

Universidad Nacional de Educación a Distancia

Facultad de Ciencias

Departamento de Física Fundamental



*Estudio del enlace químico en dímeros de benceno con
átomos metálicos intercalados mediante la Teoría del
Funcional de la Densidad.*

Trabajo de Fin de Máster en Física de Sistemas Complejos.

Autor: Francisco José Moreno Madrid.

Tutor: Julio Juan Fernández Sánchez.

Curso 2015/2016

Índice

1	Introducción.	3
2	Objetivos	5
3	Fundamentos Teóricos.	6
4	Metodología.	13
5	Resultados.	19
5.1	Geometría óptima de BEN1.	19
5.2	Estudio del enlace del dímero de benceno.	22
5.3	Efecto de átomos metálicos sobre el enlace en dímeros de benceno.	25
5.3.1	Curvas de energía.	28
5.3.2	Densidad electrónica.	29
5.3.3	Niveles de energía.	31
6	Análisis y discusión.	33
6.1	Geometría óptima de la molécula de benceno.	33
6.2	Enlace del dímero de benceno.	33
6.2.1	Efectos de átomos metálicos sobre el enlace en dímeros de benceno.	35
7	Conclusiones.	40
8	Apéndice A. Densidad electrónica para un Determinante de Slater construido con dos orbitales.	42
9	Apéndice B. Potencial químico y energía de ionización.	43
10	Apéndice C. Correlación en un sistema de dos electrones interactuantes.	44
11	Apéndice D.	46
11.1	La aproximación LDA.	46
11.2	Aproximación GGA.	46
11.3	Pseudopotencial de Troullier-Martins.	47

Abstract

An optimal geometry for the benzene molecule using the Kohn-Sham Local Density Approximation of Density Functional Theory is obtained. A weak Van der Waals-like intermolecular interaction of a benzene dimer in a sandwich structure is predicted. We examine the effect on the binding energy and the energy levels of Kohn-Sham's orbitals when Scandium, Vanadium and Calcium atoms are introduced between two benzene molecules in a sandwich configuration. An increasing of the binding energy is observed when a d -block metal, specially vanadium, is introduced. A covalent-like interaction energy is reported. On the contrary, the introduction of calcium, a s -block metal, prevents any binding from occurring. In addition, a reduction of the energy difference between LUMO and HOMO energy levels is observed in the case of d -block metals whereas an increasing of this energy occurs when a s -block metal is used.

1 Introducción.

El estudio y diseño de nuevos materiales es en la actualidad una de las ramas de la ciencia más productivas y con mayor aplicación tecnológica. El futuro ofrece unas perspectivas aun más prometedoras en la ciencia de materiales.

El desarrollo de la ciencia de los materiales está haciendo posible avances notables en muchos campos tales como medicina, sector energético, informática y telecomunicaciones, ciencia aeroespacial, etc. Uno de los casos más notables es el del grafeno y todas sus aplicaciones.

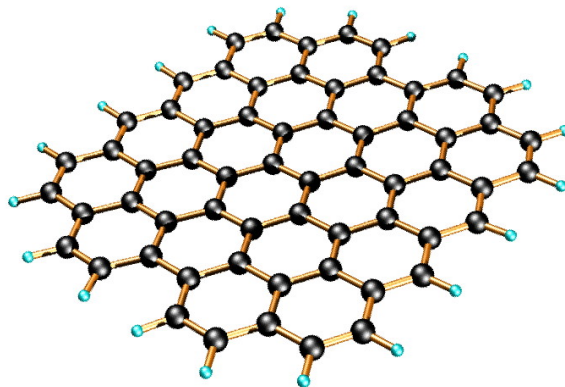


Figura 1: Estructura geométrica del grafeno. Fuente: <http://cnx.org/contents/8GImxcKk@2/Characterization-of-Graphene-b>

La implementación práctica de nuevos materiales requiere de un proceso de investigación tanto teórico como experimental. Las etapas de este proceso son generalmente las que siguen:

1. Concepción o idea del material. Alguien concibe y propone un material nuevo.
2. El estudio teórico del mismo. En esta fase se elabora un modelo teórico y se estudian sus propiedades físicas y químicas.

El desarrollo de la ciencia computacional posibilita gracias a las simulaciones la exploración y el estudio teórico de muchos materiales nuevos a un coste bajo, ya que el único recurso empleado

es un ordenador. La simulación computacional proporciona un marco de estudio versátil, y a partir de ella se predicen propiedades y características del modelo propuesto, que resultarán clave de cara a la elección final o no del nuevo material.

3. El estudio teórico debe ser respaldado por pruebas experimentales. Si la fabricación de dicho material es viable, se lleva a cabo el estudio experimental. Dichas pruebas experimentales deben ratificar lo predicho en la teoría. Si las pruebas experimentales no coinciden con la teoría, entonces el modelo teórico no es válido y hay que revisarlo.

Al mismo tiempo, pueden observarse comportamientos nuevos no predichos por la teoría, o bien la teoría puede predecir propiedades que no aparecen en los experimentos. Es decir, la investigación teórica debe nutrir y enriquecer a la experimental y viceversa.

4. Una vez que la investigación ha dado buenos frutos, según sea el ámbito de aplicación del material, se comercializa y llega hasta nosotros.

Uno de los ámbitos en donde la investigación de nuevos materiales es crucial es el aprovechamiento eficiente de la energía solar, en concreto la mejora de la conversión fotovoltaica. Las tecnologías actuales y que se comercializan en paneles solares están basadas principalmente en el Silicio. Sin embargo, la eficiencia del Silicio en la conversión fotovoltaica es baja y el presente y aun más el futuro, exigen una mejora de la eficiencia que pasa sin remedio por el empleo de materiales nuevos más eficientes. Por ello, en los últimos años se están investigando otro tipo de materiales para el aprovechamiento de la energía solar. Mencionemos por ejemplo los materiales de Banda Intermedia¹, cuya composición es variada, ya que comprenden en general aleaciones de diferentes materiales semiconductores y otros elementos metálicos y no metálicos como el Ti, N, O, etc.

A parte, los materiales orgánicos comprenden un campo de investigación rico y con gran proyección de futuro².

En este trabajo establecemos los primeros pasos en el diseño de un material orgánico basado en el benceno con posible aplicación en la conversión fotovoltaica de energía. Realizamos un estudio teórico de algunas de sus propiedades físicas y químicas.

¹https://gcep.stanford.edu/pdfs/solar_workshop_10_04/SolarWalukiewicz2004.pdf

²<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444528445500111>

2 Objetivos

Se proponen los siguientes objetivos:

1. Determinar la geometría óptima, que minimiza la energía, de la molécula de benceno (en adelante BEN1), mediante cálculos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad. Comparar dichos resultados con los que existen en la literatura científica.
2. Estudiar el posible enlace del dímero de benceno, de aquí en adelante denominado BEN2. Éste está formado por dos moléculas de benceno paralelas y separadas una cierta distancia d . Tal esquema se muestra en la Figura 2.

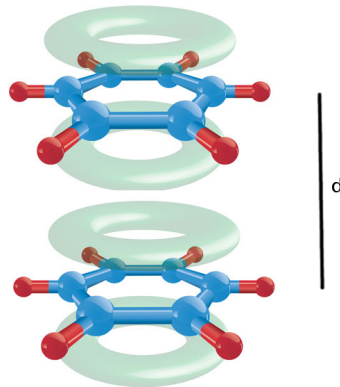


Figura 2: Configuración geométrica y nubes de carga de tipo π del sistema BEN2.

3. Estudiar el efecto de diferentes átomos metálicos sobre la densidad electrónica y los niveles de energía cuando se introducen entre las dos moléculas de benceno en el sistema BEN2. En concreto, trataremos de ver:
 - (a) Estudiar el efecto que la inclusión de los átomos metálicos tiene en la densidad electrónica. Estudiar si debido a la inclusión se modifica el tipo de enlace en el sistema.
 - (b) Examinar los niveles de energía que resultan prestando especial atención a la aparición de niveles energéticos en la zona de energías próximas al nivel de Fermi, lo cual implicaría potenciales aplicaciones en el estudio teórico de materiales para el aprovechamiento de la energía solar.

3 Fundamentos Teóricos.

En Mecánica Cuántica el estado de un sistema viene descrito por su función de onda Ψ . Ésta es obtenida resolviendo la Ecuación de Schrödinger ³:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (1)$$

Siendo \hat{H} el Hamiltoniano del sistema. En el caso de N partículas \hat{H} viene dado por:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N -\frac{\hat{\nabla}_i^2}{2} + \hat{V}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N).$$

Donde \hat{V} , que es el potencial, puede tener una dependencia más o menos complicada en las posiciones \mathbf{r}_i de las partículas.

Normalmente, el problema práctico consistirá en resolver la ecuación (1) con una serie de condiciones de frontera. Estas condiciones de frontera se podrán establecer de modo que el problema descrito por (1) sea de tipo *Sturm-Liouville* [6]. Este problema solo es resoluble exactamente en unos pocos casos, tanto analítica como numéricamente.

Uno de los casos en los que el problema (1) no es resoluble, es cuando el Hamiltoniano incluye la interacción coulombiana entre los electrones ⁴:

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{-\nabla^2}{2} + V_i(\mathbf{r}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2)$$

donde:

$$T = \sum_{i=1}^N \frac{-\nabla_i^2}{2}, \text{ energía cinética.}$$

$$V_i(\mathbf{r}), \text{ energía potencial externa.}$$

$$W = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \text{ energía de interacción electrónica.}$$

Este problema es matemáticamente intratable, en buena parte porque la función de onda $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ no es separable. Esto último se debe a la correlación que aparece entre los electrones: una de ellas es la debida al principio de exclusión de Pauli y la otra es de tipo Coulombiano. La primera se denomina *correlación de intercambio* o simplemente *intercambio*. La segunda se denomina *correlación de Coulomb*, o *correlación*. En el Apéndice C se explica con un ejemplo en qué consiste el efecto de correlación e intercambio.

³Describimos situaciones estacionarias.

⁴En adelante tomaremos el Sistema de Unidades de Hartree: $\hbar = 1$, $m_e = 1$, $e = 1$, $1/(4\pi\epsilon_0) = 1$

Con todo esto en mente, necesitamos por tanto otra manera de abordar el problema de N electrones interactuantes en la que no sea necesario el conocimiento de la función de onda (en adelante, FDO).

La Teoría del Funcional de la Densidad aborda el problema de un sistema de electrones interactuantes y dependientes trabajando con la *densidad electrónica*. La densidad electrónica es una magnitud que depende solamente de 3 coordenadas espaciales (suponemos el sistema tridimensional), en lugar de depender de $3N$ coordenadas, como lo hace la FDO.

Definimos la *densidad electrónica* (en adelante densidad) y denotada como $n^\sigma(\mathbf{r})$ ⁵, como la probabilidad, normalizada al número de partículas N del sistema, de que un electrón de espín σ se encuentre en el punto \mathbf{r} del espacio. Es decir:

$$n^\sigma(\mathbf{r}) = N \int d\chi_1 d\chi_2 \dots d\chi_N |\Psi(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N)|^2, \quad (3)$$

donde hemos utilizado $\chi = (\mathbf{r}, \sigma)$ para indicar tanto la dependencia espacial como del espín.

La densidad juega en la DFT un papel clave ya que a partir del conocimiento de la misma se podrán calcular los distintos términos que componen el Hamiltoniano que describe el sistema y podremos, por tanto, obtener de forma aproximada las soluciones de la ecuación (2).

Existe un caso en el que la densidad puede ser obtenida de un modo sencillo a partir de la función de onda de un sistema de partículas, y es cuando esta última puede ser expresada como un determinante de Slater. Puede demostrarse (realizamos una demostración paso a paso para el caso de dos partículas en el Apéndice A), que para un determinante de Slater construido a partir de N orbitales $\{\varphi_n(\chi)\}_{n=1}^N$, la densidad electrónica viene dada por:

$$n^\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\chi)|^2. \quad (4)$$

Veremos inmediatamente la utilidad de la igualdad (4).

La DFT se basa en un teorema referido a Hohenberg y Kohn (en adelante Teorema HK) [4], el cual establece que *la densidad es la única variable estrictamente necesaria para conocer la energía del estado fundamental de un sistema de N electrones sometidos a la acción de un potencial exterior local v_{ext} .*

Es más, según el Teorema HK: *la energía del estado fundamental de un sistema de N electrones dependientes es el mínimo del funcional $E_{v_{ext}}[n]$, cuyo dominio son todas las densidades electrónicas que normalizan a N partículas.*

Es decir, la energía E_0 exacta del estado fundamental es el mínimo de un funcional de la densidad. Dicho funcional $E_{v_{ext}}[n]$ está definido como:

$$E_{v_{ext}}[n] = F_{HK}[n] + \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}),$$

⁵La densidad electrónica también puede depender explícitamente del tiempo pero dado que en este trabajo solo vamos a tratar con estados estacionarios, eliminaremos la dependencia temporal explícita en la densidad.

con:

$$F_{HK}[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | T + W | \Psi \rangle .$$

El funcional F_{HK} se denomina *funcional de Hohenberg-Kohn*. Este funcional obtiene el mínimo valor medio de $T + W$ sobre los estados cuya densidad es n .

Una consecuencia importante del Teorema HK es que el funcional $E_{\text{exact}}[n]$ (en adelante $E[n]$) presenta un mínimo cuando la densidad electrónica corresponde a la del estado fundamental. Por lo tanto, si E_0 es la energía del estado fundamental del sistema se satisface la siguiente igualdad:

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow n_0} \langle \Psi | T + W | \Psi \rangle + V[n_0]. \quad (5)$$

Si nos fijamos en el primer término del segundo miembro de (5), podrán existir varias Ψ que produzcan la misma densidad n_0 . Estas Ψ podrían corresponder incluso a un sistema (equivalente en el sentido de la densidad electrónica) de partículas independientes⁶, cuya función de onda se puede denotar por Φ (para distinguirla del sistema real dependiente). Aquí nos encontramos con un pequeño escollo:

Si Ψ_0 es la función de onda del estado fundamental del sistema real (el de electrones dependientes) entonces:

$$F_{HK}[n_0] = \langle \Psi_0 | T + W | \Psi_0 \rangle ,$$

y tendremos la energía exacta del estado fundamental, que según el Teorema HK vendrá dada por:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | T + W | \Psi_0 \rangle + V[n_0].$$

Ahora bien, Ψ_0 no la podremos conocer con lo cual no podremos calcular el valor medio de $T + W$.

Sin embargo, si utilizamos funciones Φ de sistemas de partículas independientes:

$$E_{\Phi}[n_0] = \min_{\Phi \rightarrow n_0} \langle \Phi | T + W | \Phi \rangle + V[n_0] \geq E_0, \quad (6)$$

puesto que el mínimo dado por:

$$\min_{\Phi \rightarrow n_0} \langle \Phi | T + W | \Phi \rangle ,$$

es mayor que el dado por:

$$\min_{\Psi \rightarrow n_0} \langle \Psi | T + W | \Psi \rangle .$$

Esto es debido al principio variacional ya que en el primer caso estamos restringiendo el conjunto de funciones de onda posibles solamente a aquellas que sean determinantes de Slater.

⁶Nos estamos refiriendo a sistemas de partículas cuya FDO puede ser expresada como un determinante de Slater.

A pesar de esto, hemos logrado algún avance, ya que el término $\min_{\Phi \rightarrow n_0} \langle \Phi | T + W | \Phi \rangle$ ahora sí será calculable puesto que conocemos Φ .

