es el que más difiere, del 11-9 y el 15-13. El 11-9 y el 15-13, coinciden en dos de sus picos. El 11-9 posee un pico en el espectro de dicroísmo circular alrededor de 2.5 eV y coincide con picos presentes en las otras dos estructuras, y su pico más pronunciado es cercano a uno de los picos negativos del 15-13. A pesar de que el 11-9 y el 15-13 son diferentes en el tipo de core y las grapas que los protegen, si analizamos las gráficas de distancia podemos observar que sus distancias y distribución de enlaces son muy similares, los enlaces Oro-Azufre son muy parecidos para ambos tamaños y la distribución de los enlaces Oro-Oro para ambos están divididos en dos grupos principalmente, esto puede explicar la similitud que tienen los espectros UV-Visible y de Dicroísmo circular para ambas

configuraciones. Podemos observar que en los espectros también los ligandos marcan una diferencia mucho más apreciable entre los tamaños, las que tienen el mismo ligando muestran similitudes apreciables, estableciendo correlaciones entre los espectros de una manera más directa.

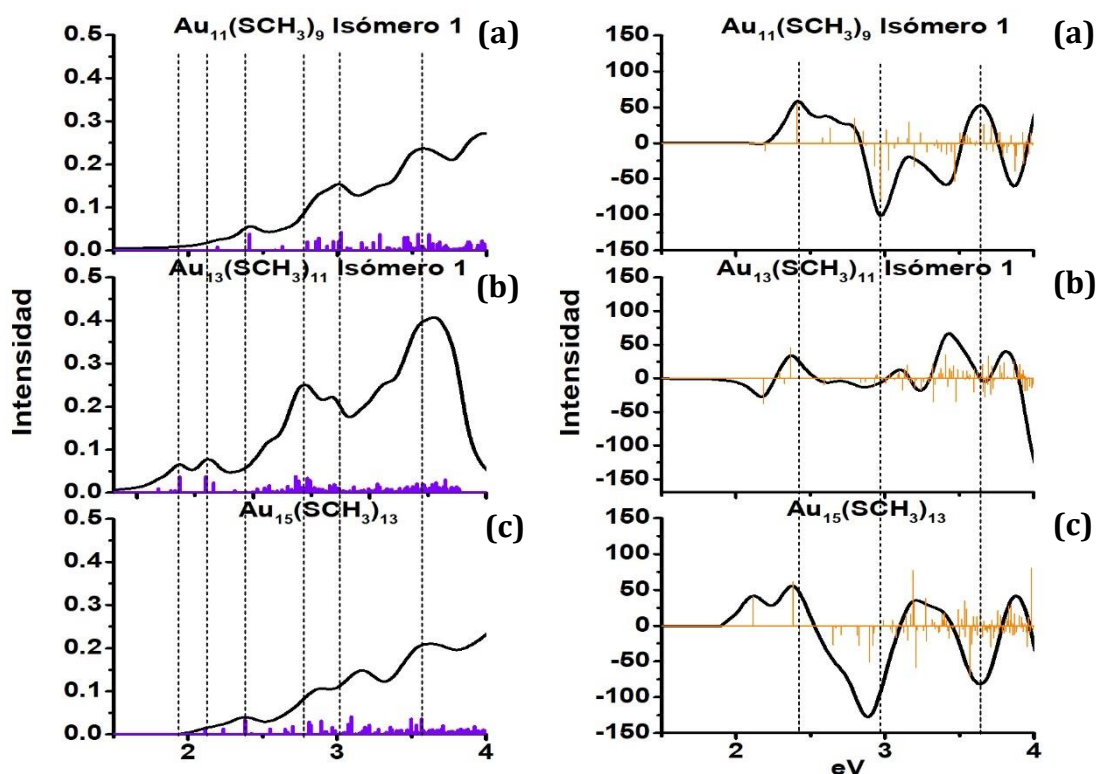


Figura 4.38. Izquierda: Espectro de absorción UV-Visible para los mínimos de energía protegidos con Metilos (-CH₃). Derecha: Respectivo espectro de Dicroísmo circular para estructuras de mínima energía. Al emplear el mismo ligando -SCH₃, se nota que el 11-9 y el 15-13 poseen espectros UV y CD más similares. El 13-11 posee picos de absorción desplazados hacia energías menores y su espectro CD es menos intenso.

4.5.5 Análisis transiciones electrónicas

4.5.5.1 Análisis transiciones electrónicas Au₁₁(SR)₉

Al analizar las transiciones electrónicas responsables de los picos importantes de los espectros UV-Visible nos permite ver cuales átomos están participando en estas. Para el caso del 11-9 hemos logrado observar comportamientos interesantes, para energías bajas (aproximadamente 2 eV) los átomos que contribuyen a las transiciones electrónicas son los Oros presentes en el núcleo y las grapas; mientras que a energías mayores (aproximadamente 3 eV) los átomos de Oro de las grapas, junto con algunos Azufres comienzan a tener más aportaciones en las transiciones. Para el caso de los fenilos es interesante mencionar que los átomos de Carbono contribuyen en gran medida en las transiciones electrónicas, tanto a energías cercanas a los 2 eV como energías mayores, los ligandos orgánicos como el metilo no presentan este comportamiento tan marcado.

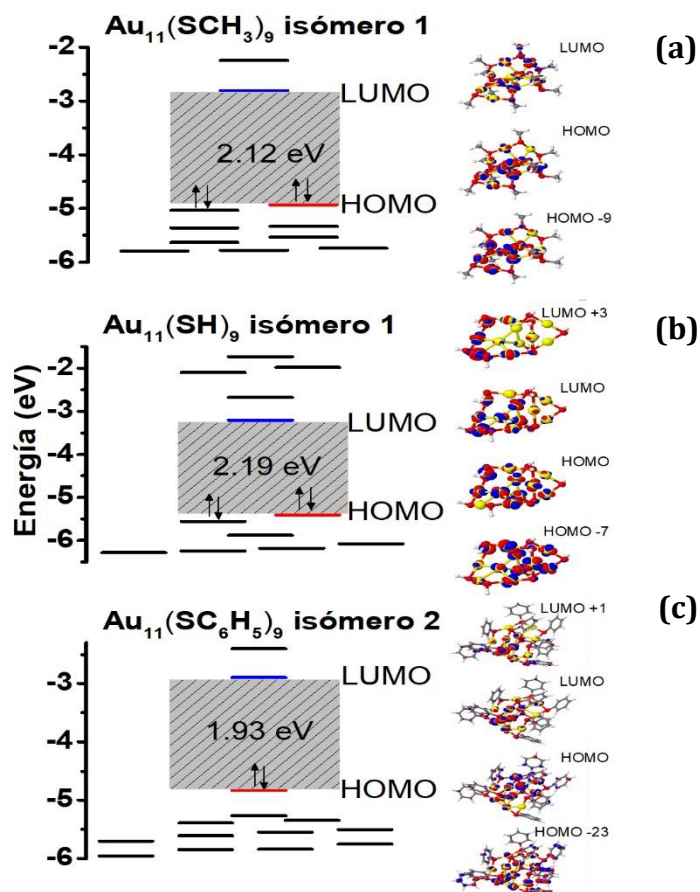


Figura 4.39. Diagrama de niveles electrónicos. En la imagen apreciamos al $\text{Au}_{11}(\text{SR})_9$ optimizado con: a) Metilos ($-\text{SCH}_3$), b) Hidrógenos ($-\text{SH}$), c) Fenilos ($-\text{SC}_6\text{H}_5$).

4.5.5.2 Análisis transiciones electrónicas $\text{Au}_{13}(\text{SR})_{11}$

Para el caso del 13-11 las tendencias observadas fueron muy parecidas que las del tamaño anterior. Al analizar las transiciones electrónicas relacionadas con los picos de absorción observamos que a energías de aproximadamente 2 eV los átomos de Oro eran los que contribuían principalmente a las transiciones, a medida que la energía aumentaba comenzaban a aparecer contribuciones más marcadas en las grapas de las estructuras, inclusive en

átomos de Azufre. Nuevamente observamos la peculiaridad en el caso de los fenilos, donde los átomos de Carbono tienen contribuciones importantes para energías de 2 eV, esto no se aprecia en los Metilos ni Hidrógenos. Además, si ponemos atención en la figura 4.40 a), podemos observar que los niveles electrónicos del 13-11 optimizado con Metilos se encuentran degenerados, lo que nos hace pensar que esta estructura debe de conservar simetría.

