



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE  
HIDALGO

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS

VELOCIDAD DE DISOLUCIÓN EN MEDIO ÁCIDO DE CALCOPIRITA  
PURA Y CALCOPIRITA CON CONCENTRACIONES DE TRES TIPOS  
DE IMPUREZAS: AS, PB Y ZN.

---

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE LICENCIADO EN CIENCIAS  
FÍSICO-MATEMÁTICAS

PRESENTA:

JOSÉ ALBERTO PÉREZ RUIZ

DIRECTORES:

DR. GONZALO VIRAMONTES GAMBOA

DR. ABDUL MAURICIO REYES USUGA

Morelia, Mich., a abril de 2022

## **Agradecimientos**

Deseo agradecer a mis dos asesores que han dirigido la tesis, por todo este tiempo de aprendizaje y por todos sus esfuerzos. Y a la universidad por todos sus conocimientos que me ha otorgado.

# Índice

<b>Introducción</b>	<b>8</b>
<b>1. Revisión de la literatura</b>	<b>10</b>
1.1. Comportamiento electroquímico de la calcopirita . . . . .	10
1.2. Postulados de la mecánica cuántica . . . . .	12
1.3. La ecuación de Schrödinger . . . . .	12
1.4. El problema de muchas partículas . . . . .	13
1.5. Aproximación de Born–Oppenheimer . . . . .	14
1.6. Espín . . . . .	14
1.7. Partículas idénticas en mecánica cuántica . . . . .	16
1.8. Determinante de Slater . . . . .	17
1.9. Teorema variacional . . . . .	18
1.10. Método de Hartree-Fock . . . . .	18
1.10.1. Energía de intercambio y correlación . . . . .	21
1.10.2. Ecuaciones de Hartree-Fock . . . . .	23
1.11. Teoría del funcional de la densidad . . . . .	25
1.11.1. Funcionales . . . . .	25
1.11.2. Densidad electrónica . . . . .	26
1.11.3. Teoremas de Hohenberg y Kohn . . . . .	27
1.11.3.1. Primer teorema . . . . .	29
1.11.3.2. Segundo teorema . . . . .	30
1.11.4. Método de Kohn-Sham . . . . .	31
1.11.4.1. Aproximación de la densidad local (LDA) . . . . .	35
1.11.4.2. Aproximación de la densidad local de espín (LSDA) . . . . .	35
1.11.4.3. Aproximación de gradiente generalizado (GGA) . . . . .	36
1.11.4.4. LDA+U y GGA+U . . . . .	36
1.11.4.5. Meta-GGA . . . . .	36
1.12. DFT en Quantum ESPRESSO . . . . .	37
1.12.1. Conceptos básicos de cristalografía . . . . .	38
1.12.2. Ondas planas . . . . .	39
1.12.3. Pseudopotenciales . . . . .	40
1.12.4. Puntos k . . . . .	41

1.13. Ecuación de Butler-Volmer . . . . .	42
<b>2. Métodos</b>	<b>45</b>
2.1. Defectos en la estructura cristalina . . . . .	45
2.2. Calcopirita pura . . . . .	45
2.3. Impurezas en la calcopirita . . . . .	47
2.4. Energía de corte y malla de puntos k . . . . .	48
2.5. Detalles computacionales . . . . .	49
<b>3. Resultados</b>	<b>51</b>
3.1. Resultados sobre la estructura cristalina . . . . .	51
3.2. Resultados sobre la estructura electrónica . . . . .	53
3.3. Velocidad de disolución de la calcopirita en un medio ácido . . . . .	55
<b>4. Conclusiones</b>	<b>57</b>
<b>Apéndice</b>	<b>58</b>
Ejemplo de archivo de entrada en quantum espresso . . . . .	58
<b>Referencias</b>	<b>61</b>

## Índice de figuras

2.	Velocidad de disolución en medio ácido de la calcopirita reportada experimentalmente [11]. En un rango de potenciales 310 a 440 mV (SCE) la cinética sigue un comportamiento exponencial. A partir de los 440 mV (SCE) la calcopirita exhibe distintas transiciones. . . . .	11
3.	Diagrama de flujo para resolver la ecuación de Hartree-Fock. . . . .	24
4.	Nivel de precisión en un cálculo DFT al aproximar a $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ . . . . .	37
5.	Ilustración del concepto de pseudopotencial. . . . .	41
6.	Calcopirita $\text{CuFeS}_2$ , las esferas en color café representan al cobre, en rojo al hierro y en amarillo al azufre. . . . .	46
7.	En (a) tenemos a $\text{CuFeS}_2$ en un ordenamiento antiferromagnético y en (b) a $\text{CuFeS}_2$ siendo ferromagnética. Las flechas en violeta representan los momentos magnéticos en los átomos de hierro. En (a) duplicamos la celda unitaria para anular el momento magnético neto. . . . .	46
8.	Estructuras de la calcopirita al añadir arsénico como una impureza substitucional. En (a) $y = 0.5$ , la estructura obtenida es $\text{Cu}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{FeS}_2$ y en (b) $y = 0$ , se obtiene $\text{Cu}_0\text{As}_1\text{FeS}_2$ . Es decir, un porcentaje de 50 y 100 % de arsénico en la calcopirita respectivamente. La esfera azul representa al arsénico. . . . .	47
9.	Convergencia respecto a $E_{\text{cut}}$ para $\text{CuFeS}_2$ . . . . .	48
10.	Convergencia respecto a puntos k en $\text{CuFeS}_2$ . . . . .	49
11.	Cambio en la energía total en función de la concentración de impurezas en la calcopirita. La presencia de arsénico en la calcopirita aumenta su energía, mientras que la calcopirita que contiene plomo y zinc tiende a disminuir su energía por unidad de celda. . . . .	52
12.	DOS total para la calcopirita. En el nivel de Fermi (0 eV) la concentración de estados es 2.492 eV usando la aproximación GGA. . . . .	53
13.	Comparación de la DOS total de la calcopirita al añadir $y = 0.5$ de impurezas: en (a) As, (b) Pb y (c) Zn. El dopaje por Pb y Zn es responsable de aumentar los estados disponibles sobre el nivel de Fermi (0 eV). Mientras que con el As los estados permanecen sin mucho cambio. . . . .	54

14.	Aproximación por una recta a los valores de la energía de Fermi por cada concentración de impurezas. Podemos observar un comportamiento lineal en la energía de Fermi en función de la presencia de impurezas en $\text{CuFeS}_2$ . . . . .	55
15.	Las líneas amarilla, violeta y naranja representan los resultados teóricos obtenidos al disolver la calcopirita en ácido sulfúrico y aplicando potenciales que varían de 300 a 440 mV (SCE) para As, Zn y Pb respectivamente. La línea negra representa la disolución de la calcopirita pura. Nuestros resultados para calcopirita pura concuerdan con lo reportado experimentalmente. Observamos también que el arsénico produce menores corrientes que el plomo. . . . .	56

## Índice de tablas

1.	Algunas aproximaciones al funcional de energía de intercambio y correlación. . .	41
2.	Influencia sobre los parámetros de red y enlaces al sustituir la impureza X para todos los compuestos considerados $\text{Cu}_{0,5}\text{X}_{0,5}\text{FeS}_2$ y $\text{Cu}_0\text{X}_1\text{FeS}_2$ . X en la longitud de enlace X-S significa la impureza sustituida, si es calcopirita pura X=Cu. .	51
3.	Se puede observar que la energía de Fermi varía poco con cada impureza considerada. . . . .	53

## Resumen

En esta tesis se realizaron estudios teóricos para comparar la velocidad de disolución en un medio ácido de calcopirita pura y calcopirita con tres tipos de impurezas: As, Pb y Zn. El estudio de las propiedades tanto estructurales como electrónicas se realizaron mediante cálculos de primeros principios usando la teoría del funcional de la densidad (DFT), el método de ondas planas y pseudopotenciales como están implementados en el software computacional Quantum ESPRESSO (QE). Para cada especie atómica (Cu, Fe, S, As, Pb y Zn) se emplearon pseudopotenciales tipo ultra suaves. Los parámetros de red de la celda unitaria empleada para el cálculo fueron de:  $a = b = 3,70538 \text{ \AA}$  y  $c = 5,21341 \text{ \AA}$  [1]. La energía cinética de corte para las funciones de onda fue fijada en 80 Ry. El funcional de energía de intercambio y correlación se aproximó por el método de gradiente generalizado (GGA) en la parametrización propuesta por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [2]. Para la integración de la primera zona de Brillouin se utilizó una malla de puntos k Monkhorst-Pack [3] de  $9 \times 9 \times 5$  mientras que para la densidad de estados (DOS) fue de  $18 \times 18 \times 10$ . Para relacionar la velocidad en que se disuelve la calcopirita pura y la calcopirita con impurezas, en un medio ácido, utilizamos la ecuación de Butler-Volmer junto a la energía de Fermi obtenida a partir de cálculos de primeros principios.

Palabras clave

Calcopirita, DFT, Lixiviación, Propiedades Estructurales, Estudios de Modelado.

## Abstract

In this thesis, theoretical studies were carried out to compare the dissolution rate in an acid medium of pure chalcopyrite and chalcopyrite with three types of impurities: As, Pb and Zn. The study of the electronic properties were carried out by calculating first principles using the theory of functional density (DFT), the method of plane waves and pseudopotentials as implemented in the Quantum ESPRESSO (QE) computer software. For each atomic species (Cu, Fe, S, As, Pb and Zn) ultra-soft pseudopotentials were used. The lattice parameters of the unit cell used for the calculation were:  $a = b = 3,70538 \text{ \AA}$  and  $c = 5,21341 \text{ \AA}$ . The cut-off energy for the wave functions was taken at 80 Ry. The correlation and exchange energy functional was approximated by the generalized gradient method (GGA) in the parameterization proposed by Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE). For the integration of the first Brillouin zone, a Monkhorst-Pack grid of  $9 \times 9 \times 5$  k-points was used, while for the state density (DOS) it was  $18 \times 18 \times 10$ . To relate the speed at which pure chalcopyrite and chalcopyrite with impurities dissolve in an acid medium, we use the Butler-Volmer equation together with the Fermi energy obtained from first principles calculations.



## Introducción

El cobre se encuentra en la corteza terrestre en una gran variedad de minerales, como son: sulfuros (combinaciones de azufre con algún otro elemento químico), óxidos (formados por oxígeno y un átomo de otro elemento) y silicatos (uniones de silicio y oxígeno). De entre todos estos minerales, la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), un sulfuro de cobre, contiene entre el 70 y 80 % de todas las reservas de cobre en la Tierra [4]. Al ser el mineral de cobre más ampliamente distribuido, la metalurgia extractiva del cobre es principalmente de calcopirita.

La recuperación del cobre a partir de los recursos primarios se divide en dos procesos diferentes. El primero, llamado proceso pirometalúrgico, es usado en un 80 % de la obtención mundial del cobre [5]. Y el segundo, el proceso hidrometalúrgico, se emplea en un 20 %.

Aunque los procesos pirometalúrgicos son ampliamente utilizados en la producción de cobre a partir de minerales sulfurados (como se ha dicho, calcopirita principalmente); estos tienen asociados una serie de dificultades, como lo son: un alto consumo de energía, un difícil manejo de los subproductos y daños al medio ambiente, ya que el mineral es fundido a altas temperaturas y en el proceso se libera dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) a la atmósfera. Se sabe muy bien que este gas es el principal causante de la lluvia ácida [6][7], ya que es transformado en ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) al contacto con el agua (la humedad en el medio ambiente).

A la hora de recuperar el cobre, otro desafío que se presenta son las impurezas que pueda contener el mineral, pues será necesario que reciba tratamientos especiales dependiendo del tipo de elemento presente y de su concentración. Algunas impurezas son de mayor preocupación por su toxicidad; por ejemplo, el arsénico y el plomo son tóxicos para la salud humana. Algunas otras impurezas pueden causar efectos no deseados en la producción del cobre. Por ejemplo, el zinc, reduce la recuperación del cobre en el proceso de fundición porque hace aumentar la viscosidad de la mezcla [8]. Cuando la calcopirita contiene concentraciones en grandes cantidades de impurezas como las mencionadas anteriormente, no es apropiado seguir la vía pirometalúrgica, se requiere una tecnología alternativa para su tratamiento [9].

La hidrometalurgia es un conjunto de procesos para la extracción de metales a través de medios físicoquímicos acuosos. Ha sido estudiada como una ruta alternativa a los métodos pirometalúrgicos. Sin embargo, el proceso hidrometalúrgico de la calcopirita presenta ciertas dificultades, como una muy lenta cinética de disolución [10]. Además de que el mineral tiende a formar

una capa pasivante que impide que el agente lixivante entre en contacto con él [11]. Es de gran importancia tanto económicamente (respecto al tratamiento convencional de pirometalurgia) como ambiental (reducción de gases tóxicos [12]), desarrollar una tecnología de recuperación del cobre mediante la hidrometalurgia. En la actualidad las técnicas modernas para la solución de problemas complejos de física cuántica han sido escasamente aplicadas al entendimiento de este mineral con fines hidrometalúrgicos.

Por más de tres décadas la teoría del funcional de la densidad (DFT) y la incorporación de sus técnicas computacionales han permitido simular y describir, cada vez más detalladamente y con mayor realismo a los sistemas estudiados. Las aplicaciones de esta teoría han sido de gran beneficio en muchos campos de la ciencia así como en la industria, principalmente para predecir y/o explicar propiedades tanto físicas como químicas de la materia.

En esta tesis se realizaron estudios teóricos con el propósito de comparar la cinética de disolución en un medio ácido, de calcopirita pura y calcopirita con tres tipos de impurezas añadidas y en concentraciones de 50 y 100%. Para el cálculo de la energía total, la energía de Fermi y la densidad de estados de cada uno de los compuestos de calcopirita, se utilizó la aproximación de gradiente generalizado (GGA) dentro del marco de DFT. Y con el objetivo de comparar la velocidad de disolución de la calcopirita, se utilizó la ecuación de Butler-Volmer la cual nos relaciona la cinética de disolución en un medio ácido (del mineral puro y con impurezas) y la energía de Fermi obtenida mediante cálculos teóricos.

# 1. Revisión de la literatura

En este capítulo se presenta la teoría que describe las propiedades estructurales, electrónicas y cantidades medibles de un sólido. Los principales problemas que se presentan en la lixiviación de la calcopirita (separación de un elemento presente en el mineral) se muestran en la sección 1.1. Las siguientes secciones, 1.2 a 1.10, muestran como partiendo de la mecánica cuántica podemos entender las interacciones entre átomos y moléculas. Luego, usando DFT (sección 1.11) podremos obtener las cantidades medibles y observables de un sistema cristalino. Siguiendo con la sección 1.12, veremos como los resultados de DFT pueden ser implementados en un programa computacional. Finalmente la sección 1.13, nos relacionará los resultados obtenidos mediante cálculos teóricos y una ecuación conocida como Butler-Volmer, para poder comparar la velocidad de disolución, de un mineral puro y con impurezas, mediante una corriente eléctrica.

## 1.1. Comportamiento electroquímico de la calcopirita

La extracción de metales por hidrometalurgia se lleva a cabo a través de reacciones en medios acuosos. En estos procesos se usa un disolvente líquido (llamado agente lixivante) para provocar la disolución de algún elemento presente en el mineral para posteriormente ser recuperado. Dado que se trata de reacciones no espontáneas, es necesario imponer una corriente eléctrica para producir la oxidación o reducción de los elementos en cuestión. En hidrometalurgia, a este procedimiento se le llama lixiviación.