Para salvar el escollo de la desigualdad en (6), Kohn y Sham descomponen el funcional de Hohenberg y Kohn en tres partes:

$$F_{HK}[n] \equiv T_S[n] + W_H[n] + E_{XC}[n], \quad (7)$$

de modo que:

$$F_{HK}[n_0] = T_S[n_0] + W_H[n_0] + E_{XC}[n_0].$$

Analicemos uno por uno los términos que aparecen en la ecuación (7):

- $T_S[n]$ es el *funcional de energía cinética*, el cual toma el mínimo del valor medio de la energía cinética del sistema sobre las funciones de onda de sistemas de electrones independientes que producen la densidad n :

$$T_S[n] = \min_{\Phi \rightarrow n} \langle \Phi | T | \Phi \rangle.$$

- $W_H[n]$ es el *funcional de Hartree*, y su expresión es:

$$W_H[n] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|},$$

la cual es fácil de obtener dado que en un sistema de N partículas independientes descrito por una función de onda en forma de determinante de Slater:

$$\Phi = \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \varphi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \varphi_N(\mathbf{r}_1) \\ \varphi_1(\mathbf{r}_2) & \varphi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \varphi_N(\mathbf{r}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(\mathbf{r}_N) & \varphi_2(\mathbf{r}_N) & \dots & \varphi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix},$$

la densidad electrónica viene dada según (4) por:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (8)$$

Este término representa la energía de repulsión electrónica clásica entre los electrones.

- $E_{XC}[n]$ es el *funcional de intercambio-correlación*. Dicho funcional contiene la información referente tanto a la interacción de intercambio como a la correlación coulombiana.

Este funcional $E_{XC}[n]$ es desconocido, por lo que deberá ser aproximado por alguna expresión sencilla que permita resolver la ecuación KS. En este trabajo se usa la aproximación LDA, de la que se da una breve descripción en el Apéndice D. En dicho apéndice también se expone brevemente la aproximación GGA, que se basa en una corrección a la anterior.

Una vez hecho esto, puesto que E_0 es el mínimo del funcional $E[n]$ se puede aplicar un método variacional de modo que:

$$\delta \left(E[n] - \mu \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \right)_{n=n_0} = 0.$$

Donde se ha introducido el multiplicador de Lagrange μ con la condición de que la densidad normalice al número de electrones N .

Dado que la variación implicará cambios sobre las funciones $n(\mathbf{r})$, lo anterior se traduce en:

$$\frac{\delta F_{HK}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \Big|_{n=n_0} + v_{ext}(\mathbf{r}) = \mu. \quad (9)$$

Usando (7) y (9) se tiene que:

$$-I = \frac{\delta T_S[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \int d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{ext}(\mathbf{r}), \quad (10)$$

donde se ha usado el hecho de que el potencial químico μ es igual al opuesto de la energía de ionización I . Ver la demostración de esta expresión en el Apéndice B.

La derivada variacional del funcional cinético puede obtenerse como sigue:

sea la energía cinética del sistema de partículas independientes:

$$T_S[n_0] = \langle \Phi | T | \Phi \rangle.$$

Puesto que Φ representa un sistema de partículas independientes, ésta tendrá forma de determinante de Slater cuyos orbitales llamaremos φ . El operador de energía cinética total del sistema será la suma de los operadores de energía cinética de las partículas que lo constituyen:

$$\hat{T} = \sum_i \hat{t}_i = \sum_i -\frac{\nabla_i^2}{2},$$

por lo tanto la energía cinética total del sistema será la suma de las energías cinéticas de las partículas individuales. Esto se expresa como:

$$\langle \Phi | \hat{T} | \Phi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \hat{t}_i | \varphi_i \rangle. \quad (11)$$

La ecuación de Schrödinger para el sistema de partículas independientes es:

$$\hat{H} |\Phi\rangle = E |\Phi\rangle \Rightarrow \hat{T} |\Phi\rangle + \hat{V}_s |\Phi\rangle = E |\Phi\rangle.$$

Si multiplicamos en ambos miembros por el bra $\langle \Phi |$ y usamos (11), obtenemos:

$$\sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \hat{t}_i | \varphi_i \rangle + \langle \Phi | \hat{V}_s | \Phi \rangle = E.$$

Ahora bien, V_s es un potencial monopartícula, luego el operador del potencial puede ser expresado como:

$$\hat{V}_s = \sum_{i=1}^N \hat{v}_{s,i},$$

donde cada término $\hat{v}_{s,i}$ depende únicamente de la posición \mathbf{r}_i de la partícula i . En tal caso, es fácil demostrar que:

$$\langle \Phi | \hat{V}_s | \Phi \rangle = \int d\chi |\varphi_i(\chi)|^2 v_s(\mathbf{r}),$$

donde hemos incluido en χ la dependencia con el espín.

La energía total E es la suma de las energías de las partículas individuales, que en el caso de un sistema de partículas independientes, será la energía ϵ_i del orbital ocupado por cada partícula, o sea:

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i.$$

Por lo tanto, se obtiene una expresión para la energía cinética:

$$\sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \hat{t}_i | \varphi_i \rangle = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \int d\chi |\varphi_i(\chi)|^2 v_s(\mathbf{r}).$$

A partir de aquí, se puede probar que:

$$\frac{\delta T_S[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \Big|_{n=n_0} = \begin{cases} \epsilon_N - v_S(\mathbf{r}) & , \text{ si } \langle N \rangle = \Delta \\ \epsilon_{N+1} - v_S(\mathbf{r}) & , \text{ si } \langle N \rangle = N + \Delta \end{cases} ; \Delta = 0^+ \quad (12)$$

Por lo que utilizando el resultado (12) en (10) se tiene que:

$$-I - \epsilon_N = \left[\frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \int d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{ext}(\mathbf{r}) \right]_{n=n_0} - v_S(\mathbf{r}). \quad (13)$$

El potencial $v_S(\mathbf{r})$ está definido salvo una constante aditiva, la cual solamente tendrá efecto en la definición del origen de energías y no en las diferencias de energía que es lo que nos interesa. Por

ello tenemos un grado de libertad adicional que puede ser usado para elegir la energía ϵ_N del orbital ocupado de mayor valor energético. Si tal elección la hacemos de modo que:

$$\epsilon_N = -I,$$

entonces el potencial $v_S(\mathbf{r})$ queda definido como:

$$v_S(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \int d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{ext}(\mathbf{r}). \quad (14)$$

Este potencial monoeléctrico será el potencial que actúe sobre el sistema de partículas independientes cuya función de onda asociada es Φ . Lo que da como resultado las ecuaciones de Kohn-Sham (en adelante, ecuaciones KS):

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{XC}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{ext}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i^{KS} \varphi_i(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (15)$$

$$v_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})},$$

$$v_H = \int d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.$$

Puesto que la FDO se define como un determinante de Slater, la densidad electrónica viene dada por (8).

El sistema de ecuaciones (15) permite obtener mediante un método iterativo, y a partir de una densidad inicial $n_{ini}(\mathbf{r})$, la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ y las energías ϵ_{KS} de los orbitales KS . Estos datos nos permitirán calcular la energía del estado fundamental E_0^{KS} así como la de los términos energéticos que aparecen en (15):

$$E_0^{KS} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i^{KS} - V_{XC}[n_0] - W_H[n_0] + E_{XC}[n_0], \quad (16)$$

$$V_{XC}[n_0] = \int d^3\mathbf{r} n_0(\mathbf{r}) v_{XC}(\mathbf{r}),$$

$$W_H[n_0] = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{n_0(\mathbf{r})n_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.$$

La diferencia entre E_0^{KS} , es decir, la energía del estado fundamental del sistema de partículas independientes con la misma densidad electrónica n_0 que el sistema real y la energía E_0 del estado fundamental del sistema de electrones dependientes dependerá entre otras cosas de la bondad del cálculo del funcional $E_{XC}[n]$ y de su derivada variacional. La correcta modelización de este funcional resultará en diferencias en el valor de la energía total que serán importantes (o no) para el problema que estemos tratando.

4 Metodología.

Cuando realizamos cálculos para obtener la función de onda de un sistema de N electrones interactuantes, uno de los aspectos comunes a muchos métodos es que la función de onda original, que como sabemos es desconocida, se aproxima por otra en forma de determinante de Slater Φ de orbitales moleculares $\varphi_i(\mathbf{r})$ y energía ϵ_i . Esta nueva función de onda Φ representa un estado cuántico cuya energía se aproxima a la del sistema real dependiente.

Cuando se da tal situación, el Hamiltoniano original, el cual incluye interacciones entre las partículas se puede sustituir por uno monopartícula. Es decir, la ecuación a resolver sería:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + \hat{v}_S \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (17)$$

donde \hat{v}_S es el operador del potencial total, que es monopartícula pero contiene la información de la interacción entre las mismas a través de términos de campo medio.

El empleo de Hamiltonianos monopartícula y la consiguiente ecuación (17) hacen posible el tratamiento del problema numéricamente con un ordenador.

Una vez establecido este planteamiento, el cual nos conduce a una ecuación de autovalores del tipo (16), el siguiente paso es obtener la forma funcional de los orbitales $\varphi_i(\chi)$ que componen el determinante de Slater. Para ello, es habitual recurrir a conjuntos de funciones ortonormales, o *basis sets*. Estos *basis sets* tienen una dimensión infinita pero en la práctica y de cara al cálculo con un ordenador, solamente podremos tomar un número finito de elementos, por lo que el determinante de Slater obtenido no será la función de onda exacta. Por ejemplo, si tomamos el basis set:

$$\mathcal{B} = \{\phi_i\},$$

cada orbital molecular φ_i se podrá expresar como combinación lineal de los elementos de \mathcal{B} :

$$\varphi_i = \sum_{k=1}^n c_{i,k} \phi_k, \quad (18)$$

de modo que si usamos este desarrollo en una ecuación del tipo (17), obtenemos:

$$\sum_{k=1}^n \left[-\frac{c_{i,k}}{2} (\nabla^2 \phi_k) + c_{i,k} (v_S(\mathbf{r}) - \epsilon_i) \phi_k \right] = 0, \quad (19)$$

donde se ha supuesto que v_S es un potencial local únicamente dependiente de la posición.

La ecuación (19), según elijamos las funciones ϕ_k del *basis set*, se convertirá en un sistema de ecuaciones para los coeficientes $c_{i,k}$, que finalmente determinarán los orbitales φ_i a partir de (18), y el determinante de Slater de estos orbitales producirá la FDO Φ del sistema no interactuante.

Para la realización de este trabajo se ha utilizado el paquete de software Abinit⁷. Abinit es un programa que resuelve, utilizando una base \mathcal{B} de ondas planas, las ecuaciones de Kohn-Sham para

⁷<http://www.abinit.org>

una gran variedad de sistemas electrónicos: átomos, moléculas o sólidos.

Para poder tratar dicha variedad de sistemas, Abinit recurre al método de la *supercelda*. En este método el sistema electrónico queda 'encerrado' en una celda. En el caso de los sistemas finitos (átomos y moléculas), la celda que toma Abinit es lo suficientemente grande como para que la interacción electrostática entre el sistema de referencia y sus imágenes⁸ sea despreciable.

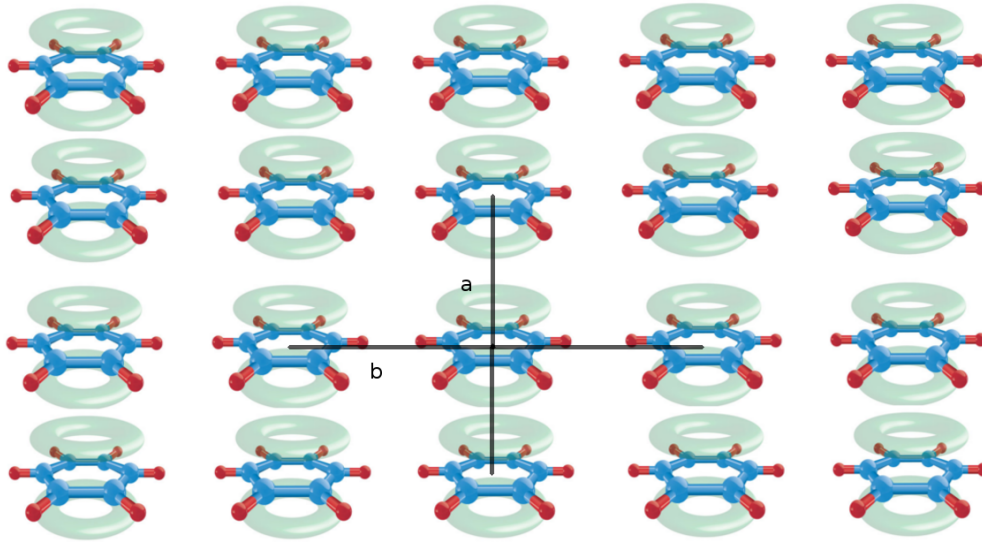


Figura 3: Representación bidimensional del esquema de superceldas usado por Abinit para el tratamiento de sistemas localizados. En este caso el sistema es una molécula de benceno. Abinit escoge los valores de a y de b de tal forma que la interacción electrostática entre moléculas situadas en celdas adyacentes es despreciable.

Una vez elegida esta forma de representación del sistema, éste puede tratarse como si tuviese simetría de translación espacial aunque en el caso de los átomos y moléculas realmente no la tenga.

Esta metodología posibilita que las funciones de las magnitudes físicas relevantes: orbitales KS, densidad electrónica, los distintos términos energéticos de las ecuaciones KS puedan desarrollarse en términos de ondas planas con vector de onda \mathbf{G} . En efecto, dada una función periódica en el espacio de periodo \mathbf{R} tal que:

$$f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R}),$$

dicha función puede desarrollarse como combinación lineal de ondas planas de número de onda \mathbf{G} que cumple:

$$e^{i\mathbf{G}\mathbf{R}} = 1. \quad (20)$$

⁸Réplicas de la molécula en celdas adyacentes

Es decir:

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} f(\mathbf{G})e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}. \quad (21)$$

Sea, por tanto, un sistema de partículas independientes sometidas a un potencial, $v_S(\mathbf{r})$, dado por (14) que para Abinit es periódico. O sea:

$$v_S(\mathbf{r}) = v_S(\mathbf{r} + \mathbf{R}).$$

Según el Teorema de Bloch [5], los orbitales KS tendrán la siguiente forma:

$$\varphi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n,\mathbf{k}} \cdot e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}},$$

donde $u_{n,\mathbf{k}}$ es una función periódica:

$$u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}),$$

Teniendo en cuenta (21) y el resultado del Teorema de Bloch, entonces:

$$\varphi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} u_{\mathbf{k},n}(\mathbf{G})e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}. \quad (22)$$

donde vemos que ha aparecido un número cuántico (en realidad un vector de tres componentes o una terna) \mathbf{k} . La Teoría de Física del Estado Sólido [5] demuestra que el valor de \mathbf{k} está restringido a una zona limitada del *espacio recíproco* denominada Primera Zona de Brillouin (PZB). Además, el número de posibles valores de la terna \mathbf{k} que puede contener la PZB está determinado por el tamaño del sistema cristalino o número de celdas del mismo multiplicado por el número de átomos que aporta cada celda. En el caso que nos ocupa en este trabajo, a pesar de que Abinit realizará copias idénticas de los sistemas de estudio BEN1, BEN2 y BENM a lo largo del espacio debido a las condiciones de contorno periódicas, a nosotros nos interesarán las propiedades de estos sistemas aislados. El efecto de la interacción del sistema con sus homólogos vecinos tendrá que ser minimizado (veremos ahora después cómo), con lo que \mathbf{k} tomará un único valor: $\mathbf{k} = 0$. Por lo tanto, no prestaremos atención en lo sucesivo a este vector y lo suprimiremos en la notación puesto que se sobreentiende su valor.