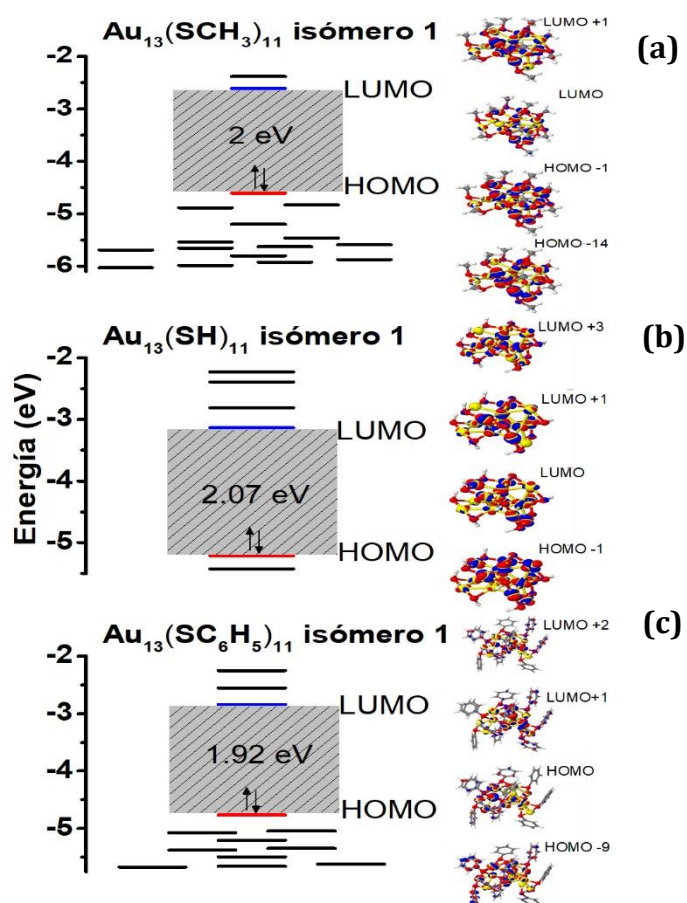


Figura 4.40. Diagrama de niveles electrónicos. En la imagen apreciamos al $\text{Au}_{13}(\text{SR})_{11}$ optimizado con: a) Metilos ($-\text{SCH}_3$), b) Hidrógeno ($-\text{SH}$), c) Fenilos ($-\text{C}_6\text{H}_5$).

4.5.5.3 Análisis transiciones electrónicas Au₁₅(SR)₁₃

Por último, vamos a analizar las transiciones electrónicas que ocurren en el 15-13. Al analizar las transiciones que tenían lugar en los picos característicos del espectro UV-Visible logramos confirmar la tendencia que se venía observando desde el 11-9; para energías cercanas a 2 eV los átomos que contribuyen a estas transiciones son principalmente los átomos de Oro, mientras nos vamos acercando a energías de 3 eV o superiores, los átomos de Oro y Azufre de las grapas comienzan a tener contribuciones mayores en las transiciones electrónicas. Para el caso de la estructura optimizada con fenilos los átomos de Carbono vuelven a contribuir en las transiciones electrónicas y se observa por primera vez para un mismo valor de energía tres diferentes transiciones que están aportando, en la primera de observamos contribuciones mayores en los átomos de Carbono presentes en los anillos, mientras que en la segunda son los átomos de Oro de las grapas los que aportan. La tercera transición observada para esta pico (2.4353 eV) es una mezcla de los dos anteriores, en esta son los átomos de Oro los que parecen tener una aportación mayor, pero se observan que también hay transiciones electrónicas de los átomos de Carbono y Azufre que se encuentran cercanos al núcleo. Se puede decir que en general, los ligandos pueden contribuir a los picos UV y CD a energías alrededor de los 3 eV y por lo tanto el pico negativo

e intenso en el CD del 15-13 se verá afectado por el tipo de ligando usado en el cálculo.

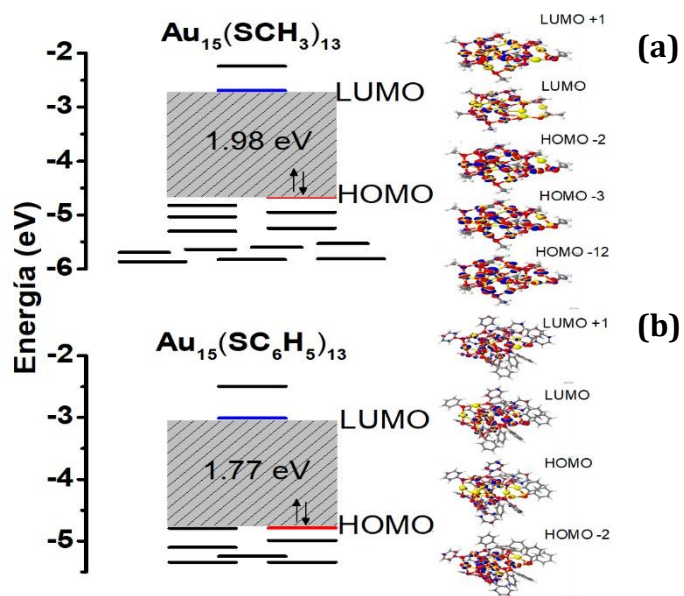


Figura 4.41. Diagrama de niveles electrónicos. En la imagen apreciamos al $\text{Au}_{15}(\text{SR})_{13}$ optimizado con: a) Metilos (-SCH₃), b) Fenilos (-C₆H₅).

4.6 Análisis de la función de localización de electrones (ELF)

Se realizó un análisis de la función de localización de los electrones para conocer sobre el tipo de enlace que presentan los diferentes tamaños. Se discuten las estructuras más relevantes.

4.6.1 Análisis ELF en los cúmulos Au₁₁(SR)₉

Desde el análisis ELF notamos que las estructuras muestran una región entre los átomos de Azufre y Carbono, confirmándolo como un enlace covalente. Este mismo efecto se puede ver en la estructura optimizada con Fósforos; para el caso de la interacción entre Oro-Azufre podemos ver que ELF muestra una región más cercana del átomo de Azufre en la dirección hacia el átomo de Oro, mientras que, en el caso de este último, se muestra dispersa y alrededor del mismo, lo cual podemos interpretar como un enlace de carácter metálico. Centrando nuestra atención en esta misma interacción, pero cuando están presentes los Fósforos podemos ver que no existe una isodensidad entre ambos átomos como en el caso del Azufre, solamente podemos observar la densidad relativa al enlace covalente Fosforo-Carbón y el par de electrones. Al analizar la estructura optimizada con Hidrógenos (Figura 4.42 b y c) se analiza la interacción que existe entre el core triangular y el ciclómero, debido a que interactúan mediante enlaces Oro-Oro, el resultado fue el esperado, no hay una región entre ambos átomos, lo cual denota un carácter metálico. Por último, otro aspecto relevante es el análisis en la estructura optimizada con Fenilos (Figura 4.42 e) donde damos cuenta de muchas de las interacciones presentes, podemos ver el enlace de un carácter metálico Oro-Azufre, el enlace covalente entre Azufre-Carbono y el enlace covalente Carbono-Carbono.

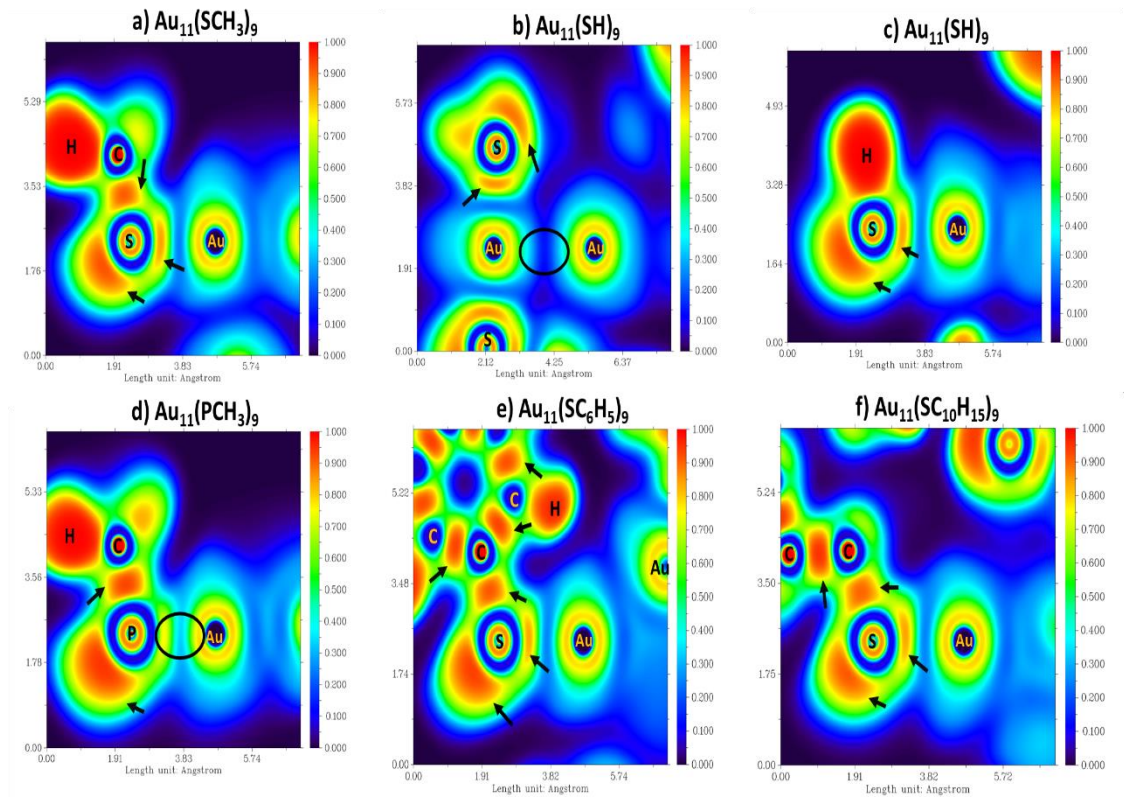


Figura 4.42. Análisis de la función de localización de electrones (ELF). Estructura $Au_{11}(SR)_9$ optimizada con: a) Metilos (-SCH₃), b) Hidrógenos (-SH) con vistas al enlace metálico entre Oro-Oro, c) Hidrógenos (-SH) enfocando enlaces con ligando, d) Fosfinas (-PCH₃), e) Fenilos (-SC₆H₅), f) Adamantil (-SC₁₀H₁₅).