Seguir la vía hidrometalúrgica para recuperar el cobre a partir de la calcopirita siempre ha enfrentado problemas muy complejos de naturaleza química y electroquímica. En una sola línea: es muy difícil la lixiviación de la calcopirita.

Uno de los principales problemas asociados a la lixiviación de este mineral es la pasivación. La pasivación es el término utilizado para referirse a la formación de una película sobre la superficie de la calcopirita, que evita que el agente lixivante entre en contacto con el mineral, lo que provoca la inhibición del proceso de lixiviación y por lo tanto una disminución en la recuperación del cobre. A pesar de la cantidad de estudios dirigidos para comprender el fenómeno de pasivación, no existe acuerdo general sobre el por qué de tal fenómeno; además la naturaleza de la película aún sigue siendo desconocida. Algunos autores han propuesto que esa capa esté asociada a productos de polisulfuro de cobre [13] [14], azufre elemental [15] o jarosita [16]. Aunque no se conozca exactamente la naturaleza de la capa pasivante, sí parece muy probable que tenga propiedades eléctricas cercanas a la de un aislante [17].

En experimentos realizados para comprender el comportamiento electroquímico de la calcopirita en medio ácido, se ha demostrado que la calcopirita exhibe distintas transiciones dependiendo del potencial aplicado sobre su superficie [18]. En estos estudios se han tomado micropartículas del mineral de un tamaño que oscila entre las 20 y 100  $\mu\text{m}$ , para posteriormente ser disueltas en soluciones de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Los resultados (Figura 2) muestran que aplicando potenciales a la solución, comprendidos entre un potencial llamado potencial de circuito abierto del mineral ( $E_{OCP}$ ) y 440 mV (potenciales siempre medidos respecto a un electrodo de referencia, en este caso un electrodo de calomelanos SCE), la velocidad de disolución del mineral sigue un comportamiento exponencial; a este intervalo de potenciales se le llama rango activo. En el rango activo la recuperación del cobre es muy buena. Aplicando potenciales que varían de los 440 a los 510 mV (SCE), la velocidad de disolución del mineral continúa, pero ya no sigue un comportamiento exponencial y la velocidad de lixiviación es desincrementada. Aplicando potenciales más altos a 510 mV (SCE); la calcopirita experimenta efectos de pasivación y la velocidad de lixiviación permanece muy baja, este rango de potenciales es llamado rango pasivo.

El objetivo de esta tesis es replicar, mediante cálculos teóricos, la parte exponencial que reportan los resultados experimentales (Figura 2). Tomando calcopirita pura y añadiendo tres tipos de impurezas, se va a comparar la velocidad de lixiviación, usando la ecuación de Butler-Volmer y la energía de Fermi obtenida mediante cálculos de primeros principios.

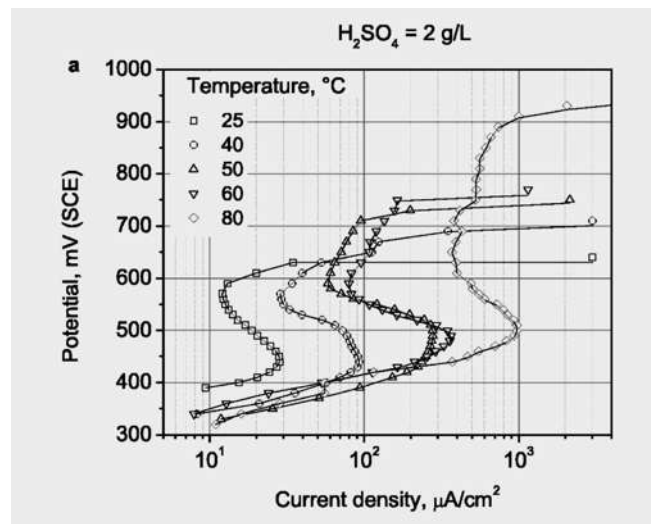


Figura 2: Velocidad de disolución en medio ácido de la calcopirita reportada experimentalmente [11]. En un rango de potenciales 310 a 440 mV (SCE) la cinética sigue un comportamiento exponencial. A partir de los 440 mV (SCE) la calcopirita exhibe distintas transiciones.

## 1.2. Postulados de la mecánica cuántica

La mecánica cuántica es una teoría axiomática porque está bien fundamentada en algunos principios, axiomas o postulados.

**Postulado 1.** *El estado de un sistema en mecánica cuántica está representado por una función que depende de la posición y del tiempo. Dicha función se le llama función de onda y la denotamos como  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  y debe cumplir: ser continua, con derivadas continuas y de cuadrado integrable.*

**Postulado 2.** *A cada magnitud física medible u observable  $A$  de un sistema se le puede asociar un operador hermítico  $\hat{A}$ .*

**Postulado 3.** *Los únicos resultados al medir el observable  $A$  son los valores propios de  $\hat{A}$ .*

**Postulado 4.** *El valor esperado (o valor promedio) del observable  $A$  es  $\langle A \rangle$  y se define como:*

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi \, d\mathbf{r}.$$

**Postulado 5.** *La función de onda se obtiene resolviendo la siguiente ecuación:*

$$\hat{\mathcal{H}} \Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (1)$$

## 1.3. La ecuación de Schrödinger

La expresión (1) es la ecuación fundamental de la mecánica cuántica y se le llama la ecuación de Schrödinger.  $\hat{\mathcal{H}}$  es el operador hermítico asociado a la energía total del sistema. También conocido como hamiltoniano. Es la suma del operador asociado a la energía cinética  $\hat{\mathcal{T}}$  y el operador asociado a la energía potencial  $\hat{\mathcal{V}}$

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{T}} + \hat{\mathcal{V}}.$$

En el caso de un electrón con una energía potencial  $\hat{\mathcal{V}} = V(\mathbf{r})$  la ecuación de Schrödinger es:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t).$$

Cuando el hamiltoniano no depende explícitamente del tiempo, la función de onda puede escribirse como  $\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})\chi(t)$  y al sustituir en (1) se obtiene:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) e^{-iEt/\hbar},$$

y  $\psi(\mathbf{r})$  la podemos conocer al resolver la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) &= E\psi(\mathbf{r}), \\ \hat{\mathcal{H}}\psi(\mathbf{r}) &= E\psi(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2)$$

En la expresión anterior se postula que la energía total del sistema en el estado  $\psi(\mathbf{r})$  es  $E$ . Resolver esta ecuación significa resolver un problema de valores propios donde  $\psi(\mathbf{r})$  es la correspondiente función propia con su valor propio asociado  $E$ .

En todo lo que resta de este escrito y por comodidad, la ecuación (2) se le llamará la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

#### 1.4. El problema de muchas partículas

Para encontrar las propiedades de un conjunto de átomos en el cual hay  $m$  núcleos y  $n$  electrones interactuando debemos resolver la siguiente ecuación de Schrödinger:

$$\hat{\mathcal{H}}\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_m) = E\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_m).$$

Donde:

$\mathbf{r}_i$  son las coordenadas del  $i$ -ésimo electrón.

$\mathbf{R}_\mu$  son las coordenadas del  $\mu$ -ésimo núcleo.

El operador hamiltoniano queda como:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= -\frac{\hbar^2}{2} \left[ \sum_{\mu=1}^m \frac{\nabla_{\mathbf{R}_\mu}^2}{M_\mu} + \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{m_e} \right] \\ &+ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ \sum_{\mu=1}^{m-1} \sum_{\nu=\mu+1}^m \frac{e^2 Z_\mu Z_\nu}{|\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu|} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^n \sum_{\mu=1}^m \frac{e^2 Z_\mu}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\mu|} \right]. \end{aligned} \quad (3)$$

Debido a la complejidad de  $\hat{\mathcal{H}}$  es necesario introducir aproximaciones para que adquiera una forma más simple.

## 1.5. Aproximación de Born–Oppenheimer

Siendo los electrones mucho más ligeros que los núcleos, se puede suponer que estas partículas se mueven en una configuración de núcleos atómicos fijos, o lo que es lo mismo, la función de onda del sistema completo  $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_m)$  se escribe como el producto de una función de onda que describe a los electrones  $\phi = \phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ , y otra, para los núcleos  $\chi = \chi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_m)$ .

$$\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_m) = \phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)\chi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_m).$$

Bajo esta suposición, la energía total del sistema es una contribución debida a los electrones y otra debida a los núcleos:  $E = E_e + E_n$ . Entonces, es posible resolver por separado una ecuación de Schrödinger para los electrones y otra para los núcleos.

La ecuación que describe a los electrones es

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{\mu=1}^m \frac{e^2 Z_\mu}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\mu|} \right] \phi = E_e \phi. \quad (4)$$

Mientras que para los núcleos

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\mu=1}^m \frac{\nabla_{\mathbf{R}_\mu}^2}{M_\mu} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mu=1}^{m-1} \sum_{\nu=\mu+1}^m \frac{e^2 Z_\mu Z_\nu}{|\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu|} \right] \chi = E_n \chi.$$

Podemos considerar que en la ecuación (4) cada uno de los  $n$  electrones se mueve en el potencial eléctrico, a veces denominado potencial externo  $V_{ext} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{\mu=1}^m \frac{eZ_\mu}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\mu|}$ , debido a cada uno de los núcleos en posiciones fijas.

Resolver la ecuación (4) en la forma más precisa y eficiente ha sido un gran problema durante muchos años en química cuántica y en física del estado sólido. Para ello se revisarán los siguientes conceptos.

## 1.6. Espín

Uhlenbeck y Goudsmit propusieron que el electrón, además de su momento angular  $\hat{\mathcal{L}}$  tiene un momento angular intrínseco  $\hat{\mathcal{S}} = (\hat{\mathcal{S}}_x, \hat{\mathcal{S}}_y, \hat{\mathcal{S}}_z)$ . El momento angular intrínseco, o simplemente espín, no tiene análogo clásico por lo que no se puede obtener una expresión de operador de espín por medio del postulado 2. Para introducir el espín a la teoría se añaden los siguientes dos postulados:

**Postulado 6.** *Los operadores de espín son análogos a los de momento angular y cumplen las mismas reglas de conmutación.*

Por el postulado 6 los valores propios de  $\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2$  son:

$$(s + 1)\hbar^2; \quad s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$$

Y los valores propios de  $\hat{S}_z$  son

$$m_s\hbar; \quad m_s = -s, -s + 1, \dots, s - 1, s.$$

Al número  $s$  se le llama espín de la partícula. La observación muestra que todos los electrones tienen un único valor de  $s$ , que es  $s = \frac{1}{2}$ . Este número tiene dos valores para  $m_s$ :  $+\frac{1}{2}$  y  $-\frac{1}{2}$ .

**Postulado 7.** *Las funciones propias de espín dependen de la coordenada de espín, que se le llamará genéricamente  $\xi$ . Para el electrón hay dos funciones  $\alpha(\xi)$  y  $\beta(\xi)$  que son soluciones de:*

$$\hat{S}^2\alpha = \frac{3}{4}\hbar^2\alpha, \quad \hat{S}^2\beta = \frac{3}{4}\hbar^2\beta.$$

$$\hat{S}_z\alpha = +\frac{1}{2}\hbar\alpha, \quad \hat{S}_z\beta = -\frac{1}{2}\hbar\beta.$$

Para describir más detalladamente a los electrones, debemos agregar una nueva variable a la función de onda, llamada variable de espín y denotada como  $\sigma$ . Si un electrón se encuentra en el estado de espín  $\alpha$  o  $\beta$  (más comúnmente se le dice espín arriba o espín abajo), entonces  $\sigma = \alpha$  o bien  $\sigma = \beta$ . Entonces, escribimos tanto la variable de posición como la variable de espín de cada electrón en los argumentos de la función de onda,

$$\psi = \psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_n, \sigma_n).$$

Recordémos que las partículas que tienen espín semientero ( $\pm \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$ ) se llaman fermiones. Y las partículas que tienen espín entero ( $\pm 1, 2, \dots$ ) se llaman bosones.



## 1.7. Partículas idénticas en mecánica cuántica

Si un sistema está compuesto de partículas y todas tienen las mismas características y propiedades físicas, decimos que son partículas idénticas. Por ejemplo un conjunto de electrones.

En mecánica cuántica no es posible distinguir partículas idénticas. Mientras en mecánica clásica teníamos trayectorias en mecánica cuántica tenemos funciones de onda y las funciones de onda pueden superponerse. Un ejemplo sencillo: dos partículas idénticas descritas por  $\psi_1$  y  $\psi_2$ , muy alejadas entre sí y de tal manera que sus funciones de onda no se superponen. Pero si las partículas comienzan a acercarse, entonces sus funciones de onda comenzarán a superponerse. En ese instante se puede determinar la probabilidad de encontrar una partícula, pero no se puede saber cuál partícula se ha detectado ya que a esa función de onda superpuesta contribuyen tanto  $\psi_1$  como  $\psi_2$ . Si fueran partículas distinguibles podríamos usar alguna de sus propiedades físicas para distinguirlas.

Tomemos la función de onda de un sistema formado por  $n$  partículas idénticas y denotamos a esta función como  $\psi(q_1, \dots, q_n)$ , donde  $q_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$  es la coordenada espacial y espín de la  $i$ -ésima partícula. Se puede afirmar que la permutación de las coordenadas de las dos partículas  $i \leftrightarrow j$  representa el mismo estado del sistema. Entonces  $\psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n)$  y  $\psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_n)$  solo deben diferir por una constante (compleja en general):

$$\psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n) = e^{i\alpha} \psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_n). \quad (5)$$

Definimos el operador permutación o de intercambio  $\hat{\mathcal{P}}_{ij}$  como el operador que intercambia las coordenadas de las partículas  $i$  y  $j$ .

$$\hat{\mathcal{P}}_{ij} \psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n) = \psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_n).$$

Haciendo un pequeño análisis podemos llegar a la conclusión que los valores propios de  $\hat{\mathcal{P}}_{ij}$  son  $+1$  y  $-1$ , esto implica que en la expresión (5), la constante  $e^{i\alpha}$  es igual a  $\pm 1$ . Según estos argumentos, un cambio en las coordenadas de dos partículas idénticas dentro de la función de onda da como resultado un cambio de signo en la función de onda. Si la función de onda no cambia de signo al permutar las coordenadas de dos partículas, se dice que es simétrica y si cambia de signo se le llama antisimétrica.

Se ha demostrado que para describir correctamente a los electrones, por ser un conjunto de fermiones, su función de onda debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de las coord-

nadas de dos electrones:

$$\psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n) = -\psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_n).$$

Si dos electrones  $i$  y  $j$  tienen las mismas coordenadas, es decir,  $q_i = q_j$ , entonces

$$\psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_i, \dots, q_n) = -\psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_i, \dots, q_n),$$

$$\psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_i, \dots, q_n) = 0.$$

Lo anterior significa que la probabilidad de encontrar dos electrones con mismo espín en el mismo punto es cero. Este resultado se conoce como el principio de exclusión de Pauli.