Las ecuaciones KS en el espacio recíproco se deducen a partir de la ecuación (15) sustituyendo los términos espaciales por sus desarrollos en ondas planas de la forma (21) y teniendo en cuenta que el término de energía cinética sobre la función de onda actúa del siguiente modo:

$$-\frac{\nabla^2}{2} \left(\sum_{\mathbf{G}} u_n(\mathbf{G})e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \right) = \frac{-1}{2} |\mathbf{G}|^2 \left(\sum_{\mathbf{G}} u_n(\mathbf{G})e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \right).$$

Con un poco de álgebra, (15) se convierte en el espacio recíproco en:

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[\frac{1}{2} |\mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} + v_S(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] u_n(\mathbf{G}') = \varepsilon_n u_n(\mathbf{G}). \quad (23)$$

Podemos ver a partir de (23) que estamos ante un sistema con tantas ecuaciones como número de vectores \mathbf{G} consideremos en el cálculo y que su resolución nos da las incógnitas $u_n(\mathbf{G})$, que serán sustituidas en (22) para obtener los orbitales KS $\varphi_n(\mathbf{r})$. A partir de $\varphi_n(\mathbf{r})$ la densidad electrónica se obtiene fácilmente:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\text{occ}} |\varphi_n(\mathbf{r})|^2. \quad (24)$$

Donde 'occ' indica que únicamente se consideran los orbitales ocupados y el número cuántico n proviene de que cada ecuación en (23) es una ecuación de autovalores, cuyos autovalores ε_n , se obtienen resolviendo el determinante:

$$|H(\mathbf{G}, \mathbf{G}') - \varepsilon_n \mathbb{I}| = 0,$$

donde $H(\mathbf{G}, \mathbf{G}')$ es una matriz cuadrada cuya dimensión es el número de vectores de la base de ondas planas:

$$H(\mathbf{G}, \mathbf{G}') = \frac{1}{2} |\mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} + v_S(\mathbf{G} - \mathbf{G}'),$$

e \mathbb{I} es la matriz identidad.

Por ejemplo, consideremos que hemos elegido una base de 500 ondas planas⁹ y el sistema bajo estudio posee 30 electrones. El número de vectores \mathbf{G} y por tanto la dimensión de la matriz $H(\mathbf{G}, \mathbf{G}')$ será 500. La ecuación de autovalores producirá 500 valores de ε_n , los cuales serán todos distintos si no existe degeneración mientras que podrán existir valores repetidos en caso de que sí exista degeneración. El conjunto de autovalores será:

$$\{\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_{500}\},$$

donde cada autovalor ha sido etiquetado con su subíndice.

Puesto que el Hamiltoniano del sistema es un operador hermítico, se tendrán 500 autofunciones ortonormales, cada una de ellas representada por un orbital. Es decir, un total de 500 orbitales.

Los 30 electrones del sistema ocuparán los distintos orbitales de modo que cada orbital podrá estar bien desocupado, bien ocupado por uno o como mucho por dos¹⁰ electrones. Esta ocupación determinará la configuración electrónica del estado cuántico. La densidad electrónica correspondiente a dicha configuración sumará las contribuciones de los orbitales ocupados.

⁹los cálculos que realizaremos en este trabajo poseen un número mucho mayor de ondas planas

¹⁰Debido a las dos orientaciones del espín.

Las ecuaciones KS dadas por (23) consideran todos los electrones del sistema. Este tipo de cálculos se denominan *all electron*. Sin embargo, Abinit no realiza cálculos *all electron*. En su lugar, el software trabaja con pseudopotenciales. La idea del *pseudopotencial* es la de simplificar el problema reduciendo el número de electrones, considerando solamente en las ecuaciones KS aquellos más externos, que son los que juegan un papel relevante en las propiedades físicas y químicas del material.

De cara al empleo de pseudopotenciales, los electrones del sistema pueden dividirse en dos grupos:

- Electrones del core: los más internos, o más cercanos a los núcleos. Tienen funciones de onda muy localizadas y no van a tener una influencia relevante en la formación de enlaces químicos.
- Electrones de valencia: son los electrones que realmente vamos a tratar en las ecuaciones KS. Les llamaremos en adelante, electrones. Son los electrones más externos, los cuales juegan un papel significativo en la formación de enlaces químicos entre los diferentes átomos.

El empleo de pseudopotenciales reduce el coste computacional mediante la producción de funciones de onda ¹¹ más suaves y fáciles de aproximar con una base de ondas planas en la región más cercana al núcleo.

Un buen pseudopotencial debe cumplir dos condiciones:

1. Producir una pseudofunción de onda que pueda ser aproximada de modo más fácil y eficiente con ondas planas. Tanto en la región cercana como lejana de los núcleos. Disminuyendo por tanto el coste computacional del cálculo.
2. Dar resultados similares a los proporcionados por el cálculo *all electron* para los distintos términos energéticos de las ecuaciones KS.

En este trabajo se usará un pseudopotencial de Troullier-Martins [7]. Explicamos sus fundamentos en el Apéndice D.

El uso de pseudopotenciales convierte (23) en:

$$\boxed{\sum_{\mathbf{G}'} \left[\frac{1}{2} |\mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} + v_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + v_{XC}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + w(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] u_n(\mathbf{G}') = \varepsilon_n u_n(\mathbf{G}).} \quad (25)$$

Donde $\frac{1}{2} |\mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}$ es la energía cinética, $v_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$ es la energía de Hartree, $v_{XC}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$ la energía de intercambio-correlación, y $w(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$ representa el pseudopotencial. Comparando (25) con (15), vemos que la interacción entre núcleos y electrones (v_{ext}) está incluida dentro del pseudopotencial.

Según lo expuesto en esta sección, existen dos variables fundamentales que debemos controlar en los experimentos realizados con Abinit:

- El primero es el control del tamaño de la base o número de ondas planas con el que vamos a efectuar los cálculos. Esto se controla a través de un parámetro denominado **ecut** (también llamado *cutoff*). La variable **ecut** está relacionada con el número de ondas planas del siguiente modo:

¹¹Nos podremos referir a estas funciones de onda como pseudofunciones.

$$G_{max} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{2 \cdot \mathbf{ecut}}.$$

Siendo G_{max} el valor máximo de $|\mathbf{G}|$.

Ejemplo: supongamos una celda cúbica de tamaño $L = 30$ Bohr y un valor de $\mathbf{ecut}=30$ Ha. Sabemos por (20) que:

$$\mathbf{G} = \left\{ \frac{2\pi n_x}{L}, \frac{2\pi n_y}{L}, \frac{2\pi n_z}{L} \right\}, \quad n_x, n_y, n_z \in \mathbb{Z}.$$

Es decir, existe una \mathbf{G} en un volumen de espacio recíproco dado por $\Delta V = \frac{8\pi^3}{L^3}$. Por lo que \mathbf{G}_{max} indica el radio máximo de la esfera que contiene las \mathbf{G} 's. Por lo tanto el número de \mathbf{G} 's dentro de esa esfera será:

$$\text{número de } \mathbf{G}'\text{s} = \frac{\frac{4}{3}\pi \mathbf{G}_{max}^3}{\Delta V},$$

Sustituyendo el valor de \mathbf{ecut} y L se obtiene:

$$\text{número de } \mathbf{G}'\text{s} = 854.$$

Obviamente, cuanto mayor sea \mathbf{ecut} , mayor será la precisión del cálculo y también el coste computacional. Por lo tanto, el valor del *cutoff* vendrá condicionado por la precisión que queramos alcanzar.

- En segundo lugar, el tamaño de la supercelda es otra variable fundamental a controlar. La variable de Abinit que se encarga de hacer esto es \mathbf{acell} , cuyo valor da directamente la arista del cubo de la celda unidad (en caso de celda cúbica, que es con la que trabajaremos).

Del mismo modo, cuanto mayor sea \mathbf{acell} , mayor será el coste computacional ya que se necesita calcular la densidad electrónica, los potenciales, etc, en una región espacial más grande. Lo que incrementa el número de operaciones y por lo tanto el tiempo de cálculo.

Hemos visto que Abinit obtiene la densidad electrónica a partir de (25), (22) y (24), realizando un proceso iterativo.

A partir de la densidad electrónica, Abinit calcula la energía del estado fundamental ¹² del sistema obteniendo el valor de los funcionales: cinético $T_S[n]$; de Hartree $W_H[n]$; funcional de intercambio-correlación $E_{XC}[n]$ ¹³ y $V_{ext}[n]$, término que recoge los efectos de los electrones internos o electrones de 'core'. Además, se añade un término, denominado *Energía de Ewald*, relacionado con el hecho de que las partículas también interactúan con las de las demás celdas del sistema.

Una vez realizado el cálculo, Abinit produce unos cuantos ficheros de salida que contienen los resultados que mostraremos aquí. El tratamiento de dichos ficheros así como la presentación de los datos en Figuras ha sido llevado a cabo con los programas *cut3d* (incluido dentro del paquete Abinit), *gnuplot* e *inkscape*.

Los dibujos de la geometría de BEN1, BEN2 y BENM han sido obtenidos de dibujos encontrados en Internet, que hemos tratado posteriormente con el editor de imágenes GIMP.

5 Resultados.

5.1 Geometría óptima de BEN1.

La geometría óptima de BEN1 se ha obtenido cumpliendo la regla de que los átomos de carbono de los bencenos formen un hexágono regular con los hidrógenos en disposición radial (simetría D_{6h} [1]). El centro del Hexágono se ha ubicado en el punto $X=0, Y=0, Z=0$. Tal esquema se muestra en el siguiente dibujo:

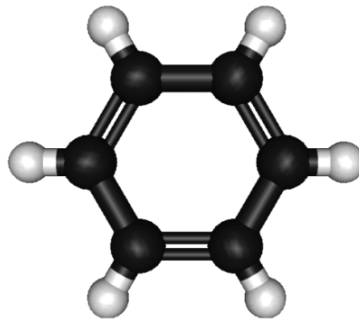


Figura 4: Representación de la geometría D_{6h} para BEN1.

Esta disposición permite ver que el sistema tiene dos grados de libertad:

d_{cc} : distancia entre los carbonos. Lados del hexágono.

d_{ch} : distancia entre el átomo de carbono y su hidrógeno más próximo.

¹²En realidad, la energía será algo mayor que la del estado fundamental real del sistema.

¹³Dependerá de la aproximación utilizada. Aunque en este trabajo se utilizará la LDA.

Partiendo de unos valores iniciales $d_{cc,ini}$ y $d_{ch,ini}$ [17], variamos los valores de d_{cc} y d_{ch} en torno a $d_{cc,ini}$ y $d_{ch,ini}$ respectivamente. Calculamos la energía del estado fundamental del sistema para cada par (d_{cc}, d_{ch}) , anotando el mínimo obtenido: E_0 , así como los valores de $d_{cc,0}$ y $d_{ch,0}$ correspondientes. El procedimiento se realiza en dos pasos:

Primero Manteniendo fijo d_{ch} , variamos la distancia entre los carbonos d_{cc} hasta encontrar el mínimo: $d_{cc,0}$.

Segundo Una vez encontrado $d_{cc,0}$, mantenemos por tanto $d_{cc} = d_{cc,0}$ y variamos solamente d_{ch} hasta obtener el mínimo de energía para $d_{ch,0}$.

Del procedimiento anterior obtendremos un valor final de E_0 , $d_{cc,0}$ y $d_{ch,0}$ para unos valores concretos de **ecut** y **acell**.

Repetimos el procedimiento anterior para diferentes valores de **ecut** y **acell**, hasta encontrar los valores mínimos de estos parámetros que satisfagan nuestras exigencias de precisión. Este objetivo lo marcaremos en $0,1 \text{ eV} \approx 0.004 \text{ Ha}$.

Puesto que al aumentar **ecut** incrementamos el número de ondas planas en el cálculo, esperamos que al aumentar este parámetro la energía obtenida cada vez será menor. Además, veremos que si representamos la energía en función del *cutoff* observaremos una curva decreciente pero que se aplanan poco a poco, indicando una convergencia del valor de la energía. Cuando el valor absoluto de la resta entre la energía con un determinado valor de *cutoff* y la obtenida para un valor anterior sea inferior a $0,004 \text{ Ha}$, nos quedamos con ese valor de **ecut**.

Del mismo modo, al ir aumentando el valor del parámetro **acell**, también veremos una convergencia en la energía hacia un determinado valor y por tanto pararemos de aumentar el tamaño de la celda cuando el valor absoluto de la resta entre la energía para un *acell* determinado y la obtenida para el tamaño de celda menor anterior sea inferior a $0,004 \text{ Ha}$.

Al realizar este procedimiento con BEN1, obtenemos los resultados que se muestran en los Cuadros 1, 2, y en las Figuras 5 y 6.

En base a los resultados de los Cuadros 1 y 2, en los cuales se han marcado los valores de **ecut** y **acell** que satisfacen nuestro criterio de convergencia, mostramos los resultados finales de la geometría óptima de BEN1 y su energía en el Cuadro 3. Hemos convertido las unidades de longitud de d_{cc} y d_{ch} a Angstroms.

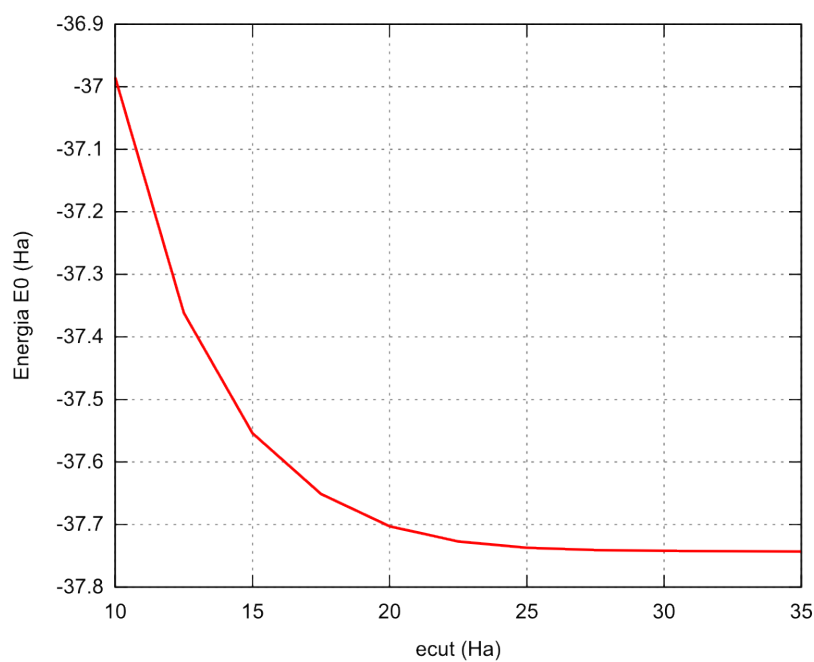


Figura 5: Representación de la energía de BEN1 con la geometría óptima para diferentes valores de **ecut** para un tamaño de celda fijo: **acell** = 20 Bohr.