4.6.2 Análisis ELF en los cúmulos $Au_{13}(SR)_{11}$

Al analizar las estructuras para el caso del 13-11, podemos ver una tendencia similar al caso del 11-9. En la Figura 4.38 a podemos observar la interacción entre un átomo de Oro del core con otro átomo de Oro del ciclómero (indicado por un círculo en la imagen), formando un enlace metálico, mientras que el enlace Oro-Azufre también tiene un carácter metálico por la distribución electrónica que podemos observar, además del

par de electrones que se forma en el Azufre resultado del enlace con el átomo de Oro. Podemos ver que donde se encuentra el Hidrógeno se observa una gran cantidad de densidad electrónica, para el caso donde esté esta unido al Carbón o Azufre. Nuevamente es interesante analizar la interacción entre Oro-Fosforo y como esta cambia respecto al Azufre. Se aprecia en la Figura 4.43 d que la densidad electrónica de los átomos de Hidrógeno presentes en los fenilos es menos intensa que la observada en la sección anterior para el 11-9, también se observa que la densidad electrónica relativa al par de electrones del Azufre es menor en el 13-11 si la volvemos a comparar con el 11-9.

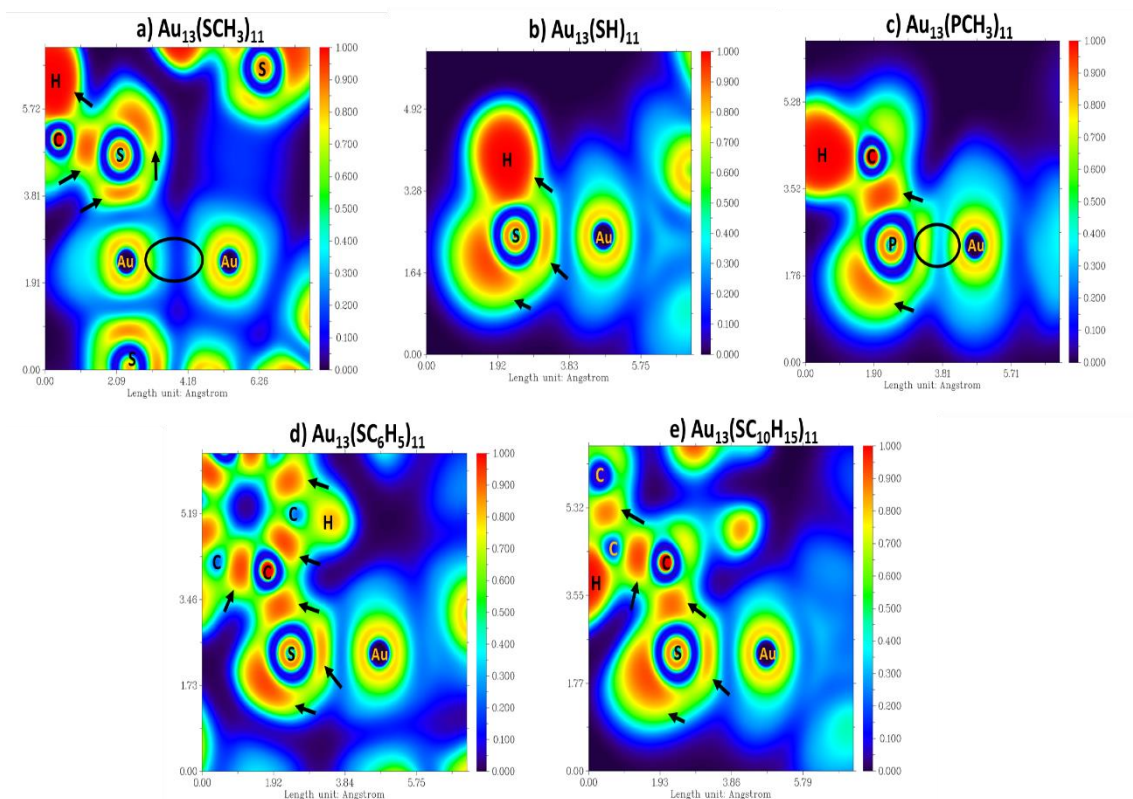


Figura 4.43. Análisis de la función de localización de electrones (ELF). Estructura $Au_{13}(SR)_{11}$ optimizada con: a) Metilos (-SCH₃), b) Hidrógenos (-SH), c) Fosfinas (-PCH₃), d) Fenilos (-SC₆H₅), e) Adamantil (-SC₁₀H₁₅).

4.6.3 Análisis ELF en los cúmulos Au₁₅(SR)₁₃

Al analizar las optimizaciones realizadas para el 15-13, apreciamos que comparte las mismas características ya analizadas para los tamaños anteriores, enlace tipo metálico Oro-Azufre, enlace covalente Azufre-Carbono y Carbono-Carbono. Con esto podemos determinar que nuestras propuestas son consistentes al variar los ligandos y aumentar el tamaño en la propuesta, si hacemos una comparación usando el mismo ligando para cada tamaño podemos establecer las mismas relaciones en las interacciones entre los diferentes átomos presentes en las estructuras. Estos análisis nos permite conocer como cada tipo de átomo se relaciona con otro dentro de las estructuras propuestas y el tipo de interacciones que tienen lugar, el caso más remarcable es ver como en las estructuras donde se encuentran presentes los ciclómeros que interaccionan principalmente mediante enlaces Oro-Oro, no altera el resto de las interacciones que tienen lugar.

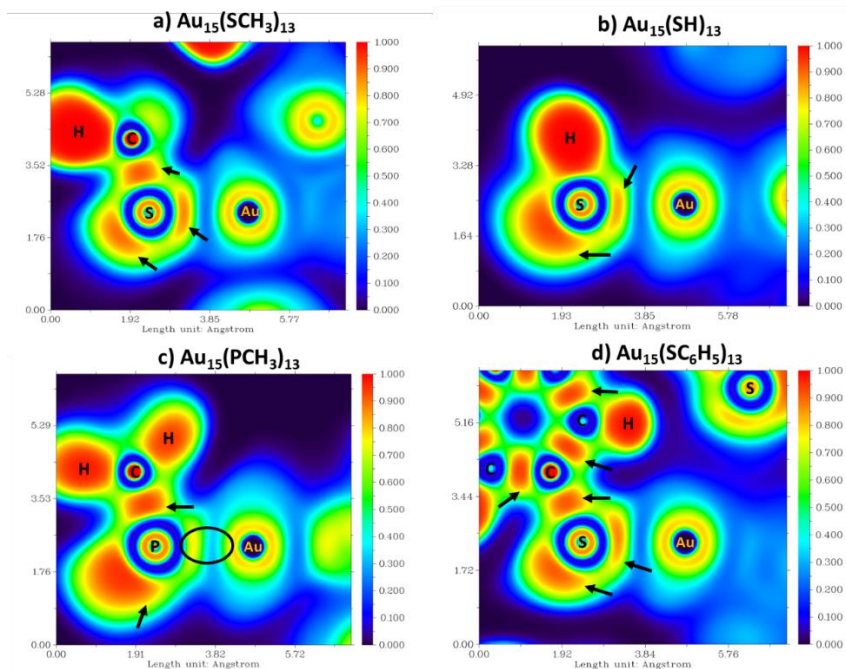


Figura 4.44. Análisis de la función de localización de electrones (ELF). Estructura $Au_{15}(SR)_{13}$ optimizada con: a) Metilos (-SCH₃), b) Hidrógenos (-SH), c) Fosfinas (-PCH₃), d) Fenilos (-SC₆H₅).

4.6.4 Análisis ELF en los mínimos de energía optimizados con metilos.

Por último, haremos un breve análisis de la densidad de localización electrónica para los tres tamaños optimizados con el mismo ligando (Metilos). Podemos observar que para los tres tamaños la interacción entre los átomos de Azufre-Carbono es de tipo covalente por la densidad electrónica que se aprecia entre estos dos, mientras que la interacción Oro-Azufre tiene el carácter metálico que previamente mencionamos, cabe resaltar que la isosuperficie localizada en el 11-9 parece ser ligeramente menor que en los otros dos tamaños, sin embargo, en este tamaños se nota de forma más clara la isosuperficie relativa al par de electrones en el átomo de Azufre.