## 1.8. Determinante de Slater

Para construir una función de onda antisimétrica podemos partir de una función de onda aproximada construida como el producto de espín-orbitales. Un espín-orbital es una función de onda de un electrón, conocido también como orbital espacial (o simplemente orbital cuando no haya confusión) multiplicada por una función de espín. Escribimos la función de los electrones como un producto de espín-orbitales:

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_n) = \varphi_1(q_1)\varphi_2(q_2)\dots\varphi_n(q_n),$$

Donde:

$$\varphi_i(q_i) = \begin{cases} \psi_i(\mathbf{r}_i) \alpha(\xi_i) \\ \psi_i(\mathbf{r}_i) \beta(\xi_i). \end{cases}$$

Teniendo en cuenta que en cada orbital espacial podemos alojar dos electrones con distinto espín,  $\varphi_i(q_i)$  nos indica que hay dos electrones en el mismo orbital espacial  $\psi_i(\mathbf{r}_i)$ , uno con espín  $\alpha$  y otro con espín  $\beta$ . Definimos el determinante de Slater como:

$$\psi(q_1, \dots, q_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(q_1) & \varphi_2(q_1) & \dots & \varphi_n(q_1) \\ \varphi_1(q_2) & \varphi_2(q_2) & \dots & \varphi_n(q_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \varphi_1(q_n) & \varphi_2(q_n) & \dots & \varphi_n(q_n) \end{vmatrix} \quad (6)$$

Expresar la función de onda con este determinante significa que

- $\psi(q_1, \dots, q_n)$  es combinación lineal de todas las posibles permutaciones de un conjunto de orbitales y como consecuencia es antisimétrica frente a cualquier intercambio  $i \leftrightarrow j$  de electrones.
- $\psi(q_1, \dots, q_n)$  cumple el principio de exclusión de Pauli.

## 1.9. Teorema variacional

El estado base de un sistema en mecánica cuántica representa el estado de energía más bajo posible.

**Teorema.** *Dado un sistema en el estado base cuyo hamiltoniano es  $\hat{\mathcal{H}}$  y energía es  $E_0$ . Si  $\varphi(\mathbf{r})$  es cualquier otra función que satisface las condiciones de frontera del problema, entonces se cumple:*

$$E_0 \leq \int \varphi^*(\mathbf{r}) \hat{\mathcal{H}} \varphi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

## 1.10. Método de Hartree-Fock

Recordemos el hamiltoniano en la ecuación (4)

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{\mu=1}^m \frac{e^2 Z_\mu}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\mu|}.$$

El primer término representa la energía cinética de los electrones, el segundo término es la energía potencial entre los electrones y el tercer término la energía potencial entre cada uno de los electrones con cada uno de los núcleos. Todas las propiedades de los  $n$  electrones se pueden determinar resolviendo esta ecuación. Sin embargo, el segundo término hace que no sea posible resolverla analíticamente por lo que es necesario introducir más aproximaciones en el hamiltoniano.

En 1928 Hartree introdujo un método para resolver la ecuación (4). La esencia del método de Hartree es promediar las interacciones electrón-electrón de tal manera que puedan ser utilizadas para representar la energía potencial de cada electrón como una contribución debida al potencial eléctrico de los demás electrones y de los núcleos atómicos. A este procedimiento Hartree lo llamó método del campo auto consistente (scf, que en inglés significa self-consistent field).

El método de Hartree asume la aproximación de Born-Oppenheimer. Entonces suponemos

a los núcleos atómicos en posiciones fijas. Comenzamos aproximando el sistema por un modelo de electrones independientes, entonces el hamiltoniano del sistema se escribe como sumas de hamiltonianos de cada electrón.

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{H}_i,$$

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mu=1}^m \frac{e^2 Z_\mu}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\mu|}.$$

Por consiguiente, la función de onda del sistema de los  $n$  electrones es un producto de orbitales espaciales:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_n(\mathbf{r}_n).$$

Las funciones  $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$  puede ser funciones de onda hidrogenoides, funciones de Slater, Gaussianas o puede tener cualquier otra forma particular. Aquí, para simplificar y ejemplificar el método,  $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$  va a ser una función de onda hidrogenoide:

$$\varphi_i(\mathbf{r}_i) = \varphi_i(r_i, \theta_i, \phi_i) = R(r_i)Y(\theta_i, \phi_i).$$

Para añadir al hamiltoniano una aproximación en la energía potencial entre electrones, Hartree introduce el modelo de nube de carga. Esto significa encontrar una distribución y densidad de carga de cada electrón en función de su orbital espacial. Sabemos que la densidad de probabilidad de encontrar al  $i$ -ésimo electrón es  $|\varphi_i(\mathbf{r}_i)|^2$  y en toda la región donde se mueve el electrón  $i$ , se debe cumplir  $1 = \int |\varphi_i(\mathbf{r}_i)|^2 d\mathbf{r}_i$ . Si comparamos las siguientes dos expresiones: la probabilidad de encontrar al electrón  $i$  y la expresión para la carga total  $q$  distribuida en una cierta región con densidad  $\rho(\mathbf{r})$ :

$$1 = \int |\varphi_i(\mathbf{r}_i)|^2 d\mathbf{r}_i \quad q = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

podemos considerar la carga total del electrón ( $q = -e$ ) como si estuviera distribuida en una región del espacio con densidad  $\rho_i = -e|\varphi_i(\mathbf{r}_i)|^2$ . Entonces podemos afirmar que la carga eléctrica de cualquier electrón en el átomo cumple la siguiente expresión:

$$-e = \int -e|\varphi_i(\mathbf{r}_i)|^2 d\mathbf{r}_i. \quad (7)$$

Teniendo en cuenta lo anterior, el método de Hartree comienza eligiendo el primer electrón  $e_1$ , el cual se mueve en una distribución de carga, de acuerdo a (7), debida a los demás electrones  $e_2, \dots, e_n$ . Explícitamente esta distribución de carga tiene una densidad:

$$-e \left[ |\varphi_2(\mathbf{r}_2)|^2 + \dots + |\varphi_n(\mathbf{r}_n)|^2 \right].$$

Calculamos la energía potencial entre el electrón  $e_1$  y los demás electrones es

$$\begin{aligned} V_{12} + V_{13} + \dots + V_{1n} &= \sum_{i=2}^n \frac{-e}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{dq}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i|}, \quad dq = \rho_i d\mathbf{r}_i; \\ &= \sum_{i=2}^n \frac{-e}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_i}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i|} d\mathbf{r}_i, \quad \rho_i = -e|\varphi_i(\mathbf{r}_i)|^2; \\ &= \sum_{i=2}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|\varphi_i(\mathbf{r}_i)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i|} d\mathbf{r}_i. \end{aligned}$$

Por tanto, la energía potencial entre el electrón  $e_1$ , los restantes electrones y los núcleos es:

$$V_1(\mathbf{r}_1) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \sum_{i=2}^n \int \frac{|\varphi_i(\mathbf{r}_i)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i|} d\mathbf{r}_i - \sum_{\mu=1}^m \frac{Z_\mu}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_\mu|} \right].$$

Para obtener una energía potencial que solo dependa de  $r_1$  promediamos  $V_1(\mathbf{r}_1) = V_1(r_1, \theta_1, \phi_1)$  sobre los ángulos (a esta aproximación se le suele llamar aproximación del campo central)

$$V_1(r_1) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi V_1(r_1, \theta_1, \phi_1) \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1}.$$

Y con esta energía potencial  $V_1(r_1)$  (conocido como potencial efectivo promedio) la usamos para resolver la ecuación de Schrödinger para  $e_1$  y así obtener un orbital mejor aproximado  $\psi_1$  que el orbital  $\varphi_1$ .

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_1 \psi_1(\mathbf{r}_1) &= \epsilon_1 \psi_1(\mathbf{r}_1), \\ \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 + V_1(r_1) \right] \psi_1(\mathbf{r}_1) &= \epsilon_1 \psi_1(\mathbf{r}_1). \end{aligned} \tag{8}$$

Ahora consideramos al electrón  $e_2$  el cual se mueve en una nube de carga con densidad:

$$-e \left[ |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 + |\varphi_3(\mathbf{r}_3)|^2 + \dots + |\varphi_n(\mathbf{r}_n)|^2 \right],$$

calculamos  $V_2(r_2)$  y resolvemos para encontrar  $\psi_2(\mathbf{r}_2)$ . Se continua el proceso hasta obtener orbitales mejorados para los  $n$  electrones entonces volvemos al electrón  $e_1$  y continuamos hasta que dos orbitales ya no difieran de acuerdo a una cierta convergencia. Este proceso se denomina la autoconsistencia.

En la ecuación de Schrödinger para orbitales mejor aproximados (8) la energía representada por  $\varepsilon_i$  nos da un promedio en la energía entre el electrón  $e_i$  y todos los demás electrones. Si quisiéramos encontrar la energía total  $E$  y si sumáramos  $\varepsilon_i$  estaríamos contando dos veces las energías:

---

$\varepsilon_1$ promedio entre:	$\emptyset$	$e_1$ y $e_2$	$e_1$ y $e_3$	$\dots$	$e_1$ y $e_n$
$\varepsilon_2$ promedio entre:	$e_2$ y $e_1$	$\emptyset$	$e_2$ y $e_3$	$\dots$	$e_2$ y $e_n$
$\varepsilon_3$ promedio entre:	$e_3$ y $e_1$	$e_3$ y $e_2$	$\emptyset$	$\dots$	$e_3$ y $e_n$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$\varepsilon_n$ promedio entre:	$e_n$ y $e_1$	$e_n$ y $e_2$	$e_n$ y $e_3$	$\dots$	$\emptyset$

---

y como consecuencia una energía total  $E$  distinta, entonces deberíamos restar las energías que han sido tomadas en una forma promediada, entonces

$$\begin{aligned}
 E &= \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \int \frac{|\psi_i(\mathbf{r}_i)|^2 |\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j, \\
 &= \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n J_{ij}.
 \end{aligned} \tag{9}$$

Donde  $J_{ij}$  es la energía potencial entre un electrón con densidad de probabilidad  $|\psi_i(\mathbf{r}_i)|^2$  y otro electrón con densidad de probabilidad  $|\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2$ . A partir de aquí a la energía de interacción electrón-electrón representada por  $J_{ij}$  se le llamará energía de Hartree.

$$J_{ij} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \int \frac{|\psi_i(\mathbf{r}_i)|^2 |\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j.$$

### 1.10.1. Energía de intercambio y correlación

Siempre existe la incertidumbre en un cálculo que no incluya todas las interacciones si estaríamos omitiendo puntos esenciales en la teoría y por lo tanto los resultados obtenidos pudieran tener algún tipo de deficiencia.

Si consideramos a los electrones como partículas que no interactúan, la probabilidad de encontrar un electrón en una región del espacio no depende de la posición y espín de los demás electrones. Entonces la probabilidad  $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  de encontrar simultáneamente dos electrones que estén en los elementos de volumen  $d\mathbf{r}_1$  y  $d\mathbf{r}_2$  se reduce a un simple producto de probabilidades:

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = P(\mathbf{r}_1)P(\mathbf{r}_2),$$

o lo que es exactamente lo mismo, la función de onda de dos electrones se escribe como un producto de funciones de onda de cada electrón:  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)$ . Esto significaría que los electrones ni tienen carga y ni tienen espín. Esta suposición se asumió en el método de Hartree.

El modelo para tratar a los electrones en el método de Hartree aún es deficiente para representarlos, debido a que:

- 1 Todos los electrones son partículas cargadas e interactúan a través de la fuerza de Coulomb. La repulsión entre los electrones se manifiesta en el término  $\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$  el cual hace que los electrones tiendan a alejarse unos de otros creando así un hueco que rodea a cada electrón en el átomo, conocido como hueco de Coulomb. Este hueco define una región en la que la probabilidad de encontrar otro electrón es pequeña. Este efecto es conocido como correlación electrónica o correlación Coulombiana. Se habla de correlación electrónica cuando la probabilidad de encontrar dos electrones simultáneamente no es igual al producto de las probabilidades individuales

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \neq P(\mathbf{r}_1)P(\mathbf{r}_2).$$

La correlación electrónica mantiene lejos a los electrones unos de otros lo cual reduce la interacción con los otros electrones y así mismo la energía. Esta energía es llamada energía de correlación y usualmente se denota  $E_c$ . En la aproximación de Hartree la correlación electrónica es totalmente despreciada.

- 2 Los electrones son fermiones y por lo tanto tienen una función de onda antisimétrica. La antisimetría de la función de onda exige que la probabilidad de encontrar a dos electrones con mismo espín sea nula cuando ambos están muy próximos (principio de exclusión de Pauli)

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0 \quad \text{cuando} \quad \mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2.$$

Esta consecuencia es conocida como correlación de intercambio o correlación de Fermi. La correlación de intercambio produce una región en el espacio, llamado hueco de Fermi, en la cual, la probabilidad de encontrar otro electrón con el mismo espín es muy pequeña.

La correlación de intercambio reduce la interacción entre electrones de mismo espín y, por lo tanto, reduce la energía. Esta energía se le conoce como energía de intercambio y se denota  $E_x$ . La energía de intercambio nunca se toma en cuenta en el método de Hartree.

En aplicaciones prácticas, la energía de intercambio y correlación es construida como una suma de  $E_x$  y  $E_c$ . Usualmente se le denota como  $E_{xc}$  ( $xc$  corresponde a sus siglas en inglés: exchange and correlation).

Muchos autores definen a  $E_{xc}$  como la diferencia entre la energía obtenida en el método de Hartree y la energía experimental:

$$E_{xc} = E_H - E_{exp}.$$

### 1.10.2. Ecuaciones de Hartree-Fock

El método de Hartree supone a los electrones como partículas distinguibles, porque la función de onda es escrita como producto de orbitales espaciales y por lo tanto el método no tiene en cuenta el principio de exclusión de Pauli: la función de onda no es antisimétrica con respecto al intercambio de las coordenadas de dos electrones, además cualquier aproximación a la función de onda debe incluir el espín explícitamente; esto lo indicaron V. A. Fock y J. C. Slater en 1930; fue en este momento que el método de Hartree pasó a llamarse método de Hartree-Fock.

Entonces en lugar de usar orbitales espaciales debemos usar espín-orbitales:

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_n) = \varphi_1(q_1)\varphi_2(q_2) \dots \varphi_n(q_n),$$

para lograr una función de onda antisimétrica basada en el producto de Hartree, se introdujo la función de onda antisimétrica formada por el determinante de Slater (6), y las ecuaciones para calcular los orbitales de Hartree-Fock y la energía tienen la misma forma que (8) y (9) respectivamente. Escribiendo ahora

$$\hat{\mathcal{F}}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i,$$



donde el operador de Hartree-Fock  $\hat{\mathcal{F}}$  es el hamiltoniano de Hartree-Fock y el valor propio  $\varepsilon_i$  es la energía del orbital  $\varphi_i$ .

La Figura 3 muestra un diagrama de flujo para resolver las ecuaciones de Hartree-Fock. Dado el conjunto inicial  $\{\varphi_i\}$ , las soluciones se encuentran mediante aproximaciones sucesivas con los siguientes pasos:

- 1 Se elige el conjunto de orbitales espaciales iniciales.
- 2 Se construye la energía potencial promedio con dichos orbitales espaciales.
- 3 Se resuelven las ecuaciones individuales de cada electrón para obtener orbitales y energías mejoradas.
- 4 Con el nuevo conjunto se mejora el potencial efectivo promedio.
- 5 Se repiten los pasos 3 y 4 hasta alcanzar la convergencia respecto a un umbral dado.