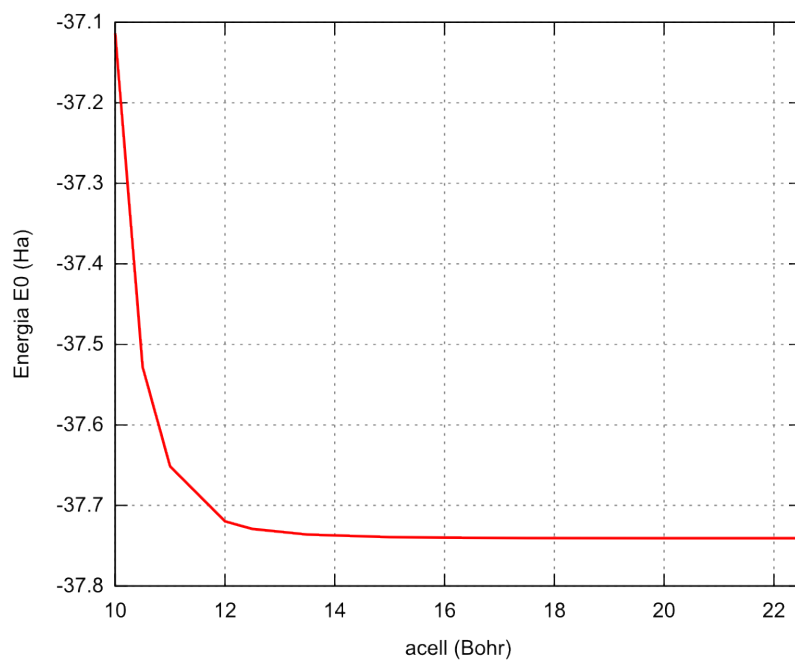


Figura 6: Representación de la energía de BEN1 con la geometría óptima para diferentes valores de **acell** para el valor de *cutoff*: **ecut** = 27.5 Ha.

ecut (Ha)	$d_{cc,min}$ (Bohr)	$d_{ch,min}$ (Bohr)	E_0 (Ha)	$(\Delta E_0)_{i,i-1}$ (Ha)
10	2.7699	2.1138	-36.9852	-
12.5	2.5984	2.1440	-37.3616	0.3764
15	2.5984	2.0419	-37.5540	0.1924
17.5	2.5984	2.0419	-37.6511	0.0971
20	2.5984	2.0419	-37.7029	0.0518
22.5	2.5984	2.0419	-37.7270	0.0241
25	2.5984	2.0419	-37.7372	0.0102
27.5	2.5984	2.0419	-37.7407	0.0035
30	2.5984	2.0419	-37.7420	0.0013
32.5	2.5984	2.0419	-37.7426	0.0006
35	2.5984	2.0419	-37.7431	0.0005

Cuadro 1: Energía de BEN1 en la geometría óptima D_{6h} para diferentes valores de **ecut** para un tamaño de celda **acell**=20 Bohr. Se ha calculado en la última columna el valor de la diferencia entre E_0 para dicho valor de **ecut** y el valor inmediatamente anterior en la tabla.

acell (Bohr)	10	12.5	15	17.5	20	22.5
E_0 (Ha)	-37.1138	-37.7292	-37.7392	-37.7405	-37.7407	-37.7407
$(\Delta E_0)_{i,i-1}$	-	0.6154	0.01	0.0013	0.0002	< 0.0001

Cuadro 2: Variación de la energía E_0 de BEN1 en geometría óptima para diferentes tamaños de celda **acell**. Se ha tomado en todos **ecut** = 27.5 Ha.

5.2 Estudio del enlace del dímero de benceno.

El sistema BEN2 es un dímero de benceno tal y como muestra la Figura 2. Donde observamos que aparece un nuevo grado de libertad: d , que es la distancia entre las moléculas del dímero.

Para calcular la energía del sistema BEN2 en función de d mantenemos fijos los valores de d_{cc} y d_{ch} obtenidos tras la optimización de la geometría de BEN1 (ver Cuadro 3), variando únicamente d .

Este modo de proceder se justifica por argumentos de simetría: debido a la simetría del sistema BEN2 (reflexión respecto al plano XY), los valores de d_{cc} y d_{ch} óptimos corresponden exactamente con los calculados para la geometría óptima de BEN1. En otras palabras, d es independiente de las longitudes d_{cc} y d_{ch} .

Al ser BEN2 un sistema distinto que BEN1, los valores de **ecut** y **acell** que satisfagan el criterio de convergencia de 0,004 Ha pueden ser distintos.

En lo que respecta a **acell**, vemos que según el Cuadro 2, cuando el valor de este parámetro es 17,5 Bohr o superior, la variación de la energía debida al aumentar el tamaño de la supercelda es inferior a 0,004 Ha. Puesto que este es el objetivo de precisión que nos hemos marcado, se puede decir entonces que si la distancia entre dos moléculas de benceno es mayor que $L_0 = 17,5$ Bohr, la interacción entre las moléculas de las celdas vecinas se considera despreciable. Por tanto, debemos tener en cuenta esto a la hora de ir variando d . En concreto el valor de d máximo d_{max} que usemos en la representación.

Geometría óptima de BEN1				
d_{cc} (Å)	d_{ch} (Å)	E_0 (Ha)	ecut (Ha)	acell (Bohr)
1.37	1.08	-37.7407	27.5	17.5

Cuadro 3: Geometría óptima de BEN1. Valores obtenidos con Abinit en aproximación LDA y pseudopotencial de tipo Troullier-Martins CA Perde-Wang.

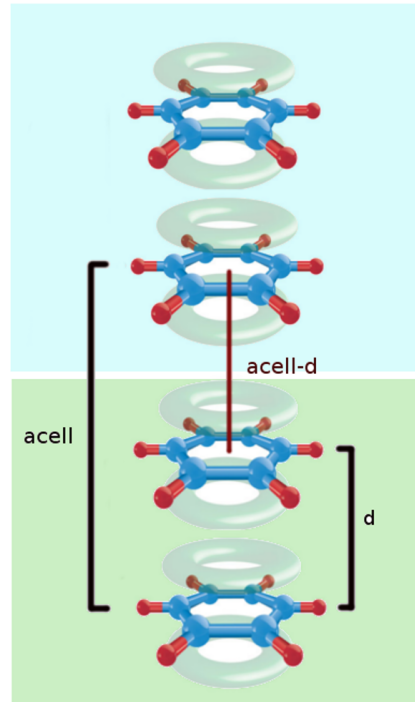


Figura 7: En la Figura se muestran dos celdas contiguas, con diferente color de fondo, conteniendo cada una al sistema BENM2. Se muestra la distancia **acell**, la separación d entre los dos bencenos de una misma celda y la distancia entre el benceno superior de una celda con el inferior de su vecina.

La posición (en coordenadas cartesianas) del centro geométrico de los hexágonos de cada molécula de benceno del dímero será:

$$(0, 0, +d/2),$$

$$(0, 0, -d/2).$$

Es decir, la distancia L entre la molécula inferior del dímero y la superior situada en su celda vecina inferior será:

$$L = \mathbf{acell} - d.$$

Con lo cual, para que una molécula no 'sienta' a sus vecinas se debe cumplir que:

$$L > L_0 \Rightarrow \mathbf{acell} - d_{max} > 17,5 \text{ Bohr} \Rightarrow \mathbf{acell} > d_{max} + 17,5 \text{ Bohr}.$$

El valor de d_{max} que usaremos será $d_{max} = 7$ Angstroms, que corresponde a 13.2325 Bohr. Por lo tanto, un valor de $\mathbf{acell} = 35$ Bohr cumple la condición de convergencia. Se muestra un pequeño esquema en la Figura 7.

Para obtener el valor de \mathbf{ecut} tomamos un valor fijo de $d = 7,2$ Bohr ¹⁴ y representamos E en función de \mathbf{ecut} tal y como hemos hecho en el apartado anterior, utilizando el mismo criterio de convergencia. El valor de \mathbf{ecut} que satisface el criterio de convergencia en este caso es $\mathbf{ecut} = 30$ Ha.

Una vez obtenidos los valores de \mathbf{acell} y \mathbf{ecut} adecuados, calculamos la energía del estado fundamental de BEN2 en función de la distancia d . En la Figura 8 se representan los resultados de este cálculo, en el eje y se muestra el valor $E_{BEN2} - 2E_0$, con $E_0 = -37,7405$ Ha, que es la energía de BEN1 (cuadro 3). Es decir, $2E_0$ es la energía de dos moléculas de benceno aisladas. De este modo podemos estudiar si se produce o no el enlace.

Con el fin de ver el efecto de la aproximación utilizada al funcional de intercambio-correlación en el posible enlace químico entre los dos bencenos de BEN2, se ha realizado el cálculo de la energía del estado fundamental de BEN2: E_{BEN2} , tanto para la aproximación LDA como para la GGA PBE ¹⁵. Ambas aparecen en la Figura 8 con diferentes trazos.

Observamos que en la aproximación LDA se produce una interacción química débil entre las dos moléculas de benceno. El Cuadro 4 muestra el valor de d que produce el mínimo de energía de BEN2 y el valor de la energía de enlace obtenida.

d (Bohr)	$E_{BEN2} - 2E_0$ (Ha)
7.09	0.002

Cuadro 4: Distancia d de mínima energía de BEN2 y energía de interacción entre las moléculas de benceno del dímero.

Con el fin de tener una visualización geométrica de la interacción química entre los dos bencenos, aportamos la representación de la densidad electrónica en el plano YZ y el XY para la configuración de mínima energía (ver cuadro 4). La primera representación corresponde a un plano que contiene al eje que une los centros de los dos hexágonos bencénicos y pasa por el punto (0,0,0). El segundo es el plano que pasa por (0,0,0) y es perpendicular al eje anterior.

La Figura 9 muestra que la densidad electrónica en la región que está entre las dos moléculas es pequeña pero lo suficiente como para enlazar, en consonancia con lo indicado por la gráfica de la Figura 8. Indicando un enlace débil entre ambos bencenos.

¹⁴Este valor corresponde a una distancia $d = 3,8$ Angstroms, el cual corresponde al encontrado para la configuración de equilibrio del dímero de benceno en [12].

¹⁵GGA Perdew/Burke/Ernzerhof (1996), Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)

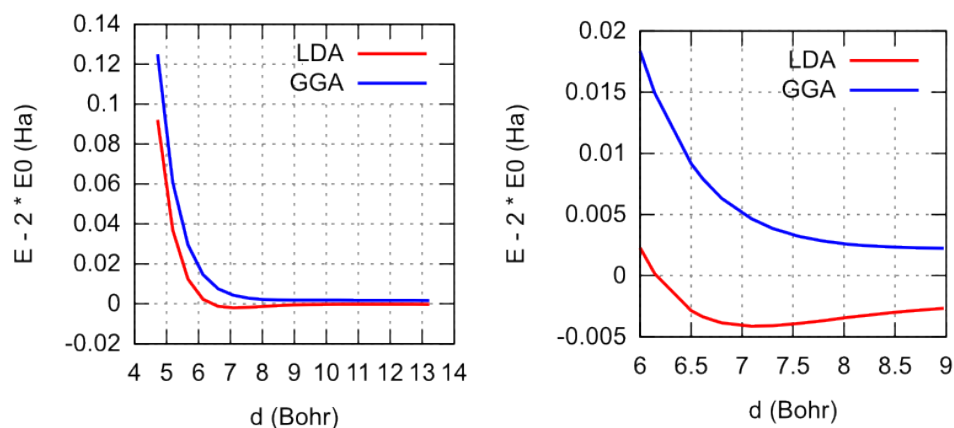


Figura 8: Representación de la energía de BEN2 en función de d para las aproximaciones LDA TM en línea continua y GGA con Pseudopotencial fhi98PP Troullier-Martins type PBE (línea discontinua). Se añade una representación con más detalle en el rango de separaciones que va desde $d = 6$ a $d = 9$ Bohr, para poder visualizar mejor la interacción entre los bencenos.

5.3 Efecto de átomos metálicos sobre el enlace en dímeros de benceno.

En este apartado estudiamos lo que ocurre cuando un átomo metálico M se sitúa entre dos moléculas de benceno separadas una distancia d . Tal y como se muestra en la Figura 10.

Comprobaremos la influencia que el átomo metálico produce en las densidades de carga de los bencenos, estudiando si se forman nuevos enlaces químicos y la repercusión que éstos tienen en los niveles de energía del sistema y sus consecuencias en una posible aplicación práctica futura.

Con el fin de estudiar las diferencias entre diferentes tipos de orbitales que puedan participar en los enlaces químicos, en este trabajo se ha probado con los siguientes elementos: Sc y V , ambos con orbitales de tipo d ocupados. Adicionalmente, se ha probado a introducir Ca , cuyos electrones más externos ocupan un orbital s . El objetivo de esta sección es estudiar las posibles semejanzas/diferencias en los enlaces que se establecen en los dos sistemas.

La configuración geométrica del sistema que aquí analizamos, denominado BENM, se muestra en la Figura 10. En dicha Figura, el átomo metálico está representado con un anillo de color negro entre los dos bencenos.

Utilizando argumentos de simetría, podemos afirmar que la situación más estable será cuando el átomo metálico se encuentre equidistante de las dos moléculas de benceno. Es esta situación la que estudiamos aquí.

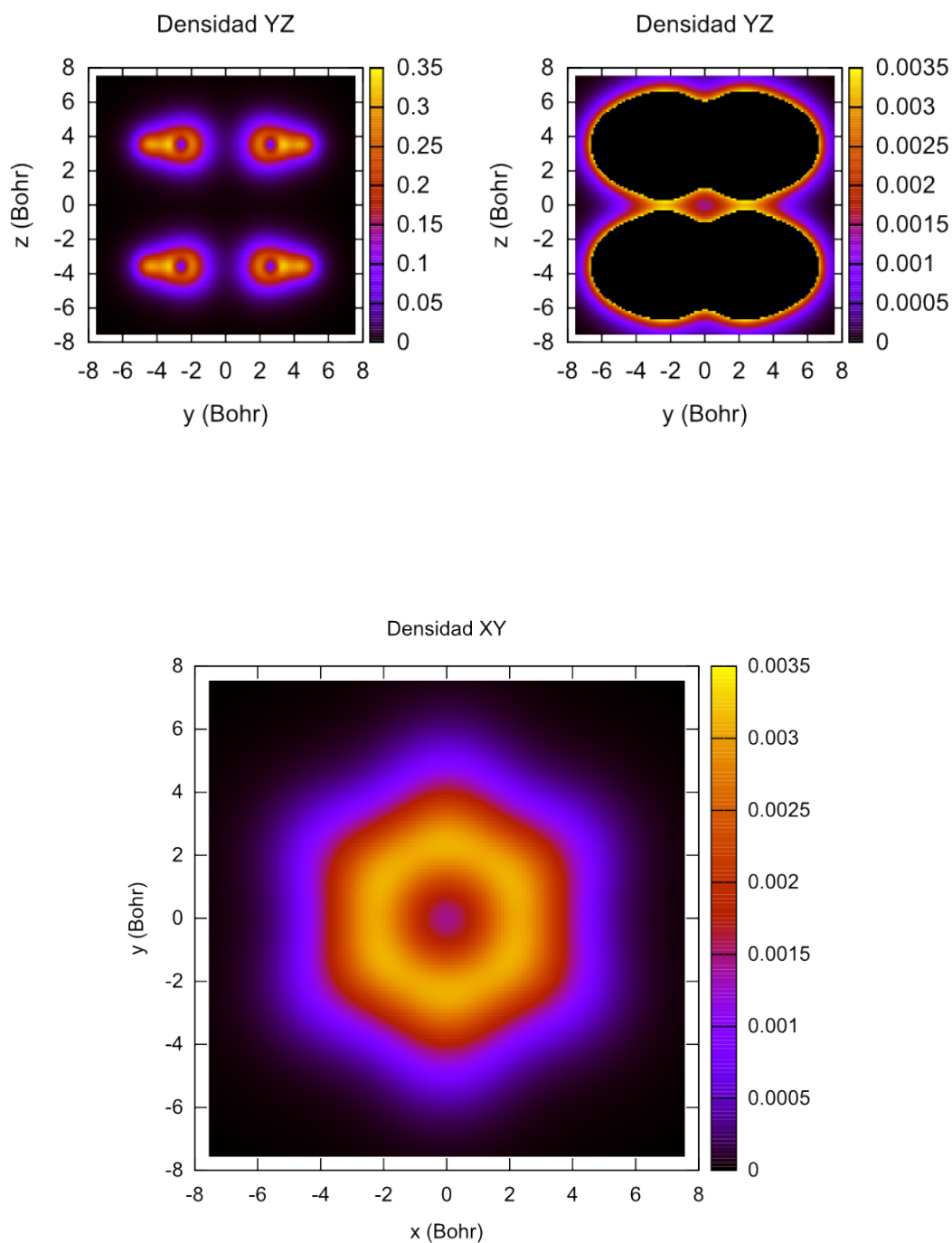


Figura 9: Figuras superiores: densidad electrónica LDA del dímero de benceno vista en el plano YZ. En el gráfico derecho se han 'tapado' las moléculas para poder visualizar mejor la densidad electrónica entre ellas. Figura inferior: densidad electrónica LDA del dímero de benceno vista en el plano XY a su paso por el punto $(0,0,0)$. Plano equidistante a las dos moléculas.