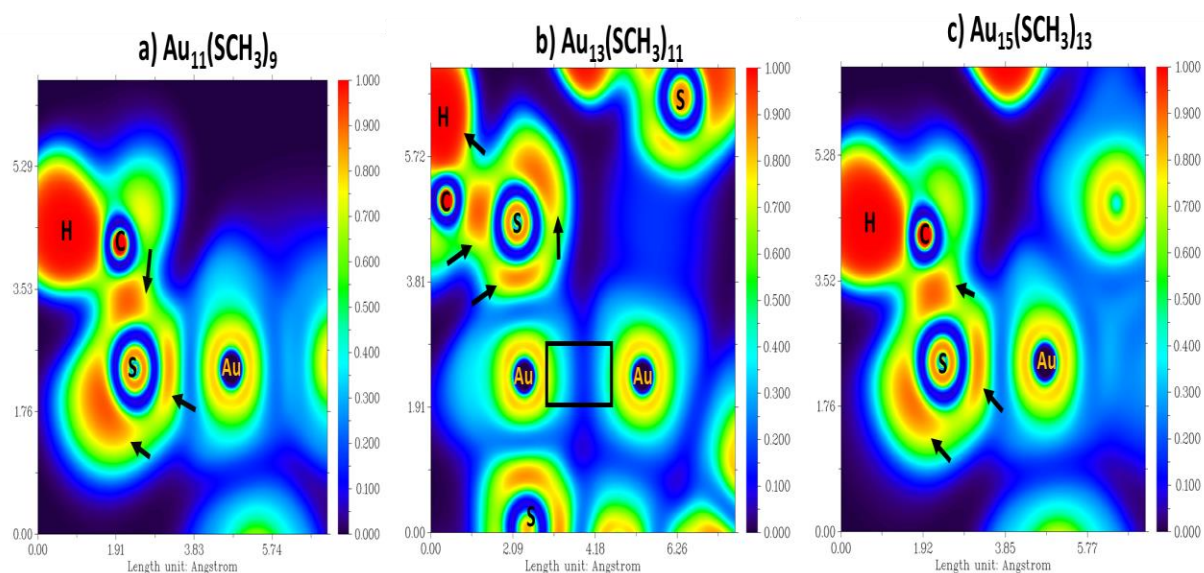


Figura 4.45. Análisis de la función de localización de electrones (ELF). Estructuras optimizadas con metilo: a) $\text{Au}_{11}(\text{SR})_9$, b) $\text{Au}_{13}(\text{SR})_{11}$, c) $\text{Au}_{15}(\text{SR})_{13}$.

4.7 Análisis de la distribución de cargas

En esta sección analizaremos la distribución de carga en las distintas configuraciones, para hacer este análisis utilizaremos el software Multiwfn,²⁷ se pretende analizar como la carga es distribuida en la estructura y como los ligandos afectan en la distribución de esta.

4.7.1 Análisis distribución de carga en los cúmulos $\text{Au}_{11}(\text{SR})_9$

Al analizar la distribución de cargas tomando de referencia al optimizado con metilos podemos observar que el comportamiento de los átomos de

Carbono e Hidrógeno permanecen constantes, mientras que los átomos de Oro toman un carácter preferentemente negativo en las tres estructuras analizadas, los Azufres al estar unidos a los Carbonos tienen una carga preferentemente positiva, pero al cambiar el ligando por átomos de Hidrógenos podemos ver que adquieren valores más negativos; por su parte al optimizar la estructura con Fósforos estos tienen una carga más negativa que cuando hay átomos de Azufre presentes, además, vemos una tendencia de que los átomos de Oro se vuelven ligeramente más positivos.

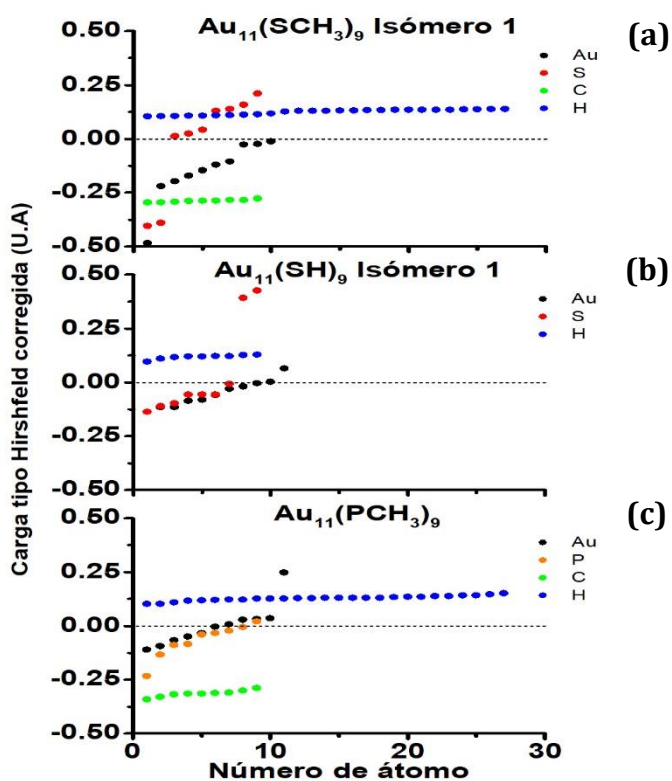


Figura 4.46. Análisis de la distribución de carga en la estructura $Au_{11}(SR)_9$. En la imagen apreciamos las estructuras optimizadas con: a) Metilos (- SCH_3), b) Hidrógenos (-SH), c) Fosfinas (- PCH_3).

Analizando ahora las estructuras optimizadas con ligandos más grandes (Fenilos y Adamantil) podemos observar que la estructura optimizada con Adamantil tiene la misma tendencia en la carga de los átomos de Carbono e Hidrógeno respecto a las estructuras con ligandos pequeños; mientras que las cargas de los átomos de Oro y Azufre tiene una distribución muy similar en el valor de la carga, se aprecian en la gráfica de forma entremezclada. El resultado más relevante es al analizar el caso de los fenilos, ya que la distribución de carga es totalmente diferente para esta estructura, observamos por primera vez átomos de Hidrógeno cargados negativamente y átomos de Carbono cargados positivamente, aunque la preferencia en ambos es tener carga positiva y carga negativa respectivamente. Los átomos de Oro y Azufre presentes en esta estructura toman cargas más diversas, podemos ver una distribución equitativa entre los que están cargados negativa y positivamente para los dos casos, podemos concluir que los Carbonos retienen gran parte de la carga en la estructura.

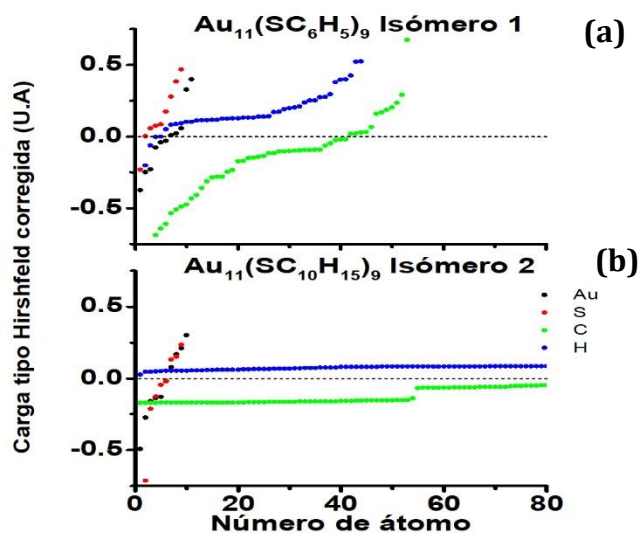


Figura 4.47. Análisis de la distribución de carga en la estructura $Au_{11}(SR)_9$. En la imagen apreciamos las estructuras optimizadas con: a) Fenilos ($-SC_6H_5$), b) Adamantil ($-SC_{10}H_{15}$).

4.7.2 Análisis distribución de carga en los cúmulos $Au_{13}(SR)_{11}$

El 13-11 optimizada con Metilos poseen átomos de Azufre con una carga mayormente negativa, mientras que los átomos de Oro se tornan con carga cercana a cero y positiva. Al cambiar los ligandos por $-SH$ podemos observar que los átomos de Oro se tornan más negativos teniendo solamente dos de ellos con carga positiva, la tendencia del Azufre es de perder carga. Por último, el optimizado con fosfinas, comparado con el optimizado con Metilos, muestra átomos de Oro concentrando más carga que cuando están unidos con el Azufre (el azufre quita carga del oro). Para las estructuras analizadas podemos observar que el Carbono e Hidrógeno se mantienen constantes también en este tamaño.