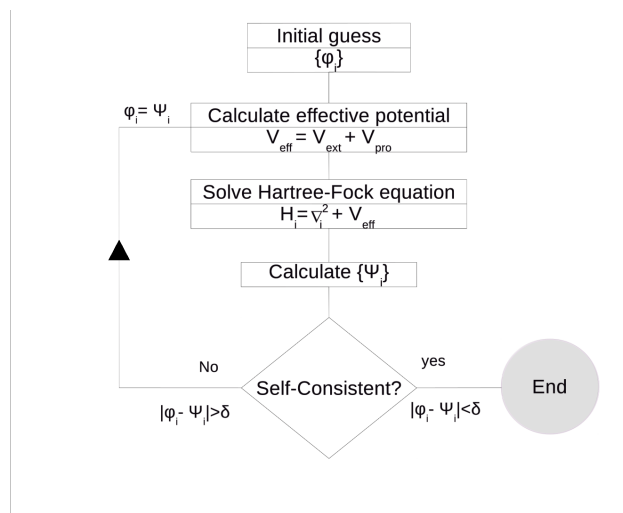


Figura 3: Diagrama de flujo para resolver la ecuación de Hartree-Fock.

Una gran ventaja de método de Hartree-Fock es que, una vez realizado el cálculo, cualquier aproximación adicional puede ser realizada para mejorar aún más la función de onda. Es posible incluir métodos semi-empíricos después de haber realizado el cálculo Hartree-Fock. También podemos añadir determinantes adicionales. Si seguimos por este camino se llega al método de interacción de configuraciones (CI), en este método se utiliza una función de onda aproximada con muchos parámetros que son los coeficientes de la expansión de los determinantes de Slater, y se utiliza el principio variacional para minimizar la energía con respecto a estos parámetros.

## 1.11. Teoría del funcional de la densidad

Desde siempre ha sido un gran reto resolver el problema de muchas partículas en mecánica cuántica. La compleja matemática descrita en el problema no nos permite obtener una solución analítica, esto no impide incluir argumentos físicos para tratar de simplificar el hamiltoniano (4) y así acercarnos a un resultado aproximado. El método de Hartree-Fock es un ejemplo, pasamos de un modelo de electrones independientes a uno en el que incluyan interacciones promediadas entre electrones y se llega a una función de onda que describe bien el sistema.

En el año 1964 Pierre Hohenberg y Walter Kohn introducen una teoría, obtenida solamente a partir de los principios de la mecánica cuántica y la ley de Coulomb, la cual nos permite conocer cualquier propiedad que necesitemos, al menos en principio, en la descripción de átomos, moléculas y sólidos. Esta teoría fue nombrada como la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas del inglés: density functional theory).

En DFT no resolvemos la ecuación de Schrödinger con hamiltoniano (4), Walter Kohn y Lu Sham probaron que la energía en el estado base de un conjunto de átomos es solamente un funcional único de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ . Conociendo la densidad electrónica podemos obtener la energía y todas las otras cantidades medibles que deseemos.

### 1.11.1. Funcionales

Un funcional  $F$  es una regla  $F : \mathcal{D} \rightarrow \mathbb{R}$  que establece una relación uno a uno entre algún conjunto de funciones  $\mathcal{D}$  y los números reales. Es decir, el funcional  $F$ , asocia a cada función  $f(x)$  del dominio un número real  $F[f(x)]$ .

Recordando que en una función de muchas variables  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  su diferencial está dada por:

$$df = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right) dx_i,$$

con  $n \rightarrow \infty$  y no numerable, la generalización del diferencial será:

$$\delta F[f(x')] = \int \left[ \frac{\delta F[f(x)]}{\delta f(x')} \right] \delta f(x) dx,$$

y la cantidad  $\frac{\delta F[f(x)]}{\delta f(x')}$  es la derivada de la del funcional  $F$  con respecto a  $f(x')$  en el punto  $x'$ .

También se puede definir la derivada funcional en términos de un límite, de la siguiente forma:

$$\frac{\delta F[f(x)]}{\delta f(x')} \equiv \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left[ \frac{F[f(x) + \epsilon \delta(x - x')] - F[f(x)]}{\epsilon} \right].$$

### 1.11.2. Densidad electrónica

Para  $n$  electrones se define el operador densidad electrónica  $\hat{\rho}(\mathbf{r})$  como:

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i).$$

Por el postulado 4 de la mecánica cuántica, la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  que se mide es el valor esperado del operador densidad  $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ , de tal forma tenemos:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \langle \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \rangle \\ &= \sum_{i=1}^n \int \psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n \\ &= \int |\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n + \int |\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n \\ &\quad + \dots + \int |\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n \\ &= \int |\psi(\mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_n + \int |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_n + \dots \\ &\quad + \int |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{n-1}, \mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_{n-1} \\ &= n \int |\psi(\mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_n. \end{aligned}$$

La integral sobre todo el espacio nos lleva al número total de electrones

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n. \quad (10)$$

En DFT la variable de interés siempre será la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  (número de electrones por unidad de volumen) en el estado base y no la función de onda de todos los electrones  $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ .

### 1.11.3. Teoremas de Hohenberg y Kohn

En todo lo que resta del escrito las unidades estarán expresadas en las llamadas unidades atómicas (au). La constante de Coulomb, la carga del electrón, la masa del electrón, la constante de Planck dividida por  $2\pi$  tienen valor numérico igual a 1:  $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = -e = m_e = \hbar = 1$ .

Recordando la expresión del hamiltoniano de muchas partículas (4) y escribiéndola en unidades atómicas:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}} &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^n \sum_{\mu=1}^m \frac{Z_\mu}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\mu|}, \\ &= \hat{\mathcal{T}} + \hat{\mathcal{V}}_{ee} + \hat{\mathcal{V}}_{ext}.\end{aligned}\quad (11)$$

donde

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{T}} &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_{\mathbf{r}_i}^2, \\ \hat{\mathcal{V}}_{ee} &= \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \\ \hat{\mathcal{V}}_{ext} &= -\sum_{i=1}^n \sum_{\mu=1}^m \frac{Z_\mu}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\mu|}.\end{aligned}$$

Por el postulado 4, la energía total es el valor esperado del hamiltoniano (11)

$$\begin{aligned}E &= \langle \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) | \hat{\mathcal{H}} | \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \rangle \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n \\ &\quad + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \int \frac{\psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n \\ &\quad - \sum_{i=1}^n \sum_{\mu=1}^m \int \frac{\psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) Z_\mu}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\mu|} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n \\ &= T[\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)] + V_{ee}[\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)] + V_{ext}[\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)] \\ &= E[\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)].\end{aligned}\quad (12)$$

Es claro que la energía total de los electrones es un funcional de  $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ . Los funcionales  $T[\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)]$  y  $V_{ee}[\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)]$  pueden considerarse como funcionales universales porque son iguales para cualquier sistema que tengamos. Únicamente difieren en el número de electrones.

En (12) el término  $V_{ext}[\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)]$  todavía lo podemos desarrollar

$$\begin{aligned} \langle \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) | \hat{V}_{ext} | \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \rangle = \\ - \sum_{i=1}^n \sum_{\mu=1}^m \int \frac{\psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) Z_\mu}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\mu|} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n = \\ - \sum_{i=1}^n \sum_{\mu=1}^m \int \frac{|\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 Z_\mu}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\mu|} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n, \end{aligned}$$

expandimos la suma sobre el índice  $i$  y nos queda:

$$\begin{aligned} \langle \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) | \hat{V}_{ext} | \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \rangle = \\ - \sum_{\mu=1}^m \left[ \int \frac{|\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 Z_\mu}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_\mu|} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n + \dots + \int \frac{|\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 Z_\mu}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{R}_\mu|} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n \right] = \\ - \sum_{\mu=1}^m \left[ \int \frac{Z_\mu}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_\mu|} d\mathbf{r}_1 \int |\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_n + \dots \right. \\ \left. + \int \frac{Z_\mu}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{R}_\mu|} d\mathbf{r}_n \int |\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{n-1} \right], \end{aligned}$$

la integral a la derecha de cada término es la densidad de cada partícula, escribimos entonces:

$$\begin{aligned} \langle \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) | \hat{V}_{ext} | \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \rangle = \\ - \sum_{\mu=1}^m \left[ \int \frac{Z_\mu}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_\mu|} \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{n} d\mathbf{r}_1 + \dots + \int \frac{Z_\mu}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{R}_\mu|} \frac{\rho(\mathbf{r}_n)}{n} d\mathbf{r}_n \right], \end{aligned}$$

si tomamos una variable muda  $\mathbf{r}$ , por tanto

$$\begin{aligned} \langle \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) | \hat{V}_{ext} | \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \rangle &= - \sum_{\mu=1}^m \int \frac{Z_\mu}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu|} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (13)$$

Queda demostrado que el funcional  $V_{ext}[\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)]$  que representa la energía potencial electrón-núcleo es un funcional solamente de la densidad. Si pudiéramos encontrar una expresión para los funcionales  $T[\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)]$  y  $V_{ee}[\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)]$  en términos de  $\rho(\mathbf{r})$ , entonces podríamos afirmar que la energía es un funcional de la densidad. Hohenberg y Kohn demostraron en sus dos teoremas que, en efecto, la energía total es funcional único de la densidad y conociendo

la densidad se pueden encontrar todas las demás cantidades medibles.

### 1.11.3.1. Primer teorema

**Teorema 1.** *La energía potencial  $\hat{V}_{ext}$  está determinada únicamente, excepto por una constante, por la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  en el estado base.*

*Demostración.* La prueba se hace por reducción al absurdo. Supongamos que existen dos energías potenciales para el mismo sistema  $\hat{V}_{ext}$  y  $\hat{V}'_{ext}$  y que difieren por más de una constante aditiva y con sus respectivos hamiltonianos  $\hat{H}$  y  $\hat{H}'$ . Además,  $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$  y  $\psi'(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$  corresponden a la misma densidad en el estado base  $\rho(\mathbf{r})$ .

Como  $\psi'(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$  no es la función de onda en el estado base de  $\hat{H}$ , por el teorema variacional se cumple:

$$E = \langle \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) | \hat{H} | \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \rangle < \langle \psi'(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) | \hat{H} | \psi'(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \rangle$$

Escribimos este último término de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \langle \psi'(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) | \hat{H} | \psi'(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \rangle &= \langle \psi'(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) | \hat{H}' | \psi'(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \rangle + \\ &\quad \langle \psi'(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) | \hat{H} - \hat{H}' | \psi'(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \rangle, \end{aligned}$$

sustituimos en la primera desigualdad y al reducir se obtiene

$$\begin{aligned} E &< E' + \langle \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) | \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} | \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \rangle, \\ E &< E' + \int (V_{ext} - V'_{ext}) \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}. \end{aligned}$$

Análogamente, podemos encontrar que

$$E' < E + \int (V'_{ext} - V_{ext}) \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}.$$

sumando estas dos últimas desigualdades

$$E + E' < E + E'.$$

□

Esta desigualdad es una contradicción, de la cual se concluye que no puede existir dos diferentes energías potenciales que generen la misma densidad en el estado fundamental. Por tanto el primer teorema nos afirma que la densidad electrónica en el estado base  $\rho(\mathbf{r})$  determina a  $\hat{V}_{ext}$ . Además sabemos por la expresión (10) que la densidad define al número de electrones. Por lo tanto  $\rho(\mathbf{r})$  fija al hamiltoniano  $\hat{\mathcal{H}}$  y a su correspondiente función de onda  $\psi(\mathbf{r})$  y por lo tanto todas las propiedades físicas de los  $n$  electrones.

Esquemáticamente:

$$\rho(\mathbf{r}) \Rightarrow \hat{V}_{ext} \Rightarrow \hat{\mathcal{H}} \Rightarrow \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \Rightarrow E.$$

Por lo tanto, por el primer teorema, la energía  $E$  en el estado fundamental es un único funcional de  $\rho(\mathbf{r})$ , y la podemos escribir como:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (14)$$

Si ahora definimos un nuevo funcional  $F[\rho(\mathbf{r})]$ :

$$F[\rho(\mathbf{r})] \equiv T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})],$$

$F[\rho(\mathbf{r})]$  lo consideramos un funcional universal porque no contiene ninguna variable nuclear y por lo tanto únicamente posee información sobre los electrones del sistema. Desafortunadamente no se conoce su forma explícita.

Entonces, finalmente reescribiendo la energía total, nos queda como:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

### 1.11.3.2. Segundo teorema

**Teorema 2.** *Para cualquier otra densidad fuera del estado base  $\rho'(\mathbf{r})$ , que cumpla  $\rho'(\mathbf{r}) > 0$  y  $\int \rho'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n$  se cumple la siguiente desigualdad*

$$E[\rho(\mathbf{r})] < E'[\rho'(\mathbf{r})].$$

*Demostración.* Por el primer teorema la densidad en el estado base  $\rho(\mathbf{r})$  determina  $\hat{V}_{ext}$  y así  $\hat{\mathcal{H}}$

entonces la funcional de energía es

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \hat{\mathcal{H}} \psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n.$$

Y para  $\rho'(\mathbf{r})$  fuera del estado base y con función de onda asociada  $\psi'(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ , su funcional de energía es:

$$E'[\rho'(\mathbf{r})] = \int \psi'(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \hat{\mathcal{H}} \psi'^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n.$$

pero por el teorema variacional:

$$E[\rho(\mathbf{r})] < E'[\rho'(\mathbf{r})].$$

□

El segundo teorema nos dice que la energía exacta del estado base es el mínimo global de  $E[\rho(\mathbf{r})]$ , y la densidad  $\rho(\mathbf{r})$  que minimiza esta funcional es la del estado fundamental.

#### 1.11.4. Método de Kohn-Sham

El propio Walter Kohn junto a Lu Jeu Sham introdujeron un modelo para calcular la energía completa del sistema. El método consiste en transformar el problema original de electrones que interactúan en un problema de electrones independientes; en este sistema, llamado de referencia o ficticio, la energía cinética y la densidad electrónica son conocidas exactamente y nos será útil para resolver el problema real.

El hamiltoniano de electrones independientes es:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_s &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\mu=1}^m \frac{Z_\mu}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\mu|}, \\ &= \hat{\mathcal{T}} + \hat{\mathcal{V}}_{ext}. \end{aligned}$$

El subíndice  $s$  hará referencia al sistema de referencia o sistema ficticio. Esto significa, que, por ejemplo,  $\hat{\mathcal{H}}_s$  y  $\psi_s$  son el hamiltoniano y la función de onda del llamado sistema ficticio. Las



soluciones se obtienen al resolver:

$$\begin{aligned} \left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V_{ext} \right] \psi_{s_i}(\mathbf{r}_i) &= \varepsilon_i \psi_{s_i}(\mathbf{r}_i), \\ \psi_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) &= \psi_{s_1}(\mathbf{r}_1) \dots \psi_{s_n}(\mathbf{r}_n), \end{aligned}$$

si calculamos la densidad electronica de este sistema, obtenemos:

$$\begin{aligned} \rho_s(\mathbf{r}) &= \langle \psi_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) | \sum_{i=1}^n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \psi_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \rangle \\ &= \sum_{i=1}^n \int |\psi_{s_1}(\mathbf{r}_1)|^2 \dots |\psi_{s_n}(\mathbf{r}_n)|^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n \\ &= \int |\psi_{s_1}(\mathbf{r}_1)|^2 \dots |\psi_{s_n}(\mathbf{r}_n)|^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n + \dots \\ &\quad + \int |\psi_{s_1}(\mathbf{r}_1)|^2 \dots |\psi_{s_n}(\mathbf{r}_n)|^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n \\ &= \sum_{i=1}^n |\psi_{s_i}(\mathbf{r})|^2, \end{aligned}$$

si integramos la densidad del sistema ficticio sobre todo el espacio:

$$\int \rho_s(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n,$$

nos damos cuenta que la densidad del sistema ficticio reproduce la verdadera densidad del problema de electrones que sí interactúan. Por lo tanto  $\rho_s(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$ .