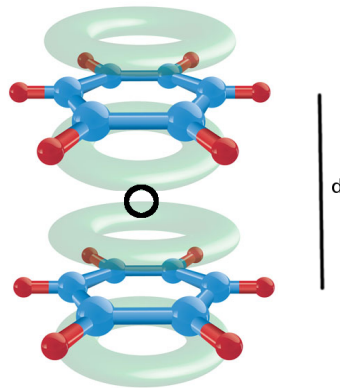


Figura 10: Disposición geométrica del sistema BENM, que consta de un átomo metálico (anillo negro) entre medias de dos moléculas de benceno.

Para obtener los resultados se procede siguiendo los siguientes pasos para cada elemento M estudiado:

1. Partimos de las dos moléculas del dímero con la geometría obtenida en la sección 5.1. Con el átomo M en la posición $(0,0,0)$, es decir, equidistante de las dos moléculas del dímero a una distancia $d/2$ de ambas y situado en el eje de simetría hexagonal de las moléculas (ver Figura 10) y manteniendo fijo el valor **acell**=35 Bohr, variamos la distancia d para diferentes valores de **ecut** y anotamos el valor de d que proporciona el mínimo de energía del sistema. Seleccionamos finalmente el valor de **ecut** para el cual el valor de la energía total cumple el criterio de convergencia de $0.1 \text{ eV} \approx 0.004 \text{ Ha}$.
2. Representamos la densidad electrónica para la configuración de mínima energía proyectada en el plano XZ y en el plano XY (ambos planos pasan por el punto $(0,0,0)$, donde se ubica M) y comparamos con la obtenida para el dímero sin el átomo metálico (BEN2). De este modo podremos ver las diferencias de densidad de carga entre ambos sistemas.
3. Por último, representamos los niveles de energía del sistema BENM y los comparamos con los de BEN2.
4. En todo momento mantenemos los valores de d_{cc} y d_{ch} obtenidos en la sección 5.1 para la geometría óptima de la molécula de benceno.

5.3.1 Curvas de energía.

En la Figura 11 se ha representado la energía de enlace de BENM en función de la distancia d . La energía de enlace se obtiene restando la energía calculada para el sistema completo de la suma de cada una de sus partes. Es decir:

$$\Delta E = E_{BENM} - 2 \cdot E_{BEN1} - E_M,$$

Siendo E_{BENM} la energía del sistema BENM completo; E_{BEN1} la energía de la molécula de benceno aislada; y E_M la energía del átomo metálico aislado.

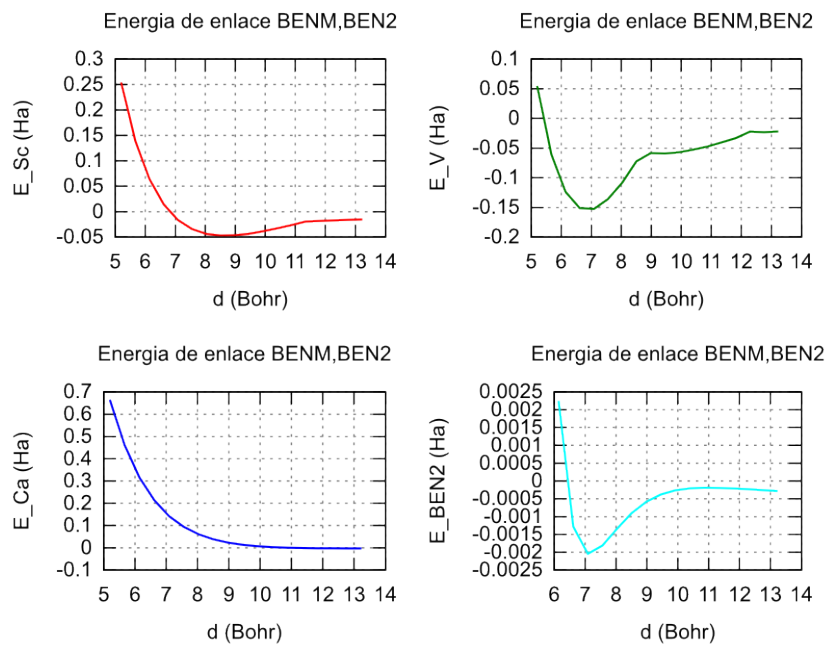


Figura 11: Representación de la energía de enlace $E_{BENM} - 2 \cdot E_{BEN1} - E_M$ respecto a la distancia d (en Bohr) entre las moléculas de benceno para diferentes átomos metálicos y se compara con la obtenida para BEN2 sin átomo metálico. **Arriba-izquierda:** Escandio; **Arriba-derecha:** vanadio; **Abajo-izquierda:** calcio; **Abajo-Derecha:** BEN2 (sin átomo metálico). En todos los casos se ha utilizado un Pseudopotencial LDA TM.

En el Cuadro 5 se muestra el valor de la energía de enlace para cada sistema estudiado así como la distancia d a la cual se produce el mínimo.

Elemento	d_{min} (Bohr)	ΔE (Ha)
Sc	8.51	-0.047
V	7.09	-0.153
Ca	-	-
BEN2	7.09	-0.002

Cuadro 5: Comparación de la energía de enlace y la distancia d de equilibrio para diferentes átomos metálicos en BENM y BEN2.

5.3.2 Densidad electrónica.

Las Figuras 12 y 13 muestran la densidad electrónica en los planos YZ y XY respectivamente de los cuatro sistemas analizados: BENM con los elementos Sc, V (con orbitales d), Ca (orbitales s) y BEN2. Se ha elegido la misma escala en todas las gráficas para poder comparar mejor la presencia de carga eléctrica entre las moléculas de benceno y el átomo metálico.

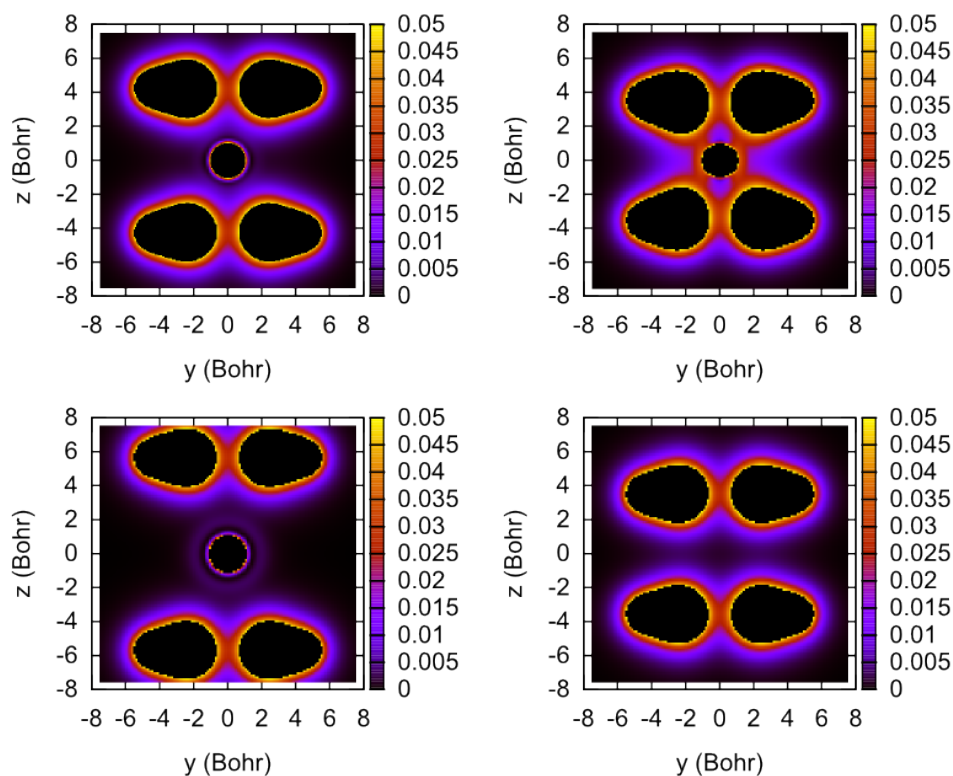


Figura 12: Representación comparativa de la densidad electrónica para los sistemas BENM y BEN2 en el plano YZ, el cual pasa por el punto $(0,0,0)$. **Superior-izquierda:** BENM con Escandio; **Superior-derecha:** BENM con vanadio; **Inferior-izquierda:** BENM con calcio; **Inferior-derecha:** BEN2. NOTA: se han tapado aquellas regiones con densidad electrónica superior a 0.5 (interiores de las moléculas de benceno y átomo metálico) para poder apreciar mejor la densidad de carga eléctrica que contribuye en la interacción entre las moléculas.

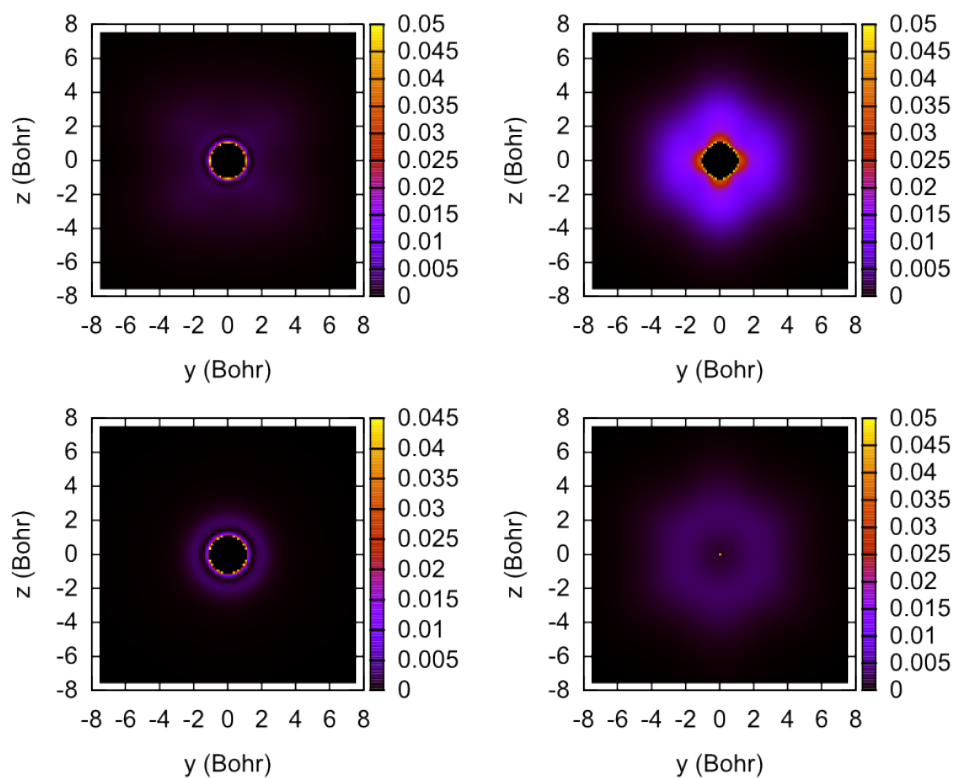


Figura 13: Representación comparativa de la densidad electrónica para los sistemas BENM y BEN2 en el plano XY, el cual pasa por el punto $(0,0,0)$. **Superior-izquierda:** BENM con Escandio; **Superior-derecha:** BENM con vanadio; **Inferior-izquierda:** BENM con calcio; **Inferior-derecha:** BEN2. NOTA: se han tapado aquellas regiones con densidad electrónica superior a 0.5 (átomo metálico) para poder apreciar mejor la densidad de carga eléctrica que contribuye en la interacción entre las moléculas. Se ha señalado con un punto amarillo el centro de la gráfica correspondiente a BEN2. Este punto simplemente es una referencia geométrica.

5.3.3 Niveles de energía.

Las Figuras 14 y 15 muestran los niveles de energía para los diferentes sistemas estudiados, prestando especial atención a la diferencia entre los niveles HOMO (nivel ocupado más alto) y LUMO (nivel más bajo desocupado). Este dato está recogido, para cada sistema, en el Cuadro 6.

Se observa que la introducción de átomos metálicos cuyos electrones más externos ocupan orbitales d acerca el nivel de Fermi a niveles de energía desocupados. Sin embargo, al introducir el calcio, un metal del segundo periodo de la Tabla Periódica, cuyos electrones más externos ocupan orbitales s , el nivel de Fermi se aleja del nivel LUMO.

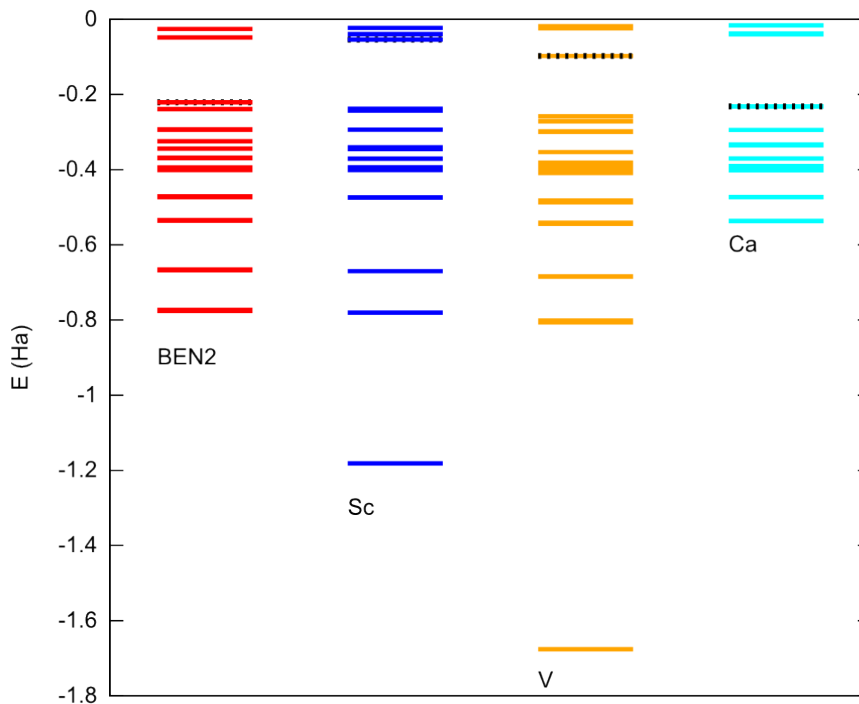


Figura 14: Niveles de energía de BEN2, BENM Sc, BENM V y BENM Ca de izquierda a derecha respectivamente, para las configuraciones de mínima energía. El nivel HOMO está marcado con línea punteada. Pseudopotencial LDA TM.