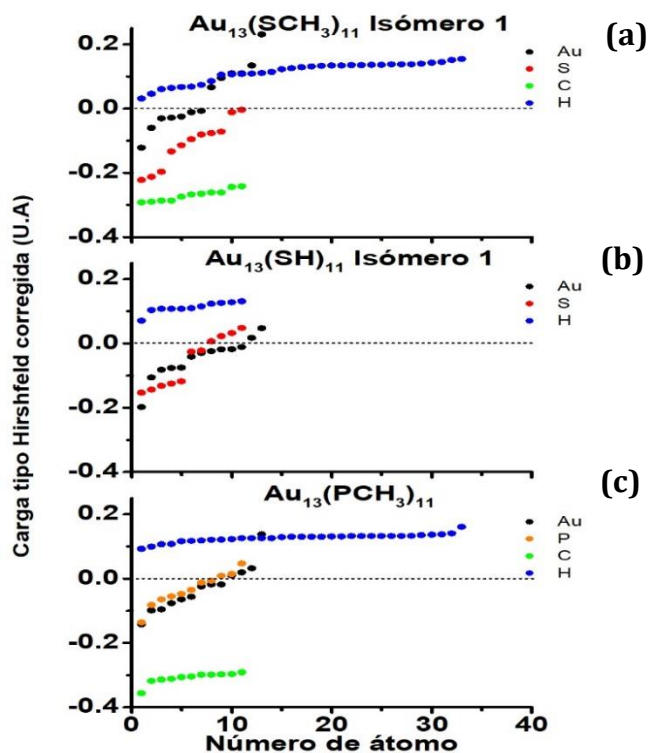


Figura 4.48. Análisis de la distribución de carga en la estructura $\text{Au}_{13}(\text{SR})_{11}$. En la imagen apreciamos las estructuras optimizadas con: a) Metilos ($-\text{SCH}_3$), b) Hidrógenos ($-\text{SH}$), c) Fosfinas ($-\text{PCH}_3$).

En el caso de ligandos grandes (Figura 4.49), el Adamantil muestra la carga sobre los átomos de Carbono e Hidrógeno parecida a la encontrada para ligandos pequeños, y la carga de los átomos de Oro y Azufre se encuentra más diferenciada, se puede apreciar la tendencia de los átomos de Azufre de estar cargados negativamente, mientras que los átomos de Oro cuentan con una carga positiva o cercana a cero. En la estructura optimizada con fenilos se tiene una mayor dispersión en la distribución de la carga. Los átomos de Carbono e Hidrógeno poseen carga similar a la del 11-9, los átomos de Oro por su parte tienen carga negativa en su mayoría, mientras que los átomos de

Azufre se encuentran cargados positivamente en la mayoría de los casos. Esto se relaciona esto con la concentración de carga en los fenilos, siendo estos últimos los que concentran la carga negativa y cargan positivamente a los átomos de Azufre.

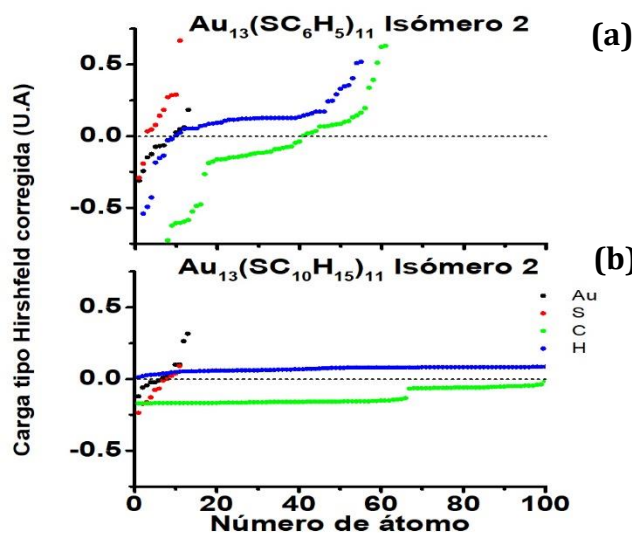


Figura 4.49. Análisis de la distribución de carga en la estructura $Au_{13}(SR)_{11}$. En la imagen apreciamos las estructuras optimizadas con: a) Fenilos ($-SC_6H_5$), b) Adamantil ($-SC_{10}H_{15}$). Los hidrógenos en los fenilos poseen carga más negativa, mientras que en el protegido con adamantil poseen carga neutra o positiva. Además, el carbono está cargado más negativamente.

4.7.3 Análisis distribución de carga en los cúmulos $Au_{15}(SR)_{13}$

Al analizar el 15-13 podemos confirmar ciertas tendencias observadas ya en los dos tamaños previos, comenzando con los valores constantes tomados por los átomos de Carbono e Hidrógeno en ligandos pequeños; para la estructura optimizada con metilos observamos que los átomos de Oro adquieren una carga preferentemente positiva, mientras que los átomos de

Azufre adquieren una carga preferentemente negativa, esto va de acuerdo con lo que dicta el modelo del superátomo. Al optimizar la estructura con Hidrógenos la distribución de la carga cambia ligeramente, al volverse ligeramente más negativos los átomos de Oro, mientras que los átomos de Azufre ceden parte de la carga, tomando valores más positivos. Optimizando la estructura con Fosfinas se aprecia la tendencia descrita para los casos anteriores, los átomos de Oro se vuelven más negativos en presencia de Fósforos, mientras estos últimos son ligeramente más positivos respecto a la configuración donde se optimiza con Azufre.

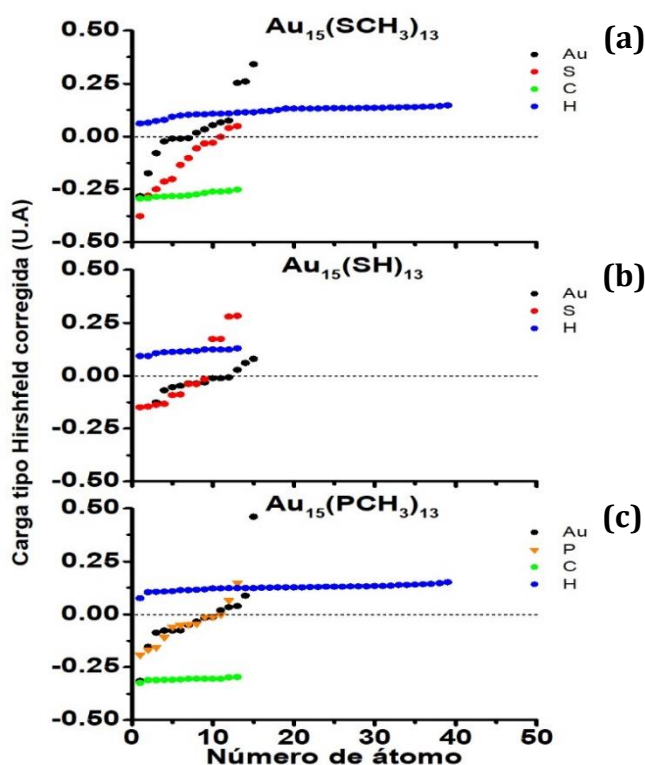


Figura 4.50. Análisis de la distribución de carga en la estructura Au₁₅(SR)₁₃. En la imagen apreciamos las estructuras optimizadas con: a) Metilos (-SCH₃), b) Hidrógenos (-SH), c) Fosfinas (-PCH₃).

Para el caso del 15-13 el cálculo del optimizado con Adamantil requirió más tiempo del esperado por la cantidad de átomos presentes en la estructura, por lo tanto solo analizaremos la estructura optimizada con fenilos, podemos ver nuevamente la tendencia de la distorsión en la distribución de cargas, el comportamiento que tienen cada uno de los elementos involucrados es el mismo que para el 11-9 y 13-11, podemos decir con este último análisis que los fenilos son el ligando que más induce una distorsión cuando hablamos de la distribución de carga en la molécula.

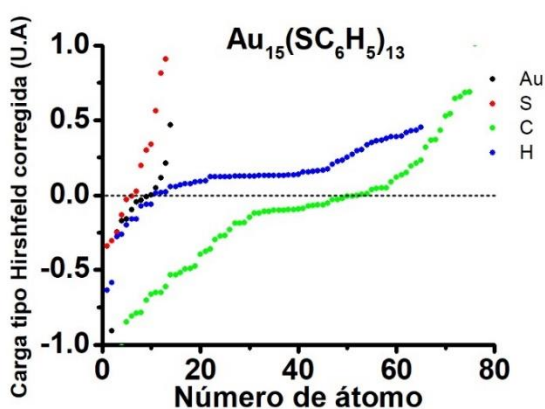


Figura 4.51. Análisis de la distribución de carga en la estructura $Au_{15}(SR)_{13}$ optimizada con Fenilos ($-SC_6H_5$). Es notable que los Carbonos poseen cargas muy negativas seguidas por los átomos de Hidrógeno.

4.7.4 Análisis distribución de carga en los mínimos de energía optimizados con metilos.

Hemos analizado hasta ahora el efecto de los ligandos sobre la estructura y podemos observar ciertas tendencias que se repiten para cada ligando en los diferentes tamaños, ahora nos interesa analizar los mínimos de energía

optimizados con Metilos. En el caso del 11-9 la distribución de carga es parecida a la del 15-13. Ambos poseen S y Au con valores de carga cercana a -0.3 u.a . Mientras que el 13-11 posee las cargas del Au y S menores a -0.25 u. a. Esa dispersión mayor en las cargas del Au y S parecen dominar las propiedades estructurales y vibracionales discutidas anteriormente. El 13-11 y el 15-13 poseen átomos de Azufre con carga negativa, en acuerdo con el modelo del superátomo. La carga sobre los átomos de Carbono e Hidrógeno se mantiene constante en las tres estructuras, pero los Hidrógenos son ligeramente más negativos en el 13-11.