Debemos notar que  $\hat{T}$  y  $\hat{V}_{ext}$  tanto en el sistema real como en el sistema ficticio son los mismos: no cambian. Lo que sí cambia es su valor esperado. No es lo mismo escribir la función de onda completa  $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$  que la función de onda escrita como producto de orbitales  $\psi_{s_1}(\mathbf{r}_1) \dots \psi_{s_n}(\mathbf{r}_n)$ . Dicho lo anterior, calculamos el valor esperado del operador de energía cinética del sistema ficticio:

$$\begin{aligned}
T_s[\psi_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)] &= \langle \psi_{s_1}(\mathbf{r}_1) \dots \psi_{s_n}(\mathbf{r}_n) | -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 | \psi_{s_1}(\mathbf{r}_1) \dots \psi_{s_n}(\mathbf{r}_n) \rangle, \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \psi_{s_1}^*(\mathbf{r}_1) \dots \psi_{s_n}^*(\mathbf{r}_n) \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \psi_{s_1}(\mathbf{r}_1) \dots \psi_{s_n}(\mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n, \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \psi_{s_i}^*(\mathbf{r}_i) \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \psi_{s_i}(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i, \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \psi_{s_i}(\mathbf{r}_i) | \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 | \psi_{s_i}(\mathbf{r}_i) \rangle,
\end{aligned}$$

y el funcional de energía

$$\begin{aligned}
E_s[\psi_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)] &= \langle \psi_{s_1}(\mathbf{r}_1) \dots \psi_{s_n}(\mathbf{r}_n) | \hat{\mathcal{H}}_s | \psi_{s_1}(\mathbf{r}_1) \dots \psi_{s_n}(\mathbf{r}_n) \rangle \\
&= \langle \psi_{s_1}(\mathbf{r}_1) \dots \psi_{s_n}(\mathbf{r}_n) | -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 | \psi_{s_1}(\mathbf{r}_1) \dots \psi_{s_n}(\mathbf{r}_n) \rangle \\
&\quad + \langle \psi_{s_1}(\mathbf{r}_1) \dots \psi_{s_n}(\mathbf{r}_n) | -\sum_{i=1}^n \sum_{\mu=1}^m \frac{Z_\mu}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\mu|} | \psi_{s_1}(\mathbf{r}_1) \dots \psi_{s_n}(\mathbf{r}_n) \rangle
\end{aligned}$$

Los teoremas de Hohenberg y Kohn también se aplican a este sistema. Entonces, por el primer teorema, la densidad en el estado base del sistema ficticio  $\rho_s(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$  determina a  $\hat{V}_{ext}$ . Por lo que es posible escribir:

$$E_s[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})],$$

mientras que el funcional en el sistema real es:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})].$$

Si definimos:

$$\begin{aligned}
E_x[\rho(\mathbf{r})] &= T[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})] \\
E_c[\rho(\mathbf{r})] &= V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}',
\end{aligned} \tag{15}$$

podemos escribir el funcional de energía de intercambio y correlación de la siguiente manera

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = E_x[\rho(\mathbf{r})] + E_c[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'.$$

$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  lo podemos entender como el término que corrige el error que cometimos al usar la energía cinética del sistema ficticio en lugar del sistema real e incluye los efectos cuánticos de interacción entre electrones. Por lo tanto nuestro funcional de energía se reescribe de la siguiente manera:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (16)$$

Por el segundo teorema la energía en el estado fundamental se obtiene minimizando el funcional  $E[\rho(\mathbf{r})]$  respecto la densidad y con la restricción  $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n$ . Una vez realizada la minimización obtenemos las ecuaciones de Kohn-Sham

$$\begin{aligned} \left[ -\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) &= \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \\ \hat{\mathcal{H}}^{KS} \psi_i(\mathbf{r}) &= \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (17)$$

$\hat{\mathcal{H}}^{KS}$  es el hamiltoniano de Kohn-Sham y  $\psi_i$  son las soluciones a las ecuaciones de Kohn-Sham, también llamados orbitales de Kohn-Sham.

$V_{xc}$  se obtiene como la derivada funcional de  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}.$$

$V_H$  es el potencial de Hartree y está dado por:

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'.$$

Debemos notar que las funciones de onda  $\psi_i$  y las energías  $\varepsilon_i$  en (17) no tienen algún significado físico. Son las funciones de onda y energías de un electrón del sistema ficticio con una densidad que es la misma del problema real. Por lo tanto los orbitales de Kohn-Sham no corresponden a los orbitales del sistema verdadero. Lo que si tiene significado real es la densidad:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\mathbf{r})|^2.$$

Las ecuaciones de Kohn-Sham deben resolverse mediante un cálculo autoconsistente porque la densidad electrónica depende de las funciones de onda que a la vez depende de los potenciales en el hamiltoniano  $\hat{\mathcal{H}}^{KS}$ . Inicialmente se propone una densidad  $\rho(\mathbf{r})$  con la que se obtiene  $\hat{\mathcal{H}}^{KS}$  (primer teorema) y se resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham (17). Una vez hecho, se obtiene  $\rho'(\mathbf{r})$  se repite el proceso hasta que dos densidades entre dos pasos consecutivos no difieran por más de una cierta convergencia que hayamos definido  $|\rho(\mathbf{r}) - \rho'(\mathbf{r})| < \delta$ .

El funcional  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  es quien contiene todas las diferencias entre el sistema real y el ficticio. Es el único funcional en (16) que no se le conoce una expresión explícita. Si lo pudiéramos conocer entonces su derivada, que es  $V_{xc}(\mathbf{r})$ , también sería conocida y por lo tanto DFT nos daría la solución exacta del sistema que estamos estudiando. Por tanto todo cálculo realizado en DFT dependerá fuertemente en la aproximación que hagamos de  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ . Muchos autores han realizado distintas aproximaciones para tratar de expresar este término. Algunas de las aproximaciones más relevantes utilizadas para calcular el funcional de intercambio y correlación son:

#### 1.11.4.1. Aproximación de la densidad local (LDA)

La energía de correlación e intercambio se puede tomar en forma aproximada como:

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

donde  $\varepsilon_{xc}(\mathbf{r})$  representa la energía por electrón.

En esta aproximación la energía de intercambio y correlación  $E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$  se aproxima por la energía de un gas de electrones homogéneo con una densidad  $\rho(\mathbf{r})$  igual a la densidad del problema real. La aproximación LDA es exacta para un metal perfecto (ya que un metal tiene una densidad electrónica constante). Esta aproximación resultó sorprendentemente exacta además de ser fácilmente implementada en una computadora.

#### 1.11.4.2. Aproximación de la densidad local de espín (LSDA)

LSDA es una aproximación más general que LDA. Toma en cuenta las dos posibles orientaciones de espín en los electrones. En muchos sistemas la densidad de electrones  $\alpha$  (electrones con espín hacia arriba) no es la misma que la densidad de electrones  $\beta$  (electrones con espín hacia abajo). Entonces la densidad es ahora una suma de dos contribuciones:  $\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\alpha}(\mathbf{r}) + \rho_{\beta}(\mathbf{r})$  y la energía

de intercambio y correlación ahora depende de  $\rho_\alpha(\mathbf{r})$  y  $\rho_\beta(\mathbf{r})$ :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})] = \int (\rho_\alpha(\mathbf{r}) + \rho_\beta(\mathbf{r})) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r}.$$

#### 1.11.4.3. Aproximación de gradiente generalizado (GGA)

GGA es esencialmente un refinamiento de LDA, mejora considerablemente los resultados que se obtienen que si se hicieran por LDA. En esta aproximación permitimos que la energía de intercambio y correlación no solamente dependa de la densidad, sino también del gradiente de la densidad:  $E_{xc} = E_{xc}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|]$ . Como sabemos un sistema físico esta lejos de ser homogéneo, introducir el gradiente al funcional corrige algunos errores de homogeneidad. El funcional de energía de intercambio y correlación se expresa en la forma:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta, |\nabla\rho_\alpha|, |\nabla\rho_\beta|] = \int (\rho_\alpha + \rho_\beta) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha, \rho_\beta, |\nabla\rho_\alpha|, |\nabla\rho_\beta|) d\mathbf{r}.$$

#### 1.11.4.4. LDA+U y GGA+U

Es bien conocido que en compuestos de tierras raras, metales de transición, lantánidos y actínidos los electrones de los orbitales  $d$  o  $f$  usualmente se encuentran fuertemente correlacionados, estos electrones no son descritos correctamente por LDA o GGA. Estas interacciones de Coulomb, particularmente fuertes, pueden ser corregidas incluyendo un potencial para tratar directamente la repulsión entre electrones  $d$  o  $f$  (aunque puede generalizarse para cualquier orbital). Conocida como la aproximación de densidad local más la expresión de Hubbard [19] LDA+U (igualmente para la aproximación de gradiente generalizado GGA+U) trata de corregir las interacciones entre los electrones en los mencionados orbitales añadiendo dos parámetros:  $U$  (interacción de Coulomb) y  $J$  (interacción de intercambio). Estos parámetros  $U$  y  $J$  pueden ser obtenidos mediante cálculos ab initio o por métodos semiempíricos.

#### 1.11.4.5. Meta-GGA

Meta-GGA es una extensión de GGA, donde intenta mejorar la precisión incluyendo el laplaciano de la densidad  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ . Aunque en la práctica se incluye la densidad de energía cinética porque numéricamente es más estable:

$$\tau_s(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n |\nabla_{\mathbf{r}_i} \psi_{s_i}(\mathbf{r}_i)|^2,$$

y por tanto el funcional de energía (sin polarización de espín) tiene la forma

$$E_{xc}^{MGGA}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|, \tau_s(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|, \tau_s(\mathbf{r})) d\mathbf{r}.$$

Es altamente probable que una implementación de este funcional sea demasiado costosa computacionalmente.

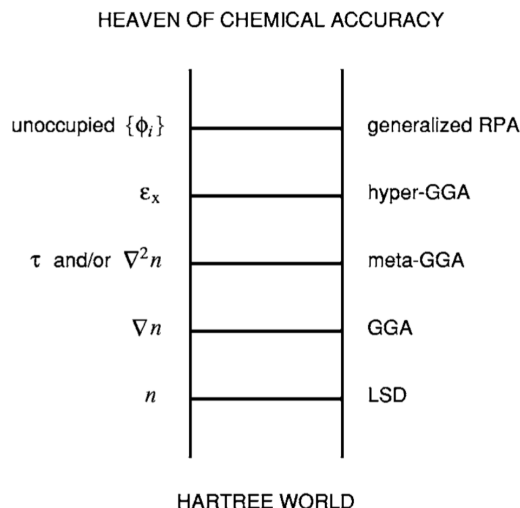


Figura 4: Nivel de precisión en un cálculo DFT al aproximar a  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ .

John Perdew en el año 2000 clasificó los funcionales de energía de intercambio y correlación en la llamada escalera de Jacob [20] (Figura 4). Al día de hoy, en la literatura, aún continúan apareciendo escalones más altos en la escalera.

### 1.12. DFT en Quantum ESPRESSO

DFT ha demostrado su éxito en cálculos de estructura electrónica, proporcionando predicciones muy útiles para átomos y moléculas. Por este motivo, se ha vuelto muy importante desarrollar nuevos métodos computacionales que puedan tratar, cada vez con mayor precisión, la interacción de electrones en la materia. En la actualidad existen varios programas que realizan cálculos DFT, entre ellos se encuentra el software Quantum ESPRESSO [21]. Es una distribución de paquetes (escritos principalmente en fortran) y usa el método de ondas planas y pseudopotenciales para llevar a cabo los cálculos. Nosotros utilizaremos este programa.

### 1.12.1. Conceptos básicos de cristalografía

La estructura cristalina es un concepto teórico que permite comprender como se encuentran ordenados átomos, moléculas o iones en algún material. Un mineral es un ejemplo de estructura cristalina. Es construido por la repetición en las tres dimensiones de una estructura básica llamada celda unitaria. Dicha disposición consiste en:

- Una red de Bravais, que es la forma de la celda y como se repite en el espacio. Está especificada por los vectores:

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3,$$

donde  $n_1, n_2, n_3$  son enteros y  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  son los vectores de la celda unitaria de volumen  $\Omega = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ .

- Una base atómica, que significa cuántos átomos hay en la celda unitaria y como se organizan.

En términos de los vectores de la celda unitaria  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  y  $\mathbf{a}_3$  se definen los vectores  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$  y  $\mathbf{b}_3$  en el espacio recíproco:

$$\begin{aligned}\mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\Omega}, \\ \mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\Omega}, \\ \mathbf{b}_3 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\Omega}.\end{aligned}$$

Una celda unitaria puede definirse en el espacio recíproco, también llamada primera zona de Brillouin (abreviada BZ).

Bloch demostró que las soluciones a la ecuación de Schrödinger de una celda unitaria repetida periódicamente en el espacio con potencial periódico  $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R})$  son de la forma:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (18)$$

El teorema de Bloch afirma que la función de onda para un potencial periódico, es una onda plana multiplicada por una función periódica  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , con igual periodo que posee la red:  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ .

### 1.12.2. Ondas planas

Las ecuaciones de Kohn-Sham:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}),$$

necesariamente requieren una solución autoconsistente para la densidad de carga. Es por ello que debemos expandir la función de onda en algún conjunto base. Debido a la naturaleza periódica del problema, podemos utilizar el teorema de Bloch y así expandir a la función  $u_k(\mathbf{r})$  en la expresión (18) en una base de ondas planas de la siguiente forma:

$$u_k(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}},$$

donde la suma se realiza sobre todos los vectores de la red recíproca  $\mathbf{G}$ . Estos vectores de la red recíproca son de la forma  $\mathbf{G} = n_1\mathbf{b}_1 + n_2\mathbf{b}_2 + n_3\mathbf{b}_3$  y cumplen  $\mathbf{G}\cdot\mathbf{a}_i = 2\pi n_i$ .

Si sustituimos la expresión anterior en (18), obtenemos:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}.$$

Las ondas planas que aparecen en esta expansión pueden ser representadas como una malla en el espacio recíproco. Solamente para sistemas periódicos esta malla es discreta. Se define la energía cinética de las ondas planas con la siguiente expresión:

$$E = \frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2.$$

Para expandir la función de onda se requiere un número infinito de ondas planas. Esto sería un problema si quisiéramos resolver el problema en una computadora; aunque si recordamos algunas otras series, por ejemplo, la serie de Taylor, al intentar calcular  $\sin x$ , los primeros términos nos dan una muy buena aproximación a la función, y solamente podemos agregar términos de orden más alto para mejorar la precisión. Igualmente a la serie de Taylor, la suma infinita de ondas planas la podemos truncar si se elige una llamada energía de corte, denotada  $E_{cut}$ , y que cumpla:

$$\frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 < E_{cut},$$

la serie infinita queda truncada introduciendo la referida energía de corte y se obtiene una suma



finita, que en principio debería aportar los términos que son de mayor peso en la descripción de la función. Para evitar añadir un error significativo en la energía total, es sumamente necesario realizar pruebas de convergencia para cerciorarnos que tenemos las suficientes ondas planas y por tanto que la energía total converge respecto a una cierta  $E_{cut}$ . Este parámetro siempre debe definirse cuando se hace un cálculo DFT.

### 1.12.3. Pseudopotenciales

Encontrar la función de onda de todos los electrones sigue siendo difícil, aún con todas las aproximaciones anteriores. Para simplificar un poco el problema, podríamos despreocuparnos de algunos factores menores en nuestro problema siempre y cuando no afecten significativamente la solución. Por ello, para reducir los cálculos DFT, se introducen los pseudopotenciales.