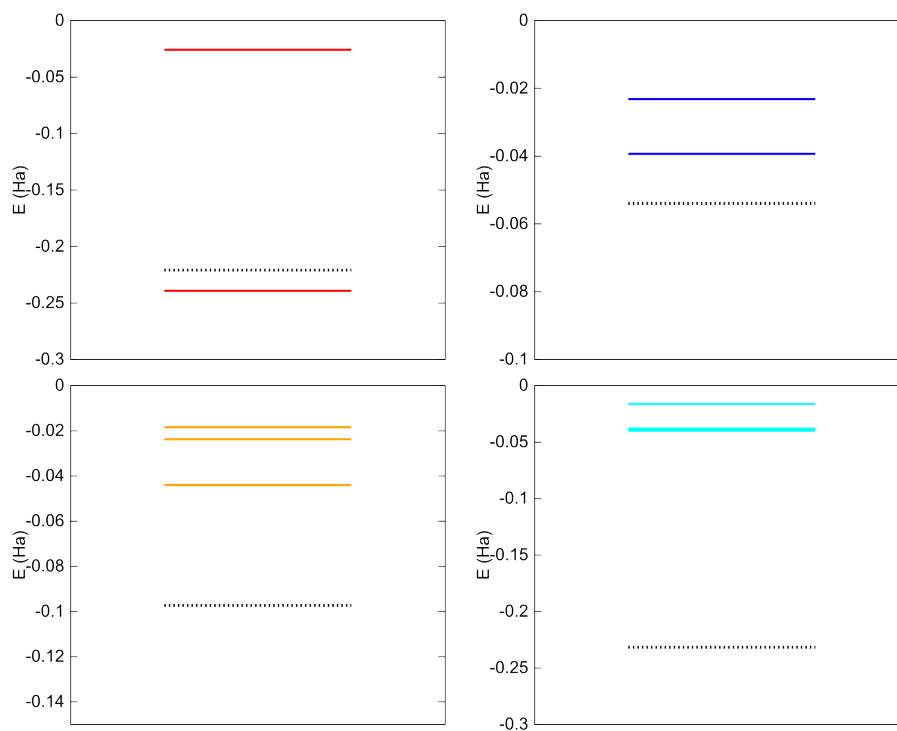


Figura 15: Niveles de energía cerca del nivel HOMO (marcado con línea negra punteada). **Sup-izda:** BEN2; **Sup-dcha:** BENM Sc; **Inf-izda:** BENM V; **Inf-dcha:** BENM Ca. Pseudopotencial LDA TM.

BEN2	BENM Sc	BENM V	BENM Ca
0.172	0.015	0.053	0.192

Cuadro 6: Diferencia de energía, en Ha, entre el nivel HOMO y el nivel LUMO para los diferentes sistemas estudiados, correspondientes a la Figura 15.

6 Análisis y discusión.

6.1 Geometría óptima de la molécula de benceno.

En el cuadro 7 mostramos los resultados obtenidos en este trabajo para la geometría óptima de la molécula de Benceno junto a otros, tanto teóricos como experimentales, encontrados en la literatura científica ¹⁶. En concreto, se comparan los valores de d_{cc} y d_{ch} para la geometría de simetría hexagonal D_{6h} :

Método	d_{cc} (Å)	d_{ch} (Å)
DFT KS LDA ^a	1.37	1.08
SOS-CIS(D ₀) ^b	1.41	1.10
STO-3G RHF ^c	1.43	1.09
4-31G RHF ^d	1.43	1.09
X-Ray Diffraction ^e	1.39	–

Cuadro 7: Comparación de valores de d_{cc} y d_{ch} para BEN1 obtenidos por diferentes métodos. a) Teoría del Funcional de la Densidad en la implementación de Kohn-Sham con una base de ondas planas (la que se ha utilizado en este trabajo); b) SOS-CIS(D₀) con la base aug-cc-pVDZ de Dunning [2]; c) Restricted Hartree-Fock method usando la base STO-3G [1]; d) Restricted Hartree-Fock method usando la base 4-31G [1]; e) Experimental, obtenido mediante difracción de Rayos X [9].

Se observa una buena correspondencia entre los resultados obtenidos en este trabajo mediante la implementación de Kohn-Sham de la DFT y aproximación LDA, con los obtenidos experimentalmente y mediante otros métodos *ab initio* ¹⁷. Se puede concluir por tanto que la LDA da una buena estimación de las distancias interatómicas de la molécula de benceno.

6.2 Enlace del dímero de benceno.

El estudio realizado en este trabajo del sistema BEN2, o sea, un dímero de benceno en configuración de sándwich (tal como se muestra en la Figura 2), resulta en la formación de un enlace débil entre las moléculas del dímero, tal y como muestran las Figuras 8, 9 y el cuadro 4. Otros trabajos en la literatura científica también predicen la existencia de dicho enlace. Por ejemplo: Kim, D., en [2], utilizando un método *ab initio* SOS-CIS(D₀) y una base aug-cc-pVDZ. Park, Y.C. y Lee, J.S. usando un método *ab initio* CCSD(T) con un correlation-consistent basis set, [10], también muestra la existencia de dicho enlace. Más trabajos teóricos basados en métodos *ab initio* ofrecen resultados similares.

La interacción entre las moléculas del dímero está mediada por los electrones π del benceno, como podemos comprobar viendo la simetría hexagonal de la densidad electrónica en el plano XY en la Figura 9. En la Figura 6.2 se ilustra la formación de dicho enlace. Aunque es simplemente ilustrativa. En ella se muestra el hecho de que al ser los electrones π los más externos y dado que existe un solapamiento de las simetrías de ambas moléculas, aparece una región de densidad electrónica no nula entre las mismas que hace de puente y liga las dos estructuras hexagonales. De este modo se

¹⁶Existen numerosos métodos teóricos para tratar el problema de N electrones interactuantes. Una introducción sobre algunos de ellos puede encontrarse en el Capítulo 15 de [11]. Aquí simplemente se mencionarán, quedando fuera del ámbito de este trabajo una discusión detallada sobre los mismos.

¹⁷Los métodos *ab initio*, o de *primeros principios*, usan el Hamiltoniano correcto del sistema en lugar de un Hamiltoniano parametrizado basado en datos experimentales.

forma un enlace débil entre ambas moléculas.

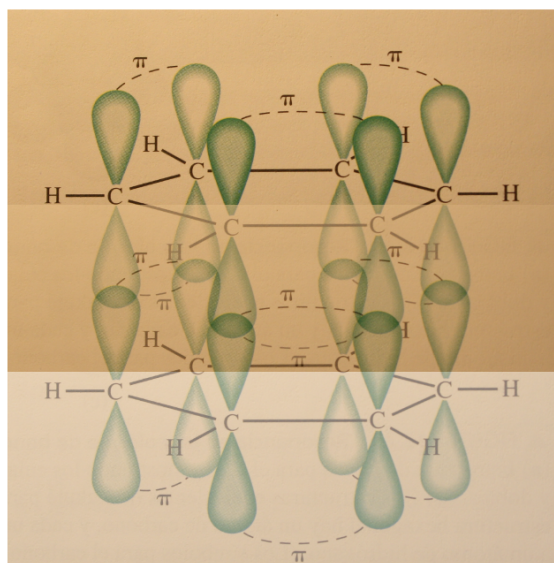


Figura 16: Esquema que representa el enlace del dímero de benceno BEN2 producido por los electrones π de sus moléculas.

El cuadro 8 compara los resultados de la energía de enlace ΔE y la distancia intermolecular d para el sistema BEN2 que se ha obtenido en este trabajo, con los que se obtienen en [12] y [2], donde se estudia el mismo dímero de benceno en configuración de sándwich. Se observa que la aproximación LDA de la DFT obtenida aquí hace una buena estimación de la distancia d de equilibrio pero subestima la energía del enlace entre las moléculas del dímero. No obstante, el orden de magnitud es el mismo en todos los métodos que se comparan.

Método	ΔE (eV)	d (Å)
DFT KS LDA*	0.05	3.75
SOS-CIS(D ₀)	0.16	3.71
MP2/aug-cc-pVDZ	0.125	3.80
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	0.078	3.90
EFP2	0.094	3.95

Cuadro 8: Valores de la energía de enlace ΔE y la distancia de equilibrio d para el sistema BEN2 obtenido por diferentes métodos de cálculo computacional. *: Implementación de Kohn-Sham de la DFT con aproximación LDA y base de ondas planas, obtenido en este trabajo. El resto de [12] y [2].

Estudiemos ahora la naturaleza de dicho enlace. Para ello comparamos la energía típica de varios tipos de enlace químico y fuerzas intermoleculares. En el cuadro 9 se comparan la energía de un enlace covalente en la molécula de hidrógeno H_2 , el enlace de hidrógeno de un dímero de agua y la energía de interacción de Van der Waals para la molécula I_2Ar . A la vista de los valores que muestra dicho cuadro y también los del cuadro 8, se puede concluir que la el enlace debido a los electrones π

en BEN2 es más débil que el enlace de hidrógeno pero mayor que el de las moléculas típicas de Van der Waals.¹⁸

Molécula o sistema	Energía (eV)
H_2^*	4.75
$(H_2O)_2^{**}$	0.21
I_2Ar^{***}	0.027
BEN2 [†]	0.05

Cuadro 9: Energías de enlace para diferentes sistemas. *: enlace covalente en la molécula de hidrógeno obtenido de [14]. **: enlace de hidrógeno para el dímero de agua obtenido con cálculos MP2/aug-cc-pVxz [13]. ***: energía de Van der Waals para el gas de Iodo-Argón [15]. †: energía de enlace del dímero BEN2 resultante del cálculo DFT KS LDA.

Dada la debilidad de la interacción $\pi - \pi$, existe una gran dificultad experimental para obtener resultados precisos y fiables de cara al estimación de la energía de enlace. Es aquí donde el empleo de métodos computacionales adecuados resulta fundamental. En esta sección se han comparado tan solo algunos de ellos, pero existen más posibilidades que no se tratarán aquí. Una de ellas es el empleo de métodos MCCM (multi-coefficient correlation methods), que se basan en la Teoría del Funcional de la Densidad combinada con métodos *ab initio* basados en la función de onda en lugar de la densidad electrónica. Un ejemplo puede encontrarse en [16].

Vemos por tanto que todos los métodos computacionales teóricos predicen la formación de un enlace débil entre las moléculas del dímero mediado por los electrones $\pi - \pi$. Esta interacción jugaría un papel muy importante en la biología molecular, concretamente en procesos como el emparejamiento de bases nitrogenadas en el ADN o en el plegamiento de las proteínas. Ya que tanto las primeras como algunos aminoácidos presentan anillos bencénicos.

Además, existe un campo prometedor en la investigación de nuevos materiales orgánicos de cara a la conversión fotovoltaica. Luego es importante conocer con la mayor precisión posible la energía de interacción entre los anillos bencénicos de cara a un uso futuro de moléculas orgánicas en tecnología, avances en medicina, etc.

6.2.1 Efectos de átomos metálicos sobre el enlace en dímeros de benceno.

En base a los resultados que se muestran en las Figuras 11-13, y en el Cuadro 5, podemos deducir que la introducción de un átomo de escandio o vanadio en medio del sándwich de moléculas de benceno refuerza el enlace que se establece entre las dos unidades del dímero. Este reforzamiento repercute en una disminución apreciable de la energía del sistema lo que conlleva un aumento de su estabilidad. Por otro lado, los resultados muestran que la inclusión de un átomo de calcio en la misma posición (entre los dos bencenos) produce un efecto completamente distinto: la energía del sistema aumenta, no se produce el enlace y el sistema se desestabiliza energéticamente.

La diferencia entre los dos casos radica en el tipo de orbitales que ocupan los electrones más externos del metal¹⁹ que se introduce entre las dos moléculas de benceno que conforman el sándwich.

¹⁸En realidad, las energías del enlace de hidrógeno y de Van der Waals varían bastante de un sistema a otro. No obstante, se pueden tomar los ejemplos del dímero de agua y el del gas Iodo-Argón como representativos del orden de magnitud de dichas interacciones.

¹⁹Orbitales de tipo *d* para el Escandio y el vanadio, y orbitales *s* en el caso del calcio.

Es decir, la simetría espacial que tiene la nube formada por los electrones más externos del metal es la que determina el que exista enlace o no.

Obviamente, incluso en los casos en los que estos electrones más externos se encuentran colocados en orbitales de una misma simetría (caso que se da entre el escandio y el vanadio), existen diferencias, siendo estas mucho menores que cuando se comparan los casos en los que los electrones están en orbitales de distinto tipo. Es por ello por lo que, entre los casos del escandio y del vanadio solo observamos pequeñas diferencias en las energías de los niveles electrónicos.

Se puede observar además a partir de la Figura 13 que el vanadio fortalece la presencia de carga electrónica en el plano XY manteniendo la simetría hexagonal de la carga. Es decir, el vanadio induce una distribución de carga con la misma forma geométrica (o muy parecida) que la provocada debido a las interacciones $\pi - \pi$ del sistema BEN2. Salvo que el enlace presente en el sistema BENM con vanadio es más fuerte.

Respecto al calcio, no se ha observado la formación de ningún tipo de enlace químico. De hecho, la presencia de calcio hace al sistema BENM más inestable que BEN2. Puede además verse con claridad en la Figura 13, una distribución esférica de carga electrónica en torno al átomo de calcio, que apantalla cualquier posibilidad de enlace. Con lo cual desestimamos el uso de elementos del grupo 2 como posibles candidatos a emplear en sistemas de tipo BENM en posibles aplicaciones tecnológicas.

Si examinamos el valor de la energía de enlace que muestra el cuadro 5 para los diferentes elementos, BENM_ escandio: 1.28 eV; BENM_ vanadio: 4.16 eV, y comparamos con el cuadro 9, podemos inferir que la energía de enlace que se forma al introducir el átomo metálico entre los dos bencenos es del orden de la de un enlace covalente.

Se puede entender de modo cualitativo este comportamiento si observamos la densidad de carga electrónica de los átomos de V, Sc y Ca aislados. Esto se muestra en la Figura 17, donde se ha representado la densidad de carga electrónica de valencia en los planos YZ y XY para los distintos elementos. Puede verse que en el caso del vanadio y el escandio, la carga eléctrica se expande y ocupa un volumen mayor. En el caso del vanadio la presencia de carga lejos del núcleo es aun mayor que en el escandio. Esto hace que exista más posibilidad de formar enlaces químicos. En el calcio, sin embargo, los electrones de valencia forman una capa esférica muy cerca del núcleo, lo que no favorece el enlace.