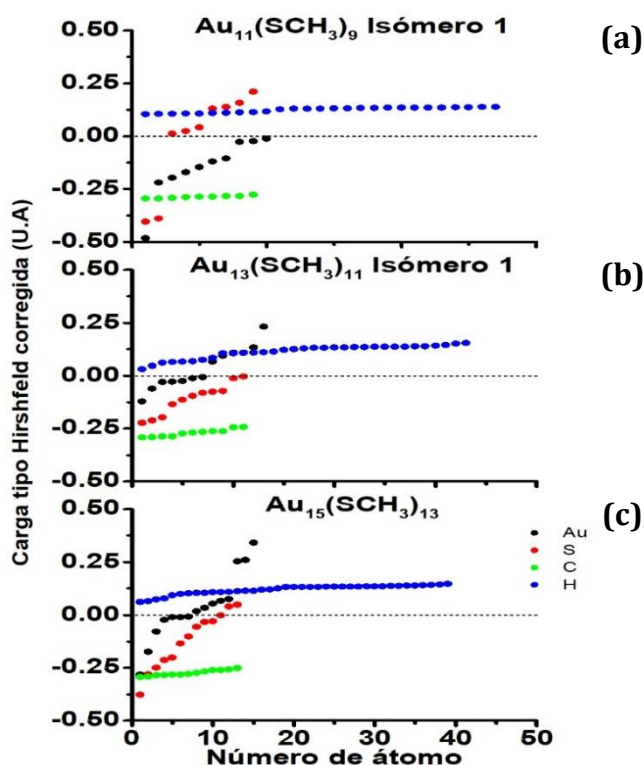


Figura 4.52. Análisis de la distribución de carga en la estructuras de mínima energía optimizadas con metilos. En la imagen apreciamos: a) $Au_{11}(SR)_9$, b) $Au_{13}(SR)_{11}$, c) $Au_{15}(SR)_{13}$. Es notable que la carga sobre S y Au es más dispersa en el 11-9 y el 13-11. Mientras que en el 13-11 van de cero a -0.25 u. a.

4.8 Análisis orbitales moleculares (HOMO-LUMO)

En esta sección analizaremos los orbitales moleculares presentes en las distintas estructuras relevantes trabajadas durante el trabajo de tesis. Este análisis es de suma importancia debido a que está estrechamente relacionado con la distribución de la carga en nuestras estructuras, además que nos provee información para buscar una futura aplicación para estas estructuras permitiéndonos saber los sitios reactivos de la molécula. Para hacer este análisis fue necesario del software Jmol el cual nos permitió la visualización de los orbitales moleculares de frontera.³⁶ En esta sección, para los tamaños 11-9 y 13-11 vamos a analizar en dos partes las diferentes configuraciones, primero se analizarán aquellas estructuras optimizadas con ligandos pequeños (Hidrógenos y Metilos), dejando por separado el análisis para los ligandos grandes (Fenilos y Adamantil).

4.8.1 Análisis HOMO-LUMO en los cúmulos Au₁₁(SR)₉

Haciendo un análisis en los ligandos pequeños podemos observar que por lo general los átomos de Oro son donde podemos encontrar mayores aportaciones al HOMO, mientras que para el caso de los Azufres, su aportación es al LUMO, especialmente aquellos Azufres que se encuentran enlazados con

el core; para el caso de la estructura optimizada con Fósforos esto cambia, debido a que se puede observar como el ciclómero que parece rodear a un conjunto de átomos de Oro es el que tiene las mayores aportaciones al HOMO juntos con los átomos de Fósforo presentes; mientras que los átomos de Oro que aparecen al centro de la estructura aportan principalmente al LUMO, dicho todo esto de forma diferente, podemos ver que la carga se concentra principalmente en la parte exterior de la estructura. Ver Figura 4.53

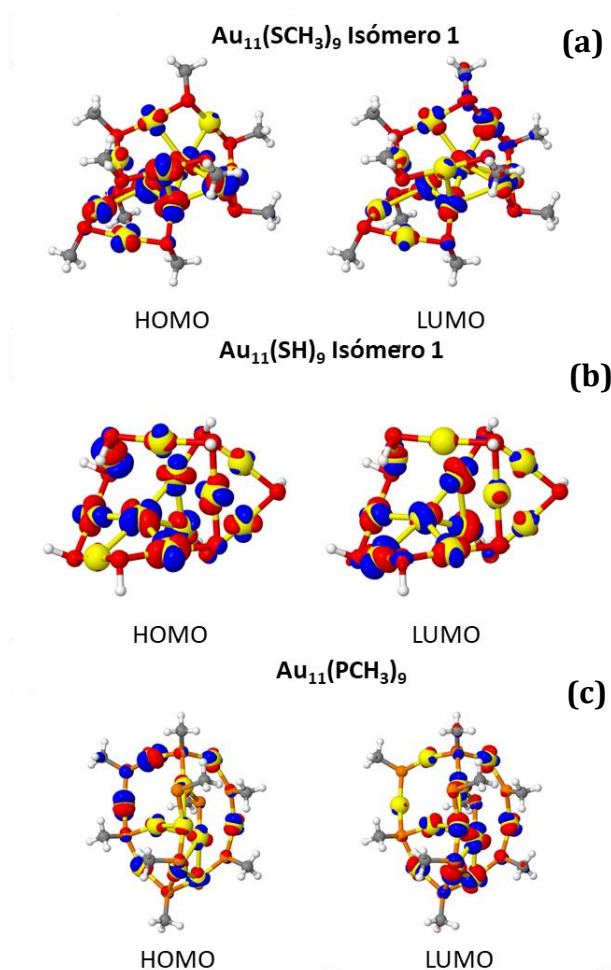


Figura 4.53. Análisis de los orbitales HOMO-LUMO. En la imagen tenemos la estructura $Au_{11}(SR)_9$ optimizada con: a) Metilos (-SCH₃), b) Hidrógenos (-SH), c) Fosfinas (-PCH₃).

Se nota que las grapas grandes comparten las contribuciones al HOMO mediante los átomos de Oro, y en el caso de los fenilos (Figura 4.54), los anillos de carbono tienden a captar parte de la carga de la molécula, motivo por el cual podemos ver que algunos de ellos contribuyen también al HOMO. Por otro lado, las contribuciones al LUMO se concentran en el core y en los átomos de Oro cercanos a éste, además se observa que los átomos de Azufre unidos al core aportan a estos orbitales moleculares. Mientras que en el optimizado con adamantil la contribución al LUMO radica en el ciclómero, y la contribución al HOMO viene del dímero.

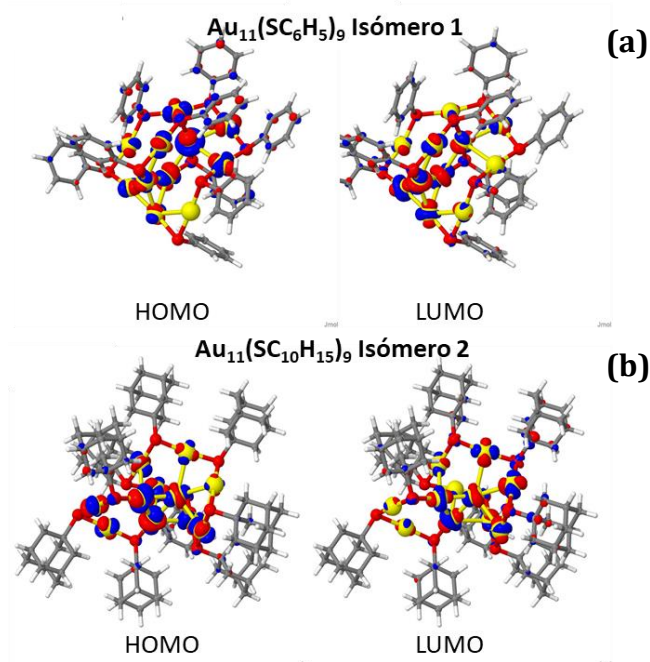


Figura 4.54. Análisis de los orbitales HOMO-LUMO. En la imagen tenemos la estructura $\text{Au}_{11}(\text{SR})_9$ optimizada con: a) Fenilos ($-\text{SC}_6\text{H}_5$), b) Adamantil ($-\text{SC}_{10}\text{H}_{15}$).

4.8.2 Análisis HOMO-LUMO en los cúmulos Au₁₃(SR)₁₁

El análisis de los orbitales de frontera de las estructuras del 13-11 (Figura 4.55) muestra características muy similares a las ya descritas en el 11-9; las contribuciones al HOMO vienen de los átomos de Oro, siendo una leve excepción a esto el caso del optimizado con Hidrógenos, donde podemos apreciar que para esta configuración los únicos que aportan a estos orbitales son los átomos del core y del dímero; con respecto al heptámero se observa que aportan aquellos átomos que se encuentran cercanos al dímero.