Los electrones que orbitan en el átomo los podemos diferenciar en dos tipos: electrones internos y electrones de valencia. Los electrones internos se encuentran en las capas más profundas del átomo y están fuertemente unidos al núcleo atómico. A diferencia de los electrones de valencia, los electrones internos casi no participan en las reacciones químicas, por lo que se consideran químicamente inertes. Por lo tanto, si el estado de un electrón interno no cambia en la reacción química, podríamos aproximar el potencial eléctrico de todos los electrones por el potencial debido solamente a los electrones de valencia. El potencial resultante es llamado pseudopotencial (PP) y las funciones de onda utilizando un pseudopotencial se llaman pseudo funciones de onda. Para el átomo de Cu, con 29 electrones, un cálculo quedará reducido a uno en el que tome en cuenta a 11 electrones solamente.

Generalmente hay dos tipos de pseudopotenciales: pseudopotenciales que conservan la norma (norm-conserving pseudopotentials) y pseudopotenciales ultra suaves (ultrasoft pseudopotentials).

Los pseudopotenciales deben cumplir:

- Reproducir los valores propios de la función de onda de todos los electrones.
- La función de onda de todos los electrones y la pseudo función de onda deben ser iguales para  $r > r_c$  (ver Figura 5).
- La densidad de carga de la función de todos los electrones y la densidad de carga de la pseudo función deben coincidir para todo  $r$  con  $r < r_c$ . Cuando el pseudopotencial cumple esta condición se dice que conserva la norma.

- Las derivadas logarítmicas y primeras derivadas de ambas funciones de onda concuerdan para  $r < r_c$ .

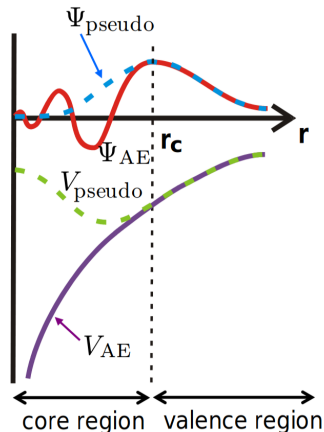


Figura 5: Ilustración del concepto de pseudopotencial.

La diferencia entre los pseudopotenciales que conservan la norma y los ultra suaves es que estos últimos buscan eliminar la condición de conservación de la norma. Al no conservar la norma permiten utilizar energías de corte menores que los pseudopotenciales que sí la conservan. El pseudopotencial contiene información necesaria para simular un sistema, por lo tanto debemos seleccionar un pseudopotencial apropiado para cada átomo. En las librerías de Quantum ESPRESSO podemos encontrar varios tipos de pseudopotenciales: para X átomo, si conservan la norma o si son ultra suaves. En el pseudopotencial está incluida la aproximación a  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  (LDA, GGA...). La Tabla 1 muestra algunas parametrizaciones en los pseudopotenciales, propuestas por distintos autores, para aproximar al funcional de intercambio y correlación.

Aproximación	Parametrizaciones
LDA	VWN, PW92 , <i>etc</i>
GGA	PBE, rPBE, BLYP, <i>etc</i>
Meta-GGA	BB95, mPWB95, TPSS, VSXC, <i>etc</i>

Tabla 1: Algunas aproximaciones al funcional de energía de intercambio y correlación.

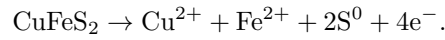
#### 1.12.4. Puntos k

La energía total del sistema es la más importante cantidad obtenida en un cálculo DFT, y se obtiene numéricamente integrando el hamiltoniano sobre la zona de Brillouin. Los puntos k

son una forma genérica de discretizar tal integral. El grado de precisión del resultado depende fuertemente de esos puntos y del método usado para generar una malla de puntos  $k$ , la cual será utilizada en la integración. El método más utilizado para elegir los puntos  $k$  es el dado por Monkhorst-Pack [3]. Si  $M$  puntos  $k$  se usan en cada dirección, es usual denominar los cálculos usando  $M \times M \times M$  puntos  $k$ . Necesitaremos estar seguros de tener suficientes puntos  $k$  para tener una convergencia en la energía.

### 1.13. Ecuación de Butler-Volmer

En la lixiviación de la calcopirita el agente lixivante provoca la disolución del cobre; es decir, las moléculas del mineral se disocian en componentes cargados positivamente y negativamente. Al colocar un par de electrodos en esta disolución y al conectarlos a una fuente de corriente continua, los iones positivos en la disolución se mueven hacia el electrodo negativo y los iones negativos hacia el positivo. En la región donde interacciona el electrodo y la disolución, existe una transferencia de electrones; por lo que las reacciones que ahí ocurren pueden ser de oxidación o de reducción. En nuestro caso, el comportamiento de la reacción en la lixiviación de micro partículas de calcopirita es únicamente oxidativo y se rige de acuerdo a:



Recordemos que esta reacción es válida para potenciales dentro del rango activo (sección 1.1); para potenciales más altos que este rango, la calcopirita experimenta efectos de pasivación.

La ecuación de Butler-Volmer (19) describe la transferencia de electrones entre el electrodo y una muestra en la disolución. Es una de las relaciones más fundamental en electroquímica para describir la velocidad de una reacción (de oxidación o de reducción) en términos de una corriente eléctrica:

$$\begin{aligned} j &= j_0 \left\{ -\exp \left[ \frac{\alpha_a z F}{RT} (\Phi - \Phi_{eq}) \right] + \exp \left[ -\frac{\alpha_c z F}{RT} (\Phi - \Phi_{eq}) \right] \right\}, \\ j &= j_0 \left\{ -\exp \left[ \frac{\alpha_a z F}{RT} \eta \right] + \exp \left[ -\frac{\alpha_c z F}{RT} \eta \right] \right\} \end{aligned} \quad (19)$$

- $j$ : densidad de corriente del electrodo,  $\text{A}/\text{m}^2$
- $j_0$ : densidad de corriente de intercambio,  $\text{A}/\text{m}^2$
- $z$ : número de electrones que participan en el proceso
- $F$ : constante de Faraday

- R: constante universal de los gases
- T: temperatura absoluta, K
- $\eta$ : sobrepotencial (definido como  $\eta = \Phi - \Phi_{eq}$ )
- $\Phi$ : potencial aplicado, V
- $\Phi_{eq}$ : potencial de equilibrio, V
- $\alpha_a + \alpha_c = 1$

La corriente total que atraviesa el electrodo es la suma algebraica de dos corrientes, una de oxidación y otra de reducción . En (19) se distingue claramente que la ecuación está compuesta por dos exponenciales que representan la densidad de corriente de oxidación y de reducción respectivamente.

Es posible aproximar la ecuación de Butler-Volmer en función del valor del sobrepotencial  $\eta = \Phi - \Phi_{eq}$ . Cuando  $(\Phi - \Phi_{eq}) \gg 0$ , la primer exponencial es mucho mayor que la segunda, lo que hace posible despreciar esta última; y similarmente, cuando  $(\Phi - \Phi_{eq}) \ll 0$  la primer exponencial desaparece y se mantiene la segunda.

Como ya vimos nuestra reacción es únicamente oxidativa, es decir  $(\Phi - \Phi_{eq}) \gg 0$ , por lo tanto la ecuación de Butler-Volmer (20) se reduce a:

$$j = j_0 \left\{ -\exp \left[ \frac{\alpha_a z F}{RT} \eta \right] \right\}. \quad (20)$$

De acuerdo a los parámetros del experimento:  $\alpha_a = 0,5$  y  $z = 1$ , por lo tanto al sustituir en 20:

$$\begin{aligned} j &= j_0 \left\{ -\exp \left[ \frac{\alpha_a z F}{RT} \eta \right] \right\} = j_0 \left\{ -\exp \left[ \frac{0,5}{RT} (F\Phi - F\Phi_{eq}) \right] \right\} \\ &= j_0 \left\{ -\exp \left[ \frac{0,5}{RT} (E_F^M - E_F^S) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (21)$$

Donde:

$$E_F^M = F E_F^{\Phi=0} + F\Phi$$

$$E_F^S = F\Phi_S.$$

$E_F^M$  significa la energía que tiene un electrón dentro del mineral en el momento de la reacción, es decir, es la contribución de su energía de Fermi más la energía que se aplica a la solución en forma de potencial eléctrico.  $E_F^S$  es la energía de Fermi de la solución y es el producto del potencial de la solución por la constante de Faraday. Cada solución tiene un potencial medible  $\Phi_S$ , y se lleva a cabo a temperatura T. Recordemos que el valor de la energía de Fermi de todos los compuestos de calcopirita se encontrarán mediante cálculos teóricos, así en 21 todas las variables

en la ecuación serían conocidas y por lo tanto podremos calcular la velocidad de disolución (tanto de calcopirita pura y con impurezas) en función de una corriente eléctrica detectada en el electrodo.

## 2. Métodos

En todo este capítulo se describen los procedimientos usados para resolver el problema planteado mediante el programa Quantum ESPRESSO. Primeramente un sistema de calcopirita pura es construido. La estructura consta de una celda tetragonal con un átomo de cobre en el origen, en él se sustituirán las impurezas. Debido a la presencia de hierro los cálculos incluirán tres ordenamientos de espín. A partir de estos tres ordenamientos magnéticos; añadimos las tres impurezas obteniendo:  $\text{Cu}_y\text{X}_{(1-y)}\text{FeS}_2$  para  $y = 0.5, 0$  y  $\text{X} = \text{As}, \text{Pb}, \text{Zn}$ . Una vez construidos todos los sistemas; realizamos pruebas de convergencia para poder optimizar los cálculos y los recursos computacionales. Estas pruebas se realizan a fin de encontrar el mejor valor para la energía de corte y los puntos  $k$ .

### 2.1. Defectos en la estructura cristalina

En teoría, un mineral tiene una composición química definida y fija. Plantear a un mineral con una estructura cristalina es una idealización que no siempre se cumple en el mundo real. Los minerales reales no son 100% puros sino que poseen impurezas, algunas de las cuales las podemos clasificar como:

- Átomos sustitucionales. Es cualquier elemento químico (átomo) que no pertenece a la composición química del mineral. Cuando uno de estos átomos sustituye a un átomo que si pertenece a la estructura cristalina, recibe el nombre de átomo sustitucional.
- Átomos intersticiales. Son elementos que ocupan lugares que habitualmente se encuentran desocupados dentro de la red cristalina.

### 2.2. Calcopirita pura

La calcopirita está clasificada dentro de los sulfuros y puede ser representada en un sistema tetragonal con parámetros de red  $a = b = 3,70538 \text{ \AA}$  y  $c = 5,21341 \text{ \AA}$ . La estructura considerada contiene un cobre en el origen, un hierro y dos azufres como se muestra en la Figura 6.

Debido a la presencia de hierro (Fe) en la estructura de la calcopirita, es posible que el magnetismo sea una cantidad relevante en los cálculos. Por esta razón construimos tres sistemas diferentes del mineral. Considerando tres diferentes ordenamientos de espín en los electrones del átomo de hierro; un sistema será antiferromagnético (AF), otro ferromagnético (FM) y otro más paramagnético (PM). La dirección del espín la tomamos a lo largo de  $c$ . En función de los

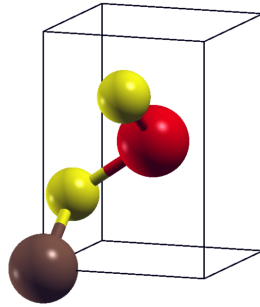


Figura 6: Calcopirita  $\text{CuFeS}_2$ , las esferas en color café representan al cobre, en rojo al hierro y en amarillo al azufre.

resultados, podremos comparar la energía total de los sistemas y determinar cuál puede ser la configuración más estable. La Figura 7(a) muestra a la calcopirita antiferromagnética y la Figura 7(b) a la calcopirita ferromagnética.

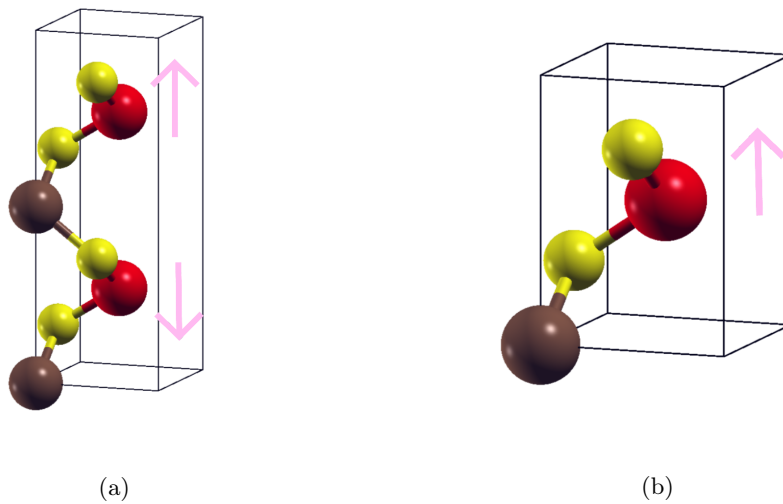


Figura 7: En (a) tenemos a  $\text{CuFeS}_2$  en un ordenamiento antiferromagnético y en (b) a  $\text{CuFeS}_2$  siendo ferromagnética. Las flechas en violeta representan los momentos magnéticos en los átomos de hierro. En (a) duplicamos la celda unitaria para anular el momento magnético neto.

Para diseñar el sistema antiferromagnético es necesario duplicar la celda original de la calcopirita, en el eje  $c$ ; a fin de incluir dos átomos de hierro y así distribuir los dos momentos magnéticos

antiparalelos. Entonces, la nueva estructura de calcopirita antiferromagnética contiene ocho átomos; dos cobres, dos hierros y cuatro azufres (Figura 7a). Para la configuración ferromagnética y paramagnética no fue necesario hacer ningún cambio a la celda unitaria de cuatro átomos.

### 2.3. Impurezas en la calcopirita

La siguiente fórmula química expresa el porcentaje de concentración de la impureza X en la calcopirita:  $\text{Cu}_y\text{X}_{(1-y)}\text{FeS}_2$ . Si  $y = 0.5$  significa 50% de X en la calcopirita, mientras que  $y = 0$  significa una cantidad de 100% de X dentro de la estructura.

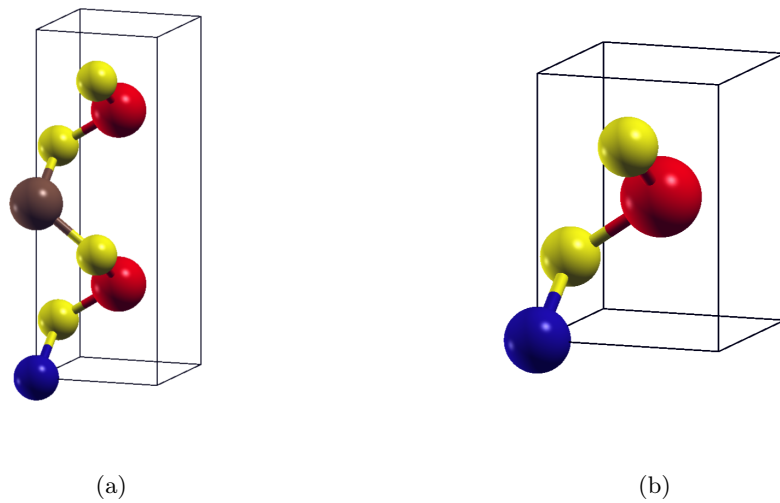


Figura 8: Estructuras de la calcopirita al añadir arsénico como una impureza sustitucional. En (a)  $y = 0.5$ , la estructura obtenida es  $\text{Cu}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{FeS}_2$  y en (b)  $y = 0$ , se obtiene  $\text{Cu}_0\text{As}_1\text{FeS}_2$ . Es decir, un porcentaje de 50 y 100% de arsénico en la calcopirita respectivamente. La esfera azul representa al arsénico.