El empleo del vanadio en interacción con el benceno ha sido estudiado en más trabajos científicos. Concretamente en [3], se estudia la geometría y la estructura electrónica de complejos $V_n(Bz)_m$ utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad con aproximación GGA y usando los conjuntos de funciones de base Landl2dz y 6-311G. Una de las estructuras estudiadas es la $V(Bz)_2$ con simetría D_{6h} , que es la misma que la denominada aquí BENM con vanadio. En el cuadro 10 se comparan los valores de la distancia d de separación entre los bencenos y la energía de disociación del sistema BENM con vanadio obtenidos en el presente trabajo con los de [3]. Vemos que aparecen pequeñas diferencias, especialmente en la energía de disociación, en función de la aproximación y del conjunto de funciones de base utilizadas, con lo cual se hace necesario comparar con otros métodos computacionales distintos para hacernos una idea de si el método utilizado en el presente trabajo nos da un valor bueno para ΔE . No obstante, el orden de magnitud tanto de la distancia como de las energías coincide en los tres métodos.

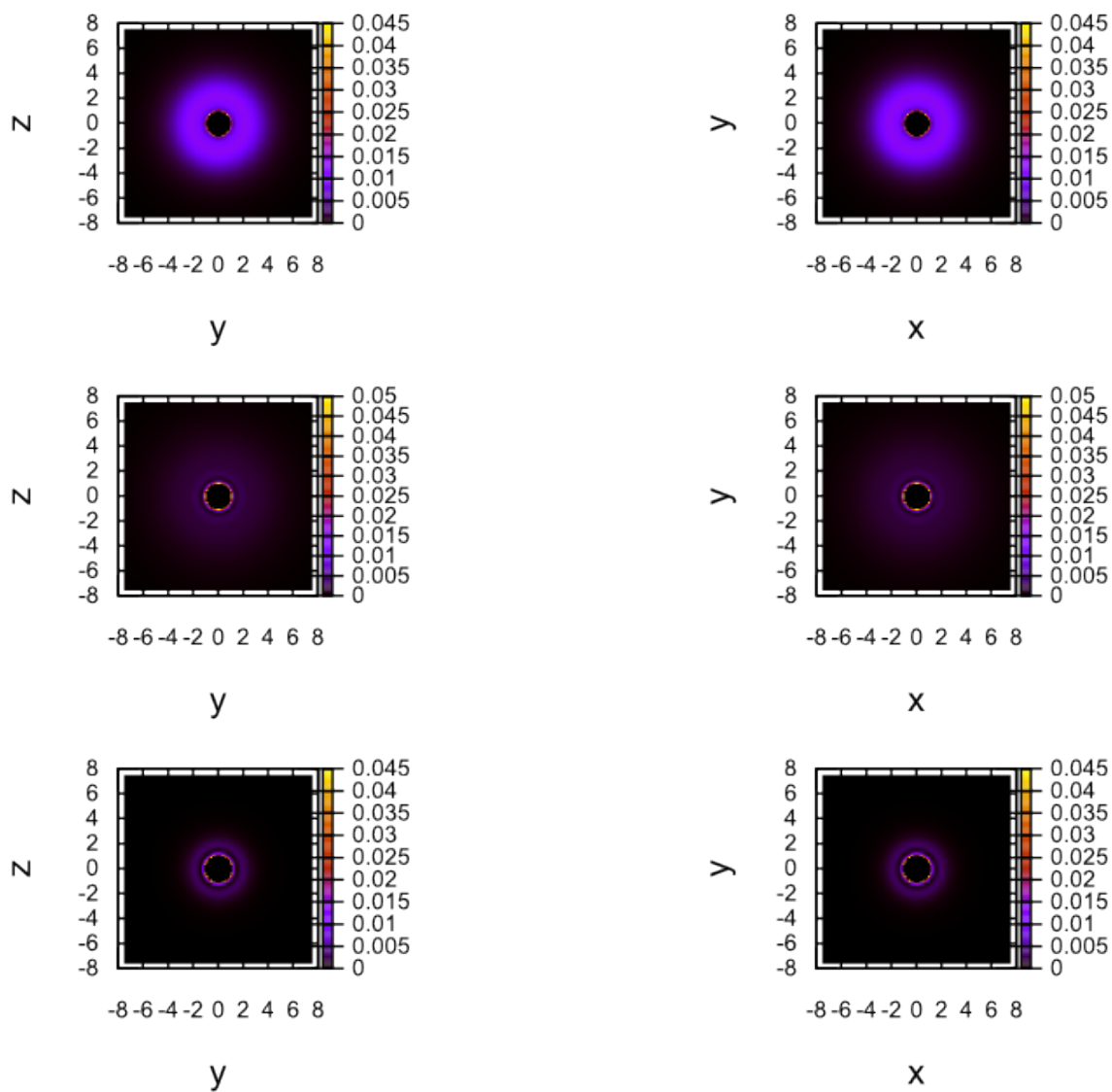


Figura 17: Representación de la densidad de carga electrónica de valencia para el vanadio (superior), escandio (mitad) y calcio (inferior), en los planos YZ (columna izquierda) y en el plano XY (columna derecha). DFT KS aproximación LDA, base de ondas planas, pseudopotencial de Troullier-Martins.

Otro aspecto es que se han empleado los mismos valores de d_{cc} y d_{ch} óptimos para BEN1 y BENM. Es decir, no se ha tenido en cuenta el efecto que el átomo metálico podría tener sobre dichas distancias ya que la presencia de éste podría alterar la geometría óptima de cada benceno. Esto añadiría dos grados de libertad más: d_{cc} y d_{ch} , a d , en la búsqueda de la geometría óptima del sistema BENM. La posible modificación de d_{cc} y d_{ch} no se ha explorado aquí y se han dado por 'óptimos' los valores de d_{cc} y d_{ch} del Cuadro 3. No obstante, los resultados obtenidos para la geometría óptima en [3] para el sistema BENM con vanadio dan:

$$\begin{aligned} \text{Lanl2dz basis set: } d_{cc} &= 1,44\text{\AA}, & d_{ch} &= 1,09\text{\AA}, \\ \text{6-311G basis set: } d_{cc} &= 1,43\text{\AA}, & d_{ch} &= 1,09\text{\AA}, \end{aligned}$$

valores como los del Cuadro 7. Por tanto, podemos concluir que la discrepancia entre los valores de la energía se deben al método de cálculo empleado.

Método	d (Å)	ΔE (eV)
DFT-LDA ondas planas	3.75	4.19
DFT-GGA Landl2dz	3.38	3.13
DFT-GGA 6-311G	3.34	3.64

Cuadro 10: Distancia d entre las moléculas de Beneceno en el sistema BENM con vanadio y energía de disociación de dicho sistema obtenidos por diferentes métodos computacionales.

Por último, analizamos el efecto de los átomos metálicos en los niveles de energía de los sistemas BENM y lo comparamos con los correspondientes a BEN2. A partir de las Figuras 14, 15 y el cuadro 6 observamos que por un lado, la presencia del átomo metálico altera el nivel energético de los orbitales ocupados y desocupados, añadiendo (especialmente en el caso del vanadio) nuevos niveles de energía no presentes en BEN2; por otro lado, se altera la posición relativa entre los niveles HOMO y el LUMO.

En un principio se podría pensar que la diferencia entre las energías de los niveles LUMO y HOMO, datos que aparecen reflejados en el cuadro 6, nos da la energía que hace falta para que un electrón salte desde el nivel ocupado más alto al desocupado más próximo, o lo que es lo mismo, la diferencia de energía entre el estado fundamental y el primer estado excitado. De modo que si esta diferencia es grande el sistema se comporte como un aislante mientras que si es más pequeña, el sistema tenga un carácter más semiconductor. Por lo tanto, la diferencia de energías entre los niveles LUMO y HOMO nos daría pistas de cara a una posible aplicación tecnológica de dicho material, por ejemplo en aplicaciones fotovoltaicas.

Sin embargo esto no es cierto. En efecto, la Teoría del Funcional de la Densidad así como otros métodos *ab initio* como el de Hartree-Fock sustituyen el sistema electrónico real interactuante por un sistema ficticio de partículas independientes. Estos métodos tratan con el **estado fundamental**, de modo que se obtiene una configuración electrónica para dicho estado. Es decir, la posición energética e incluso la forma funcional de los orbitales KS obtenidos a partir de la ecuación (15) solamente son válidas para el estado fundamental. En un estado que no sea el fundamental, el nivel energético y la forma de cada orbital es diferente, y las ecuaciones KS no son válidas. Es decir, el nivel energético de los orbitales que aparece en la Figura 14 solamente es válido para el estado fundamental. El primer estado excitado tendría una configuración electrónica diferente y por lo tanto unos niveles de energía de los orbitales diferentes. Esto es una consecuencia directa de la interacción electrónica.

En definitiva, los datos del cuadro 6 no nos da ninguna información cuantitativa útil. Aunque de un modo cualitativo si nos puede arrojar una pista del comportamiento del sistema al ver que cuando introducimos átomos con electrones de valencia en orbitales d , el nivel de Fermi se acerca a niveles de energía desocupados.

Por lo tanto, para poder tener una estimación algo fiable de la energía necesaria para que el sistema tenga una transición entre su estado fundamental y los estados excitados próximos, necesitamos hacer uso de métodos que traten con estados excitados.

El empleo de métodos que tratan con estados excitados queda fuera del alcance de este trabajo. No obstante, se citarán aquí tres de ellos.

El primero es el método de *interacción de configuraciones simple*, o CIS. Dicho método se usa para aproximarnos a los estados excitados más bajos de una molécula. Estos estados excitados así como su energía se determinan a partir de la geometría y niveles de energía ocupados y desocupados del estado fundamental. En concreto, los estados excitados más bajos se aproximan mediante combinación lineal de determinantes de Slater contruidos con los orbitales ocupados del estado fundamental pero en el que uno (y solamente uno) de ellos se ha sustituido por un orbital desocupado ²⁰ La idea que subyace tras este método es que el conjunto de todos los determinantes de Slater contruidos a partir de orbitales KS (tanto ocupados como desocupados) forman un conjunto completo. ²¹

Un segundo método es el método de la *ecuación de movimiento en clústeres acoplados*, conocido con las siglas EOM-CCSD, el cual da mejores resultados aun que el anterior, ya que entre otras cosas amplía el conjunto de orbitales virtuales sobre los que trabaja. El procedimiento está basado en el método de los clústeres acoplados, que ha sido brevemente expuesto en la Sección 3.1 de este trabajo. Existen numerosas referencias en la literatura científica al EOM-CCSD. Citemos aquí por ejemplo el trabajo de Byrd, Rishi, Perera y Barlett, *J. Chem. Phys.* **143**, 164103 (2015), que hace uso de este método para obtener las energías de excitación de moléculas orgánicas pequeñas.

El tercero es el uso de la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo, o TD-DFT, y en concreto la resolución de la ecuación KS dependiente del tiempo:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_j(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_S(\mathbf{r}, t) \right] \varphi_j(\mathbf{r}, t), \quad (26)$$

$$\varphi_j(\mathbf{r}, 0) = \varphi_j(\mathbf{r}).$$

²⁰ orbitales virtuales.

²¹ Este conjunto es infinito. En la práctica seleccionamos un conjunto finito de determinantes de Slater. Cuanto más grande sea el tamaño de esta base, mejor será la aproximación.

7 Conclusiones.

La Teoría del Funcional de la Densidad en la implementación de Kohn-Sham en la aproximación LDA y utilizando una base de ondas planas proporciona buenos valores en el cálculo de la geometría óptima de la molécula de benceno (BEN1), del dímero de benceno en configuración de sándwich (BEN2) y del dímero de benceno con un átomo de vanadio entre medias de las dos moléculas (BENM). La principal ventaja es que dichos valores se obtienen con un coste computacional muy bajo. Al comparar nuestros resultados con los obtenidos por otros métodos computacionales y experimentales se observa una buena concordancia de los resultados para d_{cc} y d_{ch} en BEN1, y d en BEN2 y BENM con vanadio.

La DFT KS LDA con ondas planas predice la existencia de un enlace débil de Van der Waals entre dos moléculas de benceno en la configuración de sándwich. Este enlace se forma por mediación de los electrones π de ambas moléculas, tal y como se desprende de los gráficos de densidad electrónica aportados en este trabajo. Sin embargo, la DFT KS LDA falla a la hora de estimar el valor exacto de la energía de dicho enlace según se ha visto al comparar el resultado obtenido aquí con otros métodos teóricos.

La DFT KS LDA predice que al introducir átomos metálicos del bloque d entre dos moléculas de benceno en configuración de sándwich se fortalece, especialmente en el caso del vanadio, el enlace químico entre las moléculas y el átomo metálico. La energía de dicho enlace es del orden de la de un enlace covalente.

El fortalecimiento del enlace químico queda reflejado en una mayor densidad electrónica entre las moléculas de benceno y el metal, según lo visto en las figuras que se han aportado.

Por otro lado, la DFT KS LDA muestra que al introducir un átomo de calcio (electrones de valencia en orbitales s) entre dos moléculas de benceno el enlace químico entre éstas se debilita mucho. Los gráficos de la densidad electrónica permiten observar una distribución esférica de carga electrónica junto al átomo de calcio, la cual apantalla y repele a las nubes electrónicas π de los bencenos. Esto impide formar un enlace químico en la molécula.

No obstante, la DFT KS LDA discrepa con otros métodos en la determinación del valor exacto de la energía del enlace en el sistema BENM con vanadio.

En definitiva, la DFT KS LDA con ondas planas tiene la ventaja de ser un método sencillo de implementar computacionalmente y con un coste bajo. Predice bien las configuraciones geométricas de equilibrio y la formación o no de enlaces químicos entre los diferentes elementos del sistema. Además, el empleo de la densidad electrónica facilita la visualización gráfica de dichos enlaces, así como la intensidad y la forma geométrica de los mismos.

Sin embargo, la DFT KS LDA no da buenos resultados para las energías de los enlaces químicos observados ni tampoco permite el estudio de las energías de excitación de los sistemas vistos ya que es un método construido para el estado fundamental.

En conclusión, la DFT KS LDA puede servir como una primera aproximación al estudio de sistemas electrónicos basados en el benceno. Nos permitirá tener una idea de la geometría óptima así como la distribución de carga electrónica del estado fundamental del sistema. Un estudio más preciso de las energías de enlace, excitación, etc, requiere el empleo de métodos más elaborados, los cuales quedan fuera del alcance este trabajo.

Referencias

- [1] Nakayama, M. ; Ishiwaka, H. ; Nakano, T. ; Osamu, K. *The ground-state geometry and multiplicity of the benzene dinegative ion*. Journal of Molecular Structure, 184 (1989) 369-372.
- [2] Kim, D. *A theoretical study of the formation of benzene excimer: effects of geometry relaxation and spin-state dependence*. Bull. Korean Chem. Soc. **2014**, Vol. 35, No. 9.
- [3] Kandalam, Anil K. ; Rao, B.K. ; Jena, P. ; *Geometry and electronic structure of $V_n(Bz)_m$ complexes*. Journal of Chemical Physics. Volume 120, Number 22.
- [4] Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [5] Ashcroft, Neil W. ; Mermin, N. David. *Solid State Physics*. Saunders Collegue Publishing. **1976**.
- [6] Haberman, R. *Elementary Applied Partial Differential Equations..* Second Edition. Prentice Hall. Chap. 5.
- [7] Troullier, N.; Martins, J.L.; *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations*. Physical Review B. VOLUME 43, NUMBER 3. (**1991**).
- [8] Perdew, J.P. ; Wang, Y. *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*. Physical Review B VOLUME 15, NUMBER 23 (**1992**).
- [9] Gaballa, G.A.; El Shora, E.I. *X-Ray analysis of the structure of benzene at different pressures*. Proc. Indian natn. Sci. Acad. **56**, A, No. 1. **1990**, pp 107-112
- [10] Park, Y.C.; Lee, J.S.; *Accurate ab initio binding energies of the benzene dimer*. J Phys Chem A. **2006**.
- [11] Levine, I.N.; *Química Cuántica*. 5ª Ed. Prentice Hall. Cap. 15
- [12] Smith, T. ; Slipchenko, L.V.; Gordon, M.S.; *Modeling $\pi - \pi$ interactions with the Effective Fragment Potential Method: The Benzene Dimer and Substituents*. J. Phys. Chem. A **2008**, 112, 5286-5294.
- [13] Feyereisen, M.W.; Feller, D.; Dixon, D. A., *J. Phys. Chem.*, **100**, 2993 (1996).
- [14] Huber, K.P.; Herzberg, G.; *Constants of diatomic molecules*. Vol. IV de *Molecular spectra and molecular structure*.
- [15] Blazy, J.A.; DeKoven, B.M.; Russell, T.D.; Levy, D.H. *The binding energy of iodine-rare gas van der Waals molecules*. J. Chem. Phys. **72**, 2439 (1980).
- [16] Zhao, Y.; Truhlar, D.G. *Multi-Coefficient Extrapolated DFT Studies of $\pi - \pi$ Interactions: The Benzene Dimer*.
- [17] Lide, D.R., CRC HandBook of Chemistry and Physics (86th edition) Boca Ratón CRC Press 2005. ISBN-08493-0486-3.
- [18] Gross, E.K.; Runge, E.; *Many-particle theory*. Chap. 2. Adam Hilger. (1991).