En la estructura que cuenta con fosfinas (-PCH₃) la parte exterior de la molécula es donde se concentra mayormente la densidad electrónica, los Fósforos parecen aportar más al HOMO que cuando tenemos la estructura optimizada con Azufres.

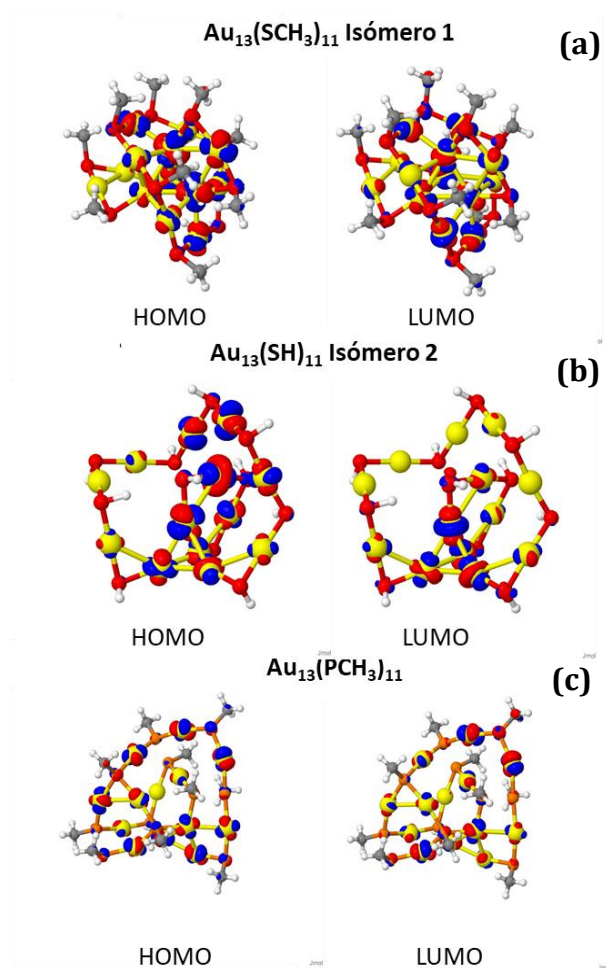


Figura 4.55. Análisis de los orbitales HOMO-LUMO. En la imagen tenemos la estructura $Au_{13}(SR)_{11}$ optimizada con: a) Metilos (- SCH_3), b) Hidrógenos (-SH), c) Fosfinas (- PCH_3).

Al cambiar los ligandos por fenilos (Figura 4.56) se aprecia nuevamente que algunos anillos de carbono adquieren una determinada densidad electrónica, y las contribuciones al HOMO para esta molécula se encuentran principalmente en la grapa larga (Heptámero), el core y el dímero carecen de una isodensidad apreciable, por lo cual su principal contribución es al LUMO.

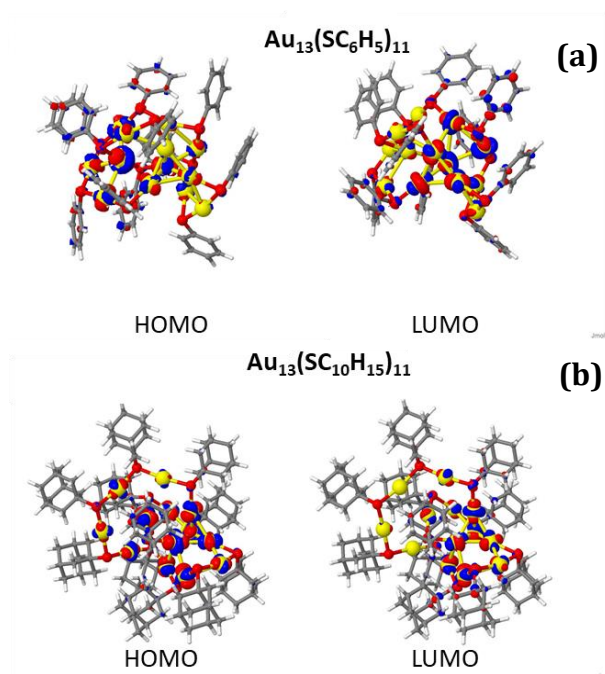


Figura 4.56. Análisis de los orbitales HOMO-LUMO. En la imagen tenemos la estructura $\text{Au}_{13}(\text{SR})_{11}$ optimizada con: a) Fenilos ($-\text{SC}_6\text{H}_5$), b) Adamantil ($-\text{SC}_{10}\text{H}_{15}$).

4.8.3 Análisis HOMO-LUMO en los cúmulos $\text{Au}_{15}(\text{SR})_{13}$

El análisis de las estructuras del 15-13 (Figura 4.57) muestra que la isodensidad del HOMO se concentra principalmente en los átomos de Oro, y a su vez, estos no contribuyen mucho al LUMO, con excepción de los átomos del core y los que se encuentran en las grapas a una distancia relativamente corta del core. Se aprecian más contribuciones a los orbitales HOMO y LUMO por parte del Azufre, o en su defecto Fósforo.

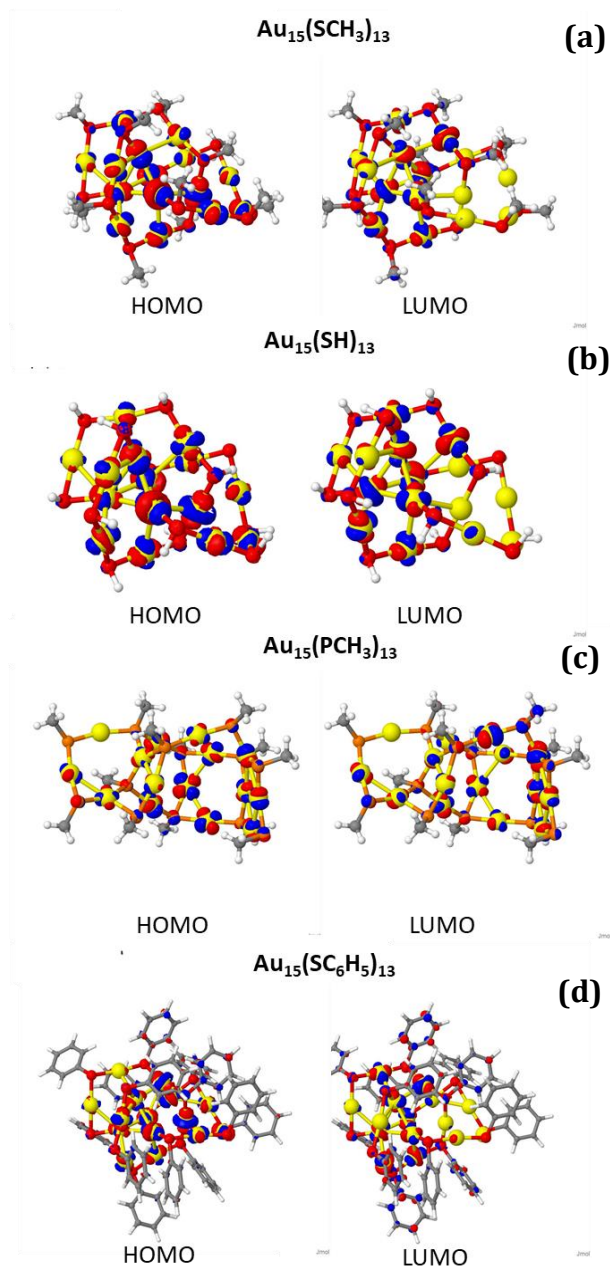


Figura 4.57. Análisis de los orbitales HOMO-LUMO. En la imagen tenemos la estructura $Au_{15}(SR)_{13}$ optimizada con: a) Metilos (-SCH₃), b) Hidrógenos (-SH), c) Fosfinas (-PCH₃), d) Fenilos (-SC₆H₅).

5. Conclusiones

Con el desarrollo de este trabajo hemos podido establecer como se relacionan los ligandos con la deformación estructural de los cúmulos de Oro protegidos con tioles, y nos ha dado una mejor comprensión del papel que estos tienen. Los resultados encontrados durante la investigación son de gran relevancia, ya que se han encontrado estructuras de mínima energía (óptimas para encontrar en una síntesis) donde tenemos presente configuraciones que en la literatura no se han propuesto hasta el momento, como lo son un core triangular (Au_3), grapas cortas como el dímero en tamaños pequeños y ciclómeros. Se han propuesto estructuras de menor energía para el $\text{Au}_{11}(\text{SR})_9$ y el $\text{Au}_{13}(\text{SR})_{11}$, dos cúmulos importantes en ruta de formación del $\text{Au}_{15}(\text{SR})_{13}$ propuesto por el Dr. Alfredo Tlahuice y la cual ha sido el punto de partida de la investigación.

Se ha brindado un análisis estructural de los distintos tamaños expandiendo la búsqueda a varias configuraciones y cambios de ligandos, así como información de los espectros de absorción IR, Raman, UV-Visible y Dicroísmo circular que pueden servir de guía a los experimentales para confirmar las estructuras propuestas; de la misma forma se ha realizado un análisis de las interacciones que tienen lugar en cada una de las configuraciones mediante el análisis de distribución de electrones y el análisis

de orbitales moleculares de frontera (HOMO-LUMO) lo cual deja una puerta abierta para futuras aplicaciones con estas estructuras, por ejemplo en reacciones catalíticas.