Para  $y = 0.5$ , las estructuras que se obtuvieron fueron:  $\text{Cu}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{FeS}_2$ ,  $\text{Cu}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeS}_2$  y  $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{FeS}_2$ . Debemos notar que es necesario duplicar la celda unitaria de la calcopirita pura (en el eje  $c$ ), para sustituir la impureza deseada, y así, un átomo de cobre permanecerá en su posición original. En la Figura 8 se muestra un ejemplo de calcopirita con una concentración de  $y = 0.5$  y  $y = 0$  de arsénico.

Para  $y = 0$ , los compuestos obtenidos fueron:  $\text{Cu}_0\text{As}_1\text{FeS}_2$  (arsenopirita),  $\text{Cu}_0\text{Pb}_1\text{FeS}_2$  (sin nombre) y  $\text{Cu}_0\text{Zn}_1\text{FeS}_2$  (marmatita, una variedad de esfalerita). Estos tres nuevos sistemas contruidos, son, en esencia, la sustitución de un átomo de impureza por el átomo de cobre en la



calcopirita pura (Figura 6).

En total tenemos 21 celdas de calcopirita: nueve celdas tienen una concentración de  $y = 0.5$  de As, Pb y Zn en cada uno de los estados AF, FM y PM; otras nueve celdas tienen concentraciones de  $y = 0$  para los mismos elementos y tres más de la calcopirita pura donde solo se toma en cuenta el magnetismo.

## 2.4. Energía de corte y malla de puntos k

Para utilizar eficientemente los recursos computacionales es necesario realizar algunas pruebas de convergencia, con el fin de hallar los mejores parámetros iniciales. Uno de estos valores es la energía de corte de las ondas planas; la precisión y confiabilidad de los resultados depende mucho del valor que se tome. Para nuestra calcopirita pura, hicimos pruebas de convergencia en la energía total del sistema con respecto a la energía de corte ( $E_{cut}$ ). Incrementamos en intervalos de 10 Ry a  $E_{cut}$ , iniciando en 40 Ry y finalizando en 90 Ry (1 Ry = 13,60569172 eV). Luego verificamos cuál es el mejor valor que debemos usar. La Figura 9 muestra los resultados de convergencia del parámetro  $E_{cut}$ .

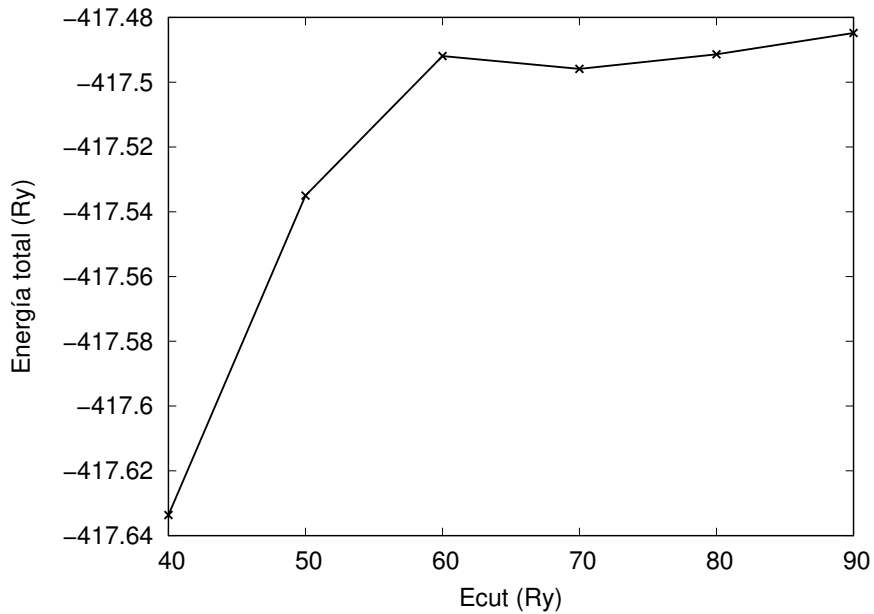


Figura 9: Convergencia respecto a  $E_{cut}$  para  $\text{CuFeS}_2$ .

La Figura 9 nos indica que la energía mínima que se debe usar para expandir correctamente las funciones de onda es de 80 Ry. Con este valor todos nuestros sistemas de calcopirita simulados,

incluyendo los estados AF, FM y PM en las concentraciones de  $y = 0.5$  y  $y = 0$  se fijaron igualmente con una energía de corte de 80 Ry.

Otro parámetro que se tiene que calcular son los puntos k. El resultado depende tanto del número de puntos k tomados, como la malla usada para discretizar la integral en la zona de Brillouin. Similar al cálculo de la energía de corte, realizamos pruebas de convergencia en la energía total del sistema pero ahora respecto al número de puntos k en cada dirección. La malla de puntos k se generó siguiendo el método de Monkhorst-Pack [3]. En la Figura 10 se muestra la curva de convergencia, el número de puntos k es el mismo en cada dirección.

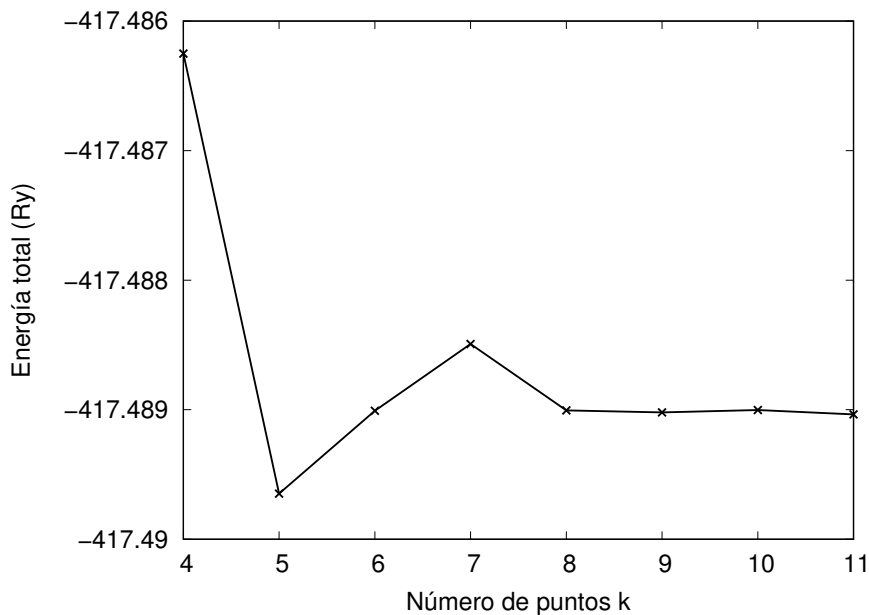


Figura 10: Convergencia respecto a puntos k en  $\text{CuFeS}_2$ .

De la Figura 10, se observa que puede usarse una malla de  $9 \times 9 \times 9$  para los cálculos. Aunque por la simetría del problema se propone tomar una malla de  $9 \times 9 \times 5$ .

## 2.5. Detalles computacionales

El estudio de las propiedades electrónicas de calcopirita pura y calcopirita con impurezas  $\text{Cu}_y\text{X}_{(1-y)}\text{FeS}_2$  para  $y = 0.5, 0$  y  $\text{X} = \text{As}, \text{Pb}, \text{Zn}$ ; se realizaron mediante cálculos de primeros principios usando DFT, el método de ondas planas y pseudopotenciales como están implementados en el software QE. Para cada especie atómica (Cu, Fe, S, As, Pb y Zn) se emplearon pseudopotenciales tipo ultra suaves. Los parámetros de red de la celda unitaria empleada para

el cálculo fueron de:  $a = b = 3,70538 \text{ \AA}$  y  $c = 5,21341 \text{ \AA}$ . La energía cinética de corte para las ondas fue fijada en 80 Ry. El funcional de energía de intercambio y correlación se aproximó por el método de gradiente generalizado (GGA) en la parametrización propuesta por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [2]. Para la integración de la primera zona de Brillouin se utilizó una malla Monkhorst-Pack de puntos  $k$  [3] de  $9 \times 9 \times 5$  mientras que para la densidad de estados (DOS) fue de  $18 \times 18 \times 10$  (en en apéndice se muestra un ejemplo de archivo de entrada en Quantum ESPRESSO).

### 3. Resultados

Usando el programa Quantum ESPRESSO, obtuvimos la energía de la calcopirita en los tres tipos de magnetismo indicados. Por criterio de mínima energía determinamos cuál es la forma más estable que puede tener el mineral. Luego, incluimos las impurezas de acuerdo a  $\text{Cu}_y\text{X}_{(1-y)}\text{FeS}_2$  para  $y = 0.5, 0$  y  $\text{X} = \text{As}, \text{Pb}, \text{Zn}$ . Tanto en la calcopirita pura como con impurezas discutimos las implicaciones que se dieron al hacer las sustituciones en la estructura cristalina y electrónica. Finalmente, partiendo de la ecuación de Butler-Volmer y usando la energía de Fermi, obtenida en Quantum ESPRESSO, graficamos y comparamos la cinética de disolución para cada impureza en el mineral puro e impuro.

#### 3.1. Resultados sobre la estructura cristalina

Nuestros resultados sugieren, que es más probable que la calcopirita pura (en su estado fundamental) presente una configuración antiferromagnética; debido a que el valor de energía es el mínimo entre los tres sistemas estudiados. Esto es consistente con otros estudios teóricos y experimentales previamente reportados [22][23]. Confirmando que el sistema  $\text{CuFeS}_2$  es antiferromagnético con momentos de espín distribuidos sobre los átomos de Fe y alineados sobre el eje  $c$ . Al hacer las sustituciones sobre esta estructura obtenemos los compuestos  $\text{Cu}_{0,5}\text{X}_{0,5}\text{FeS}_2$  y  $\text{Cu}_0\text{X}_1\text{FeS}_2$  que representan  $y = 0.5$  y  $y = 0$  de concentración de X respectivamente, donde  $\text{X} = \text{As}, \text{Pb}, \text{Zn}$ . La Tabla 2 muestra la influencia en los parámetros de celda y longitudes de enlace

Compuesto	Parámetros de red [Å]		Longitud de enlace [Å]		Vol. [Å <sup>3</sup> ]
	$a = b$	$c$	X-S	S-Fe	
$\text{CuFeS}_2$	3.7113	10.5719	2.2885	2.2674	145.6207
$\text{Cu}_{0,5}\text{As}_{0,5}\text{FeS}_2$	3.6145	11.3773	2.5592	2.1801	148.6484
$\text{Cu}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{FeS}_2$	3.8527	11.5904	2.8422	2.2826	172.0357
$\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{FeS}_2$	3.7736	10.7088	2.3462	2.3352	152.5035
$\text{Cu}_0\text{As}_1\text{FeS}_2$	3.4106	12.9165	2.6026	2.1222	150.2552
$\text{Cu}_0\text{Pb}_1\text{FeS}_2$	4.1021	12.2410	2.8385	2.3263	205.9891
$\text{Cu}_0\text{Zn}_1\text{FeS}_2$	3.8157	10.8716	2.3553	2.3295	158.2910

Tabla 2: Influencia sobre los parámetros de red y enlaces al sustituir la impureza X para todos los compuestos considerados  $\text{Cu}_{0,5}\text{X}_{0,5}\text{FeS}_2$  y  $\text{Cu}_0\text{X}_1\text{FeS}_2$ . X en la longitud de enlace X-S significa la impureza sustituida, si es calcopirita pura  $\text{X}=\text{Cu}$ .

al añadir las impurezas a la calcopirita antiferromagnética. La X en la longitud de enlace X-S, se refiere al tipo de elemento sustituido; si es calcopirita pura X = Cu, si está añadida alguna impureza X = As, Pb o Zn.

Las longitudes de enlace Cu-S y S-Fe de  $\text{CuFeS}_2$  de nuestro cálculo coinciden con los resultados experimentales de  $\sim 2.299$  y  $\sim 2.256$  Å [24] [25] respectivamente.

Los resultados muestran que la celda aumentó de volumen al hacer cada una de las sustituciones. El arsénico con el radio atómico menor de las tres impurezas, hace que el volumen de la celda aumentará ligeramente con el aumento de su concentración. El dopaje con plomo, de mayor radio atómico, hizo aumentar el tamaño de la celda significativamente a medida que su concentración crecía. La presencia de zinc en  $\text{CuFeS}_2$  también hace crecer la celda, un poco más en comparación con el arsénico pero menos que el plomo; pues su radio atómico está entre estos dos elementos. En la Figura 11 se puede apreciar el cambio de la energía total por unidad de celda al variar las concentraciones de las impurezas. Notamos que la presencia de arsénico da lugar a formaciones de arsenopirita, lo que incrementa su energía y por tanto la fuerzas de cohesión entre los átomos. Esto está totalmente de acuerdo con la dureza de los minerales, mientras la calcopirita tiene una dureza de 3.5 a 4.0 [26], la arsenopirita se encuentra en nivel de dureza de 5.5 a 6.0 [27].

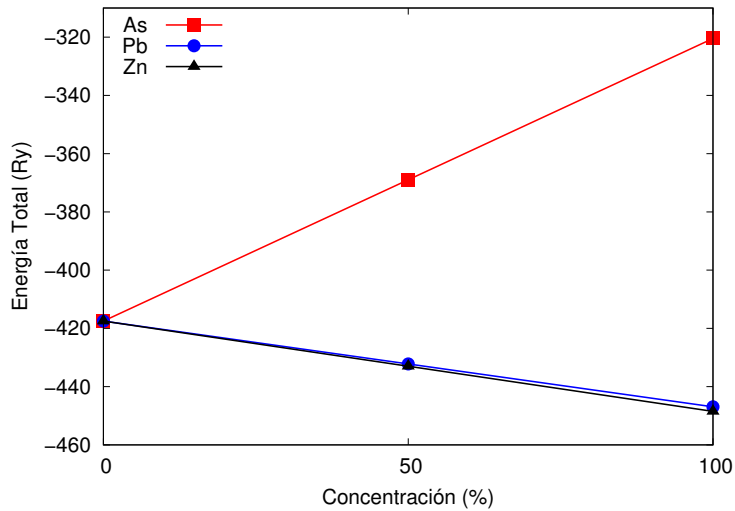


Figura 11: Cambio en la energía total en función de la concentración de impurezas en la calcopirita. La presencia de arsénico en la calcopirita aumenta su energía, mientras que la calcopirita que contiene plomo y zinc tiende a disminuir su energía por unidad de celda.

### 3.2. Resultados sobre la estructura electrónica

Los cálculos se realizaron con espín polarizado sobre los átomos de hierro, y los resultados de la densidad de estados (DOS) para calcopirita pura se muestran en la Figura 12. El valor cero de energía es el nivel de Fermi. Se puede comparar con la DOS cuando añadimos impurezas a la calcopirita en una concentración de  $y = 0.5$ . En la Figura 13 observamos que hay un corrimiento hacia el nivel de Fermi, las concentraciones de estados de espín arriba y abajo tienden a aumentar en el nivel de Fermi para el plomo y el zinc. En el caso del arsenico permanecen sin cambio significativo. El valor de la energía de Fermi para cada una de las impurezas sustituidas es muy importante y se muestran en la Tabla 3. Para calcopirita pura la energía de Fermi es  $7.661 \text{ eV}$ .

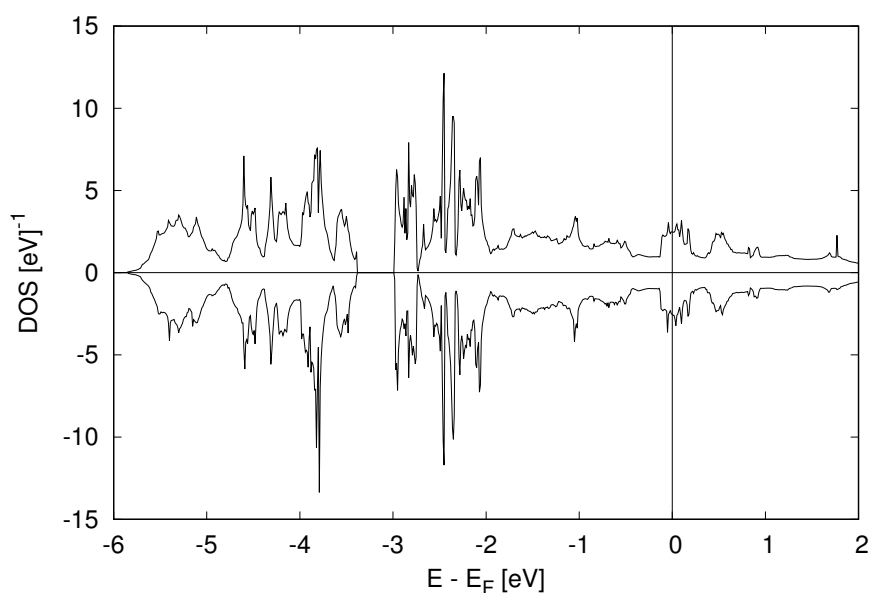
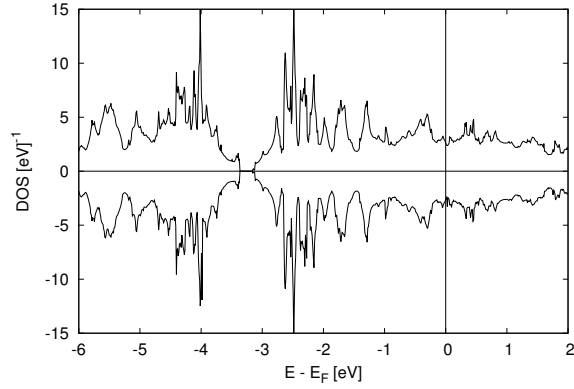


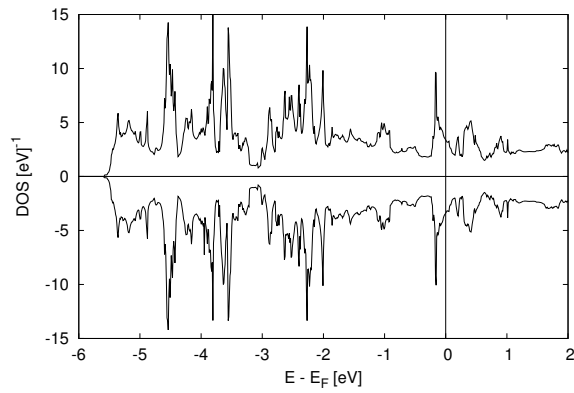
Figura 12: DOS total para la calcopirita. En el nivel de Fermi ( $0 \text{ eV}$ ) la concentración de estados es  $2.492 \text{ eV}$  usando la aproximación GGA.

Impureza	Concentración	
	$y = 0.5$	$y = 0$
As	8.124	8.256
Pb	7.597	7.221
Zn	7.522	7.451

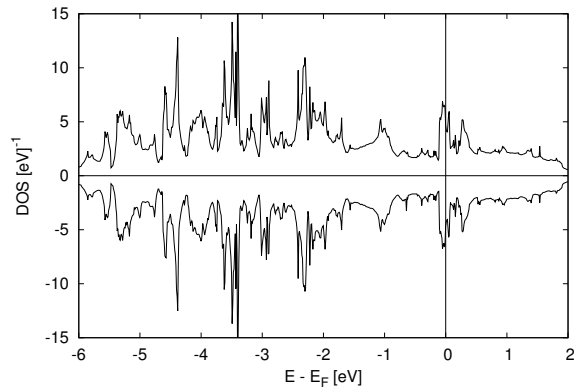
Tabla 3: Se puede observar que la energía de Fermi varía poco con cada impureza considerada.



(a)



(b)



(c)

Figura 13: Comparación de la DOS total de la calcopirita al añadir  $y = 0.5$  de impurezas: en (a) As, (b) Pb y (c) Zn. El dopaje por Pb y Zn es responsable de aumentar los estados disponibles sobre el nivel de Fermi ( $0 \text{ eV}$ ). Mientras que con el As los estados permanecen sin mucho cambio.

### 3.3. Velocidad de disolución de la calcopirita en un medio ácido

Con los valores de la Tabla 3, graficamos la concentración de cada impureza con su respectiva energía de Fermi. Tenemos tres puntos por cada impureza que representan las concentraciones en la calcopirita, con estos datos buscamos la mejor línea recta que se les aproxime. La Figura 14 muestra las rectas que mejor se ajustan a los resultados obtenidos.

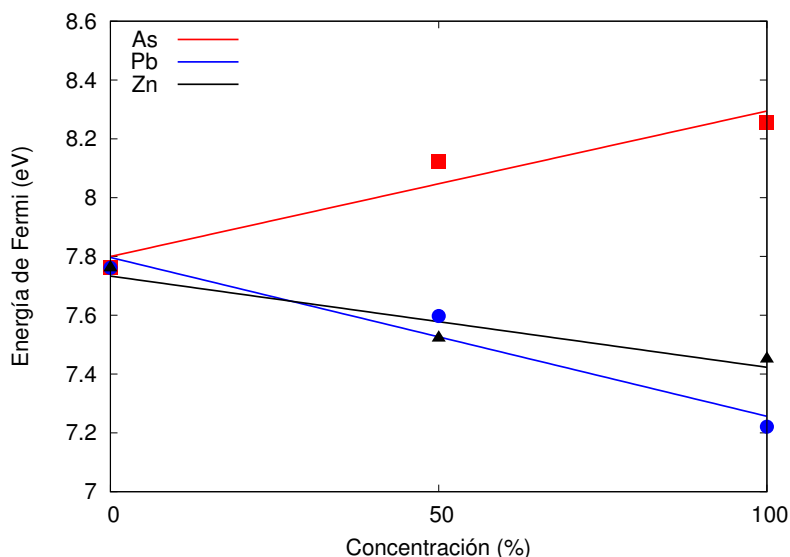


Figura 14: Aproximación por una recta a los valores de la energía de Fermi por cada concentración de impurezas. Podemos observar un comportamiento lineal en la energía de Fermi en función de la presencia de impurezas en  $\text{CuFeS}_2$ .

Con las aproximaciones hechas en la Figura 14, nuestros resultados indican que el comportamiento de la cinética de disolución, en una solución de ácido sulfúrico, a un mismo potencial aplicado y de acuerdo a la ecuación de Butler-Volmer (21) es: a mayor energía de Fermi en los minerales de calcopirita menor se obtendrá una corriente eléctrica; y a menor energía de Fermi se producirán mayores corrientes. Por lo tanto, la presencia de arsénico en la calcopirita produce corrientes menores, lo que disminuye la cinética. Mayor cantidad de zinc aumenta la velocidad de disolución. Y cuando el mineral contiene plomo aumentará aún más la disolución.

Comparamos nuestros resultados con lo que se obtuvieron experimentalmente. En un rango de potenciales aplicados de entre los 300 mV y 440 mV (SCE), la disolución de la calcopirita sigue un comportamiento bien descrito por (21). Haciendo variar estos potenciales en la ecuación de Butler-Volmer obtenemos la Figura 15; que compara la corriente obtenida con cálculos teóricos con los resultados reportados experimentalmente.



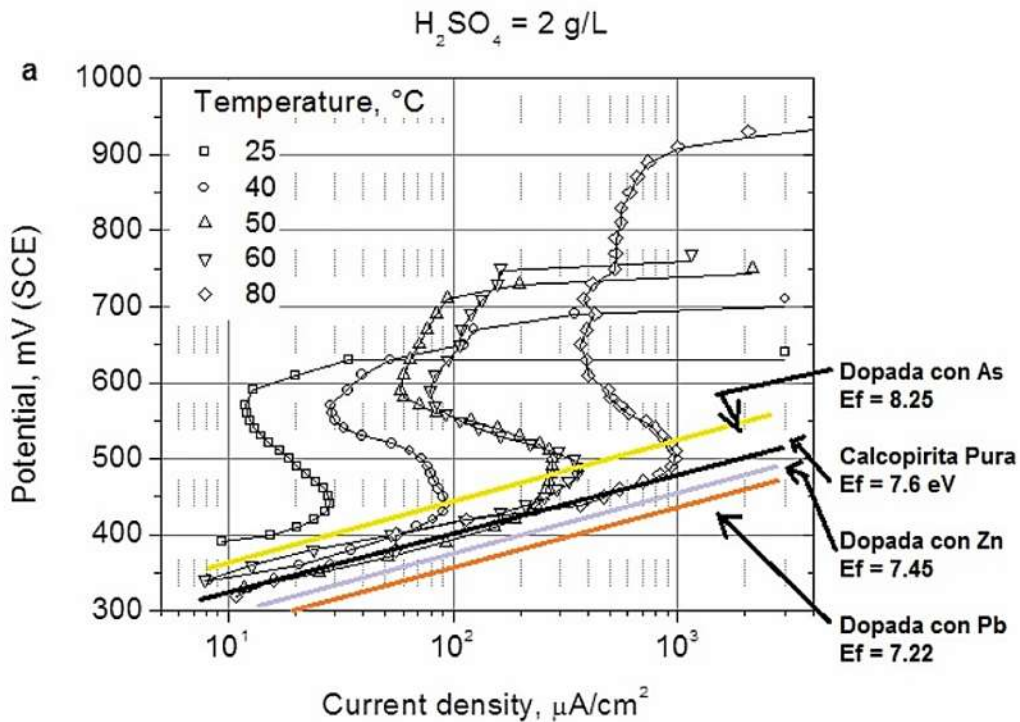


Figura 15: Las líneas amarilla, violeta y naranja representan los resultados teóricos obtenidos al disolver la calcopirita en ácido sulfúrico y aplicando potenciales que varían de 300 a 440 mV (SCE) para As, Zn y Pb respectivamente. La línea negra representa la disolución de la calcopirita pura. Nuestros resultados para calcopirita pura concuerdan con lo reportado experimentalmente. Observamos también que el arsénico produce menores corrientes que el plomo.

Las líneas rectas en la figura 15 representan la cinética disolución para cada impureza, es decir, la corriente obtenida al aplicar un potencial. Debemos notar que la gráfica se encuentra en una escala lineal-logarítmica, por lo que las líneas pintadas corresponden a exponenciales en la ecuación de Butler-Volmer (21). Notamos que la recta para la calcopirita pura se ajusta muy bien al resultado experimental. A un mismo potencial aplicado el arsénico dará menores corrientes y el plomo produce mayores corrientes. Después de los 440 mV (SCE) nuestros resultados ya no se ajustan al experimento, debido a que la ecuación de Butler-Volmer solo puede predecir la parte exponencial del experimento, que representa la región activa. Para poder explicar todo el comportamiento observado es necesario desarrollar teorías más completas.

## 4. Conclusiones

Nuestros estudios indican que la calcopirita es un antiferromagneto con momentos de espín alineados sobre el eje  $c$ . La presencia de impurezas en la calcopirita como el arsénico tienden a aumentar la energía del mineral, mientras elementos como el plomo y zinc la disminuyen.

Podemos usar cálculos basados en la teoría del funcional como una base para explicar la velocidad de disolución experimental de minerales puros e impuros. Un incremento en la energía de Fermi, en minerales de calcopirita, desplaza la curva de reacción hacia arriba, lo que implica una reducción de la corriente detectada. Si existe arsénico presente en la calcopirita, disminuirá la cinética mientras el plomo y zinc ocasionarán un aumento. La ecuación de Butler-Volmer predice la parte exponencial de los experimentos. Es necesario desarrollar teorías más completas que puedan explicar todo el comportamiento experimental observado.

## Apéndice

### Ejemplo de archivo de entrada en quantum espresso

Dos de los principales paquetes de QE son PWscf y CP. Todos ellos giran en un formato común de archivos de entrada y salida. En esta tesis se usará principalmente el paquete PWscf, el cual realiza diferentes tipos de cálculos, como por ejemplo: calculo de la energía en el estado fundamental; optimización de geometría (incluso con celda variable), cálculo de los orbitales de Kohn-Sham de un electrón entre otros. Todo lo anterior se puede aplicar a cualquier estructura cristalina y usando distintas aproximaciones a  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ , como: LDA, LSDA, GGA o meta-GGA. Podemos incluir polarización de espín y usar tanto pseudopotenciales que conservan la norma como pseudopotenciales ultra suaves.

El ejecutable principal de PWscf es pw.x, es quien lee los datos en el archivo de entrada. El archivo de entrada esta organizado en un número de

Tres grupos son obligatorios:

**CONTROL** Contiene las variables que definen el flujo principal del cálculo, algunas de las variables más representativas que podemos encontrar en este grupo son: **calculation**, realiza un cálculo autoconsistente, no autoconsistente o relajación; **etot\_conv\_thr** y **forc\_conv\_thr**, son el umbral de convergencia en la energía total y sobre las fuerzas respectivamente.

**SYSTEM** Aquí es donde van las variables que especifican el sistema que estamos estudiando, algunas de sus variables son: **ibrav**, especifica el tipo de red de Bravais; **nspin**, indica si el calculo incluye una polarización de espín; **ecutwfc**, energía cinética de corte para las funciones de onda; **starting\_magnetization**, polarización inicial de espín sobre un átomo.

**ELECTRONS** En esta parte se definen las variables que van a controlar los algoritmos utilizados en la búsqueda de la solución autoconsistente de las ecuaciones de Kohn-Sham para cada electrón.

Hay otros tres campos obligatorios que deben ser introducidos en el archivo de entrada:

**ATOMIC\_SPECIES** Aquí se incluye la etiqueta del átomo, su masa (amu) y el pseudopotencial usado.

**ATOMIC\_POSITIONS** Contiene los vectores de red en unidades de Bohr o Angstrom.

**K\_POINTS** Se especifica el número de puntos k en cada dirección usados en la integración en la zona de Brillouin.

A continuación un ejemplo de archivo de entrada:

```

&control
  calculation = 'vc-relax' ,
  restart_mode = 'from_scratch' ,
  pseudo_dir = '../' ,
  outdir = './tmp' ,
  prefix = 'CFS2' ,
  tstress = .true. ,
  tprnfor = .true. ,
  nstep = 200 ,
  etot_conv_thr = 1.0D-8 ,
  forc_conv_thr = 1.0D-8 ,
/
&system
  ibrav = 0, celldm(1) = 0,
  nat = 8, ntyp = 4, nspin = 2,
  ecutwfc = 80, ecutrho = 400,
  occupations = 'smearing',
  smearing = 'mp', degauss = 0.02,
  starting_magnetization(2) = 1,
  starting_magnetization(3) = -1,
/
&electrons
electron_