8 Apéndice A. Densidad electrónica para un Determinante de Slater construido con dos orbitales.

Sea un sistema de dos partículas cuya función de onda $\psi(\chi_1, \chi_2)$ puede ser construida con un determinante de Slater de los orbitales $\varphi_1(\chi)$ y $\varphi_2(\chi)$, los cuales son ortonormales:

$$\psi(\chi_1, \chi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\chi_1) & \varphi_1(\chi_2) \\ \varphi_2(\chi_1) & \varphi_2(\chi_2) \end{vmatrix}.$$

Utilizando la definición de la densidad electrónica, ésta será:

$$\begin{aligned} n^\sigma(\mathbf{r}) &= 2 \int d\chi_2 \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1^*(\chi) \varphi_2^*(\chi_2) - \varphi_1^*(\chi_2) \varphi_2^*(\chi)) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1(\chi) \varphi_2(\chi_2) - \varphi_1(\chi_2) \varphi_2(\chi)) = \\ &= 2 \int \frac{1}{2} d\chi_2 \varphi_1^*(\chi) \varphi_2^*(\chi_2) \varphi_1(\chi) \varphi_2(\chi_2) - \\ &\quad - 2 \int \frac{1}{2} d\chi_2 \varphi_1^*(\chi) \varphi_2^*(\chi_2) \varphi_1(\chi_2) \varphi_2(\chi) - \\ &\quad - 2 \int \frac{1}{2} d\chi_2 \varphi_1^*(\chi_2) \varphi_2^*(\chi) \varphi_1(\chi) \varphi_2(\chi_2) + \\ &\quad + 2 \int \frac{1}{2} d\chi_2 \varphi_1^*(\chi_2) \varphi_2^*(\chi) \varphi_1(\chi_2) \varphi_2(\chi) = \\ &= 2 \cdot \left[\frac{1}{2} |\varphi_1|^2 - 0 - 0 + \frac{1}{2} |\varphi_2|^2 \right] = |\varphi_1|^2 + |\varphi_2|^2. \end{aligned}$$

9 Apéndice B. Potencial químico y energía de ionización.

Dadas las complejas interacciones cuánticas cuando tratamos con sistemas con muchos electrones, el cálculo de la energía de ionización no es en absoluto trivial.

Sin embargo, una forma de obtener esta energía de modo aproximado es a partir de la energía del estado fundamental E_0 calculándola cuando el sistema tiene N electrones y cuando tiene $N - 1$. Según esto, la energía de ionización se define como:

$$I^{(N)} = E_0^{(N-1)} - E_0^{(N)}.$$

Cuando el número de electrones N de un sistema cuántico no está bien definido, puede demostrarse [18] que el estado $|\Psi\rangle$ del sistema puede expresarse como una combinación lineal de estados cuánticos con número de partículas J bien definido. Es decir:

$$|\Psi\rangle = \sum_{J=0}^{\infty} c_J |\Psi_0^{(J)}\rangle.$$

Si aplicamos esto al caso en el que el sistema pierde un electrón, la expresión anterior se transforma en:

$$|\Psi\rangle = \sqrt{1 - \Delta} |\Psi_0^{(N-1)}\rangle + \sqrt{\Delta} e^{i\alpha} |\Psi_0^{(N)}\rangle,$$

donde $\Delta \in (0, 1)$ y α es un desfase genérico.

La expresión anterior además garantiza la normalización de $|\Psi\rangle$.

El valor esperado de la energía es:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \\ &= \left\langle \sqrt{1 - \Delta} \Psi_0^{(N-1)} | H | \sqrt{1 - \Delta} \Psi_0^{(N-1)} \right\rangle + \left\langle \sqrt{1 - \Delta} \Psi_0^{(N-1)} | H | \sqrt{\Delta} \Psi_0^{(N)} \right\rangle + \\ &+ \left\langle \sqrt{\Delta} e^{i\alpha} \Psi_0^{(N)} | H | \sqrt{1 - \Delta} \Psi_0^{(N)} \right\rangle + \left\langle \sqrt{\Delta} e^{i\alpha} \Psi_0^{(N)} | H | \sqrt{\Delta} e^{i\alpha} \Psi_0^{(N)} \right\rangle = \\ &= (1 - \Delta) E_0^{(N-1)} + \Delta E_0^{(N)}, \end{aligned}$$

Por otro lado, la definición del potencial químico μ es la derivada de la energía respecto al número de partículas. Por tanto:

$$\mu = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \Delta} = E_0^{(N)} - E_0^{(N-1)} = -I.$$

10 Apéndice C. Correlación en un sistema de dos electrones interactuantes.

Consideremos un sistema físico de dos partículas (electrones) que por sencillez, se supone que el movimiento se da en una dimensión. Esto no enmascara la idea que se pretende exponer.

El estado del sistema vendrá descrito por una función de onda:

$$\Psi(x_1, x_2).$$

Es sabido que $|\Psi(x_1, x_2)|^2 dx_1 dx_2$ representa la probabilidad de encontrar a una partícula en la posición x_1 y a la otra en x_2 .

Puesto que tratamos con electrones, la función de onda debe ser antisimétrica bajo el intercambio de coordenadas:

$$\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1).$$

Demostremos que esta condición, la cual se dará siempre con electrones, es suficiente para provocar la no separabilidad de $\Psi(x_1, x_2)$. En efecto, si Ψ fuera separable tendríamos que:

$$\Psi(x_1, x_2) = A(x_1) \cdot B(x_2) \Rightarrow \Psi(x_2, x_1) = A(x_2) \cdot B(x_1) \neq -A(x_1) \cdot B(x_2).$$

Luego, si Ψ es separable:

$$\Psi(x_1, x_2) \neq -\Psi(x_2, x_1).$$

Esto implica la aparición de una correlación, denominada *intercambio*, que provoca que:

$$\langle x_1 x_2 \rangle - \langle x_1 \rangle \langle x_2 \rangle \neq 0.$$

Aun así, si el Hamiltoniano H del sistema puede expresarse como:

$$H = -\frac{d^2}{dx_1^2} - \frac{d^2}{dx_2^2} + V_1(x_1) + V_2(x_2) = H_1 + H_2,$$

la función Ψ podrá expresarse como un determinante de Slater de dos orbitales $\varphi_1(x)$ y $\varphi_2(x)$, los cuales se obtendrán de manera analítica, o casi siempre: numéricamente.

Sin embargo, si H no puede descomponerse en $H_1 + H_2$, aparecerán nuevas correlaciones en la función de onda, a parte de la de intercambio (la cual está siempre debido a la naturaleza fermiónica

de las partículas), las cuales no podremos conocer en la práctica, como por ejemplo en el caso de interacción coulombiana entre los dos electrones:

$$H = -\frac{d^2}{dx_1^2} - \frac{d^2}{dx_2^2} + \frac{1}{|x_1 - x_2|}.$$

Tan solo podremos inferir cualitativamente algunos efectos de esta correlación, como que tratará de disminuir la probabilidad $|\Psi(x_1, x_2)|^2 dx_1 dx_2$ cuando x_1 sea próximo a x_2 .

11 Apéndice D.

11.1 La aproximación LDA.

La *aproximación de densidad local*, o LDA, modela la energía de intercambio-correlación basándose en las propiedades de un gas homogéneo de electrones, cuya densidad n es constante. Es decir, a nivel local la densidad electrónica del estado fundamental es uniforme. Esto facilita expresiones analíticas sencillas para la energía de intercambio y la energía cinética por partícula en función de la densidad, las cuales damos aquí sin demostrar:

$$t_S(n) = \frac{3(3\pi^2)^{2/3}}{10} n^{2/3},$$

$$\epsilon_X(n) = -\frac{3(3\pi^2)^{1/3}}{4\pi} n^{1/3}.$$

Para la energía de correlación por partícula $\epsilon_C(n)$ no existe forma analítica, pero podemos obtenerla a partir de:

$$\epsilon_C(n) = \epsilon_{tot}(n) - \epsilon_X(n) - t_S(n),$$

siendo $\epsilon_{tot}(n)$ la energía total, la cual puede ser obtenida mediante simulaciones numéricas.

Al final, $\epsilon_C(n)$ resulta en una expresión que depende de una serie de parámetros a ajustar. En este trabajo se usará la dada por Perdew, Wang, Ceperley y Alder [8].

La principal ventaja de la LDA es su sencillez. Y aunque es evidente que un modelo basado en un gas homogéneo de electrones no puede representar con exactitud la enorme complejidad de la interacción de intercambio-correlación, ofrece resultados razonablemente buenos para una gama amplia de sistemas: sólidos, moléculas, agregados, etc. Así que por este motivo y por su sencillez y bajo coste computacional, justificamos aquí su uso.

11.2 Aproximación GGA.

Las aproximaciones de gradientes generalizados (GGA) tratan de mejorar la estimación de la energía XC en aquellas regiones en las que la hipótesis del comportamiento similar al gas homogéneo de electrones deja de ser válida. Son por tanto aproximaciones algo más costosas computacionalmente. En concreto, bajo las aproximaciones GGA, el funcional de intercambio-correlación viene dado por la siguiente expresión:

$$E_{XC}[n] \approx E_{XC}^{GGA}[n] = \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \cdot \epsilon_{XC}^{\text{hom}}(n(\mathbf{r})) \cdot F_{GGA}(n(\mathbf{r}), t(\mathbf{r}), s(\mathbf{r})).$$

11.3 Pseudopotencial de Troullier-Martins.

El pseudopotencial de Troullier-Martins [7] pertenece al grupo de los *norm-conserving pseudopotentials*.

Sea la ecuación (16) en coordenadas esféricas:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{KS} \right] r R_{nl}(r) = \epsilon_{nl} r R_{nl}(r), \quad (27)$$

donde $R_{nl}(r)$ es la parte radial de la función de onda.

Los *norm-conserving pseudopotentials* deben cumplir las siguientes condiciones:

1. La parte radial de la pseudofunción de onda $R_{nl}^{PP}(r)$ no contiene nodos en ningún punto.
2. Para un valor dado l de momento angular, la parte radial de la pseudofunción de onda coincide con su homóloga *all electron* (AE) a partir de un radio de cutoff r_{cl} . Es decir:

$$R_{nl}^{PP}(r) = R_{nl}^{AE}(r), \quad \text{si } r > r_{cl}.$$

3. La carga total encerrada por la pseudofunción de onda y la función de onda *all electron* debe ser la misma:

$$\int_0^{r_{cl}} |R_{nl}^{PP}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_{cl}} |R_{nl}^{AE}(r)|^2 r^2 dr.$$

4. Los autovalores de la ecuación para los sistemas *all electron* y con pseudopotencial, deben ser los mismos:

$$\epsilon_{nl}^{AE} = \epsilon_{nl}^{PP}.$$

Estas condiciones garantizan la suavidad de la pseudofunción de onda cerca del núcleo y la obtención de resultados similares para la densidad electrónica de valencia y la energía del estado fundamental en los sistemas *all electron* y con pseudopotencial.

Sin entrar en detalles de su obtención, una función que cumple estos requisitos viene dada por la expresión:

$$R_{nl}^{PP}(r) = \begin{cases} R_{nl}^{AE}(r) & , \text{ si } r \geq r_{cl} \\ r^l e^{p(r)} & , \text{ si } r \leq r_{cl} \end{cases} \quad (28)$$

Siendo $p(r)$ un polinomio de cuarto grado de la forma:

$$p(r) = c_0 + \sum_{i=2}^4 c_i r^i.$$

A modo ilustrativo se pueden representar las funciones de onda radial $R_{nl}^{PP}(r)$ y su homóloga *all electron* $R_{nl}^{AE}(r)$ con el fin de compararlas. En la Figura 18 se muestra tal representación.

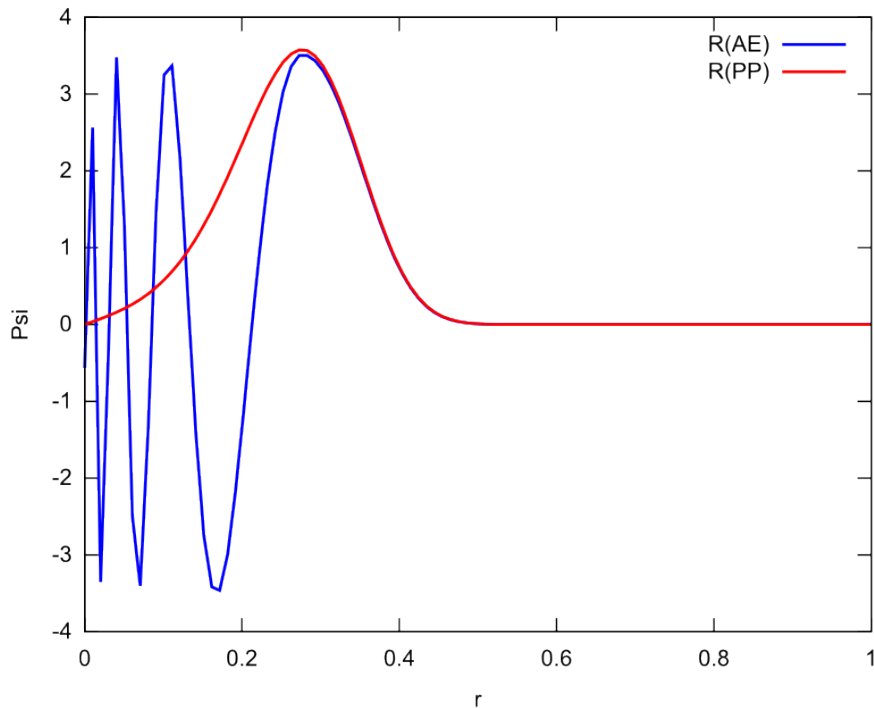


Figura 18: Comparación entre la función de onda *all electron* $R^{AE}(r)$ en azul y la función radial $R^{PP}(r)$ con un pseudopotencial de Troullier-Martins, en rojo. Observamos la fuerte oscilación de la primera cerca del origen, lo que hace su difícil aproximación mediante ondas planas. Por el contrario, $R^{PP}(r)$ presenta un comportamiento suave en todo r . Ambas funciones son coincidentes para $r > 0,2766$, por lo que $r_{cl} = 0,2766$.