Podemos resumir los resultados a continuación:

1. La preferencia energética por el core triangular en la estructura del cúmulo 11-9 es solamente obtenida cuando se utilizan ligandos como los Hidrógenos (-SH), Metilos (-SCH₃) y Adamantil (-SC₁₀H₁₅) durante los cálculos. Solamente se aprecia una preferencia en el core tetraedral con el uso de Fenilos (-SC₆H₅).
2. Los modelos estructurales del 13-11 y el 15-13 muestran un core tetraedral.
3. Los ciclómeros solamente son encontrados en estructuras de energía mínima en el 11-9 y el 13-11 cuando se hace cálculos con corrección tipo van der Waals. Aunado a ligando cortos como el -SH y el metilo.
4. Los espectros IR de cada tamaño son iguales para los ligandos -SH y metilos y fenilos y adamantil respectivamente.
5. Al comparar los espectros IR, los espectros del 11-9 y 15-13 son más parecidos entre ellos. Sin embargo, los espectros Raman, muestra que los ligandos -SH dan picos diferentes a los de los metilos y fenilos independientemente del tamaño analizado.

6. Los espectros Raman de los tres tamaños son muy parecidos al usar fenilos como ligandos. Indicando que el IR es mejor porque posee picos más característicos que permiten distinguirlos entre ellos.
7. Los espectros UV muestran picos que se corren a energías menores cuando se tiene una ligando grande y los picos respectivos en CD son más intensos. Esto indica que los ligandos más grandes, distorsionan más los enlaces Au-Au o Au-S produciendo estructuras más distorsionadas.
8. El UV y CD del 11-9 y 15-13 son más parecidos, mientras que los espectros del 13-11 tienen una comportamiento distinto.
9. El análisis de carga nos permite mostrar que el 11-9 y el 15-13 presentan una dispersión de sus valores parecido, específicamente en las cargas sobre Au y S.
10. El análisis de ELF no permite distinguir entre los tres tamaños.
11. Al analizar los orbitales moleculares de frontera (HOMO-LUMO) podemos observar que los átomos de Oro son los principales contribuidores al HOMO, este comportamiento cambia ligeramente en las estructuras optimizadas con Fósforo para el 11-9 y 13-11, el ciclómero exterior que se forma concentra las principales aportaciones al HOMO, no solamente en los átomos de Oro, sino también en los átomos de Fósforo. Por otro lado, se encuentra que

los átomos de Azufre son los que más contribuyen al LUMO, siendo esta contribución más notoria en los Azufres que sirven de punto de anclaje con el core.

12. Los ligandos contribuyen a ciertos niveles electrónicos de manera que las transiciones electrónicas y por lo tanto los picos en los espectros UV y CD pueden verse afectados de manera que picos característicos podrían estar recorridos dependiendo del ligando empleado durante los cálculos.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Montero, J. M. O. (2013). Copa de licurgo: cuando ciencia y arte se dan la mano para hacer historia. *MoleQla: revista de Ciencias de la Universidad Pablo de Olavide*, (11), 15-2.
2. Giljohann, David A., et al. Gold nanoparticles for biology and medicine. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, vol. 49, no 19, p. 3280-3294.
3. Schaaff, T. Gregory, et al. Isolation and selected properties of a 10.4 kDa gold: glutathione cluster compound. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, vol. 102, no 52, p. 10643-10646.
4. Tlahuice-Flores, A., Jose-Yacamán, M., & Whetten, R. L. (2013). On the structure of the thiolated Au 15 cluster. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(45), 19557-19560.
5. Tlahuice-Flores, A. (2019). New polyhedra approach to explain the structure and evolution on size of thiolated gold clusters. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(17), 10831-10841.
6. Universidad Michoacana de San Nicolás. *The Hydrogen Atom; Atomic Orbitals*.
7. Eisberg, R. M., Resnick, R., & Cota Araiza, L. (1994). *Física cuántica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos y partículas*.

8. Foresman, J., & Frish, E. (1996). Exploring chemistry. *Gaussian Inc., Pittsburg, USA.*
9. Mathur, V. S., & Singh, S. (2008). Concepts in quantum mechanics. CRC Press.
10. Shankar, R. (1994). *Principles of Quantum Mechanics.*
11. Cohen-Tannoudji, Claude; Diu, Bernard; Laloe, Frank (2006). *Quantum Mechanics, Vol. 1.* John Wiley and Sons.
12. Levine, I. N., Busch, D. H., & Shull, H. (2001). Quantum chemistry (Vol. 5). Upper Saddle River, NJ: Pearson Prentice Hall.
13. Atkins, P. W., & De Paula, J. (1998). Physical chemistry.
14. Parr, R. G. (1980). Density functional theory of atoms and molecules. In Horizons of quantum chemistry (pp. 5-15). Springer, Dordrecht.
15. Lecture 4. University of Southampton. School of Chemistry. Molecular orbitals. C.-K. Skylaris
16. Cramer, C. J. (2013). Essentials of computational chemistry: theories and models. John Wiley & Sons.
17. Middle East Technical University physics. Determinantes de Slater.
18. Elementary Quantum Chemistry. Frank Pilar Pilar, F. L. (2001). Elementary quantum chemistry. Courier Corporation.

19. Theresa Julia Zielinski, Erica Harvey, Robert Sweeney, and David M. Hanson. Quantum States of Atoms and Molecules, *Journal of Chemical Education* 2005 82 (12), 1880.
20. Capelle, K. (2006). A bird's-eye view of density-functional theory. *Brazilian journal of physics*, 36(4A), 1318-1343.
21. Chapter 10. University of Washington. Physics Department. The Hydrogen Atom.
22. Lecture 2. California State Polytechnic University, Pomona. Simple Molecular Orbitals - Sigma and Pi Bonds in Molecules.
23. Neese, F., Wennmohs, F., Becker, U., & Riplinger, C. (2020). The ORCA quantum chemistry program package. *The Journal of Chemical Physics*, 152(22), 224108.
24. Kohanoff, J., & Gidopoulos, N. I. (2003). Density functional theory: basics, new trends and applications. *Handbook of molecular physics and quantum chemistry*, 2(Part 5), 532-568.
25. Extended Basis Sets. (2020, August 29). Retrieved March 15, 2021, from <https://chem.libretexts.org/@go/page/13478>.
26. Becke, A. D., & Edgecombe, K. E. (1990). A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. *The Journal of chemical physics*, 92(9), 5397-5403.

27. Tian Lu, Feiwu Chen, Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer, *J. Comput. Chem.*, 33, 580-592 (2012).
28. Lu, T., & Chen, F. (2012). Atomic dipole moment corrected Hirshfeld population method. *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, 11(01), 163-183.
29. Poole Jr, C. P., & Owens, F. J. (2003). *Introduction to nanotechnology*. John Wiley & Sons.
30. Long, D. A. (2005). *Introductory raman spectroscopy*. John R. Ferraro, Kazuo Nakamoto and Chris W. Brown. academic press, Amsterdam, 2003. xiii+434. *Journal of Raman Spectroscopy*, 36(10), 1012-1012.
31. Owen, T. (1996). *Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy: A primer*. Hewlett-Packard.
32. Universität Zürich (2017). *UV/VIS Spectroscopy: Physikalisch-chemisches Praktikum I*.
33. Albano, G., Górecki, M., Pescitelli, G., Di Bari, L., Jávorfí, T., Hussain, R., & Siligardi, G. (2019). Electronic circular dichroism imaging (CD i) maps local aggregation modes in thin films of chiral oligothiophenes. *New Journal of Chemistry*, 43(36), 14584-14593.
34. Grimme, S. (2006). Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of computational chemistry*, 27(15), 1787-1799.

35. Hanwell, M. D., Curtis, D. E., Lonie, D. C., Vandermeersch, T., Zurek, E., & Hutchison, G. R. (2012). Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of cheminformatics*, 4(1), 1-17.
36. Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org/>.
37. Allouche, A. R. (2011). Gabedit—A graphical user interface for computational chemistry softwares. *Journal of computational chemistry*, 32(1), 174-182.
38. Schaaff, T. G., & Whetten, R. L. (2000). Giant gold– glutathione cluster compounds: intense optical activity in metal-based transitions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(12), 2630-2641.
39. Sinnokrot, M. O., & Sherrill, C. D. (2004). Highly accurate coupled cluster potential energy curves for the benzene dimer: sandwich, T-shaped, and parallel-displaced configurations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(46), 10200-10207.
40. Chen, G. J., Wu, S. Y., Zhang, Q., Fu, H., Zhu, Q. S., Li, X. Y., & Chen, X. H. (2020). First-principles study of AuS_n (2 ≤ n ≤ 7) clusters: structural, electronic, magnetic, spectral properties, and adsorption properties with O₂ and H₂O. *Journal of Nanoparticle Research*, 22(2), 1-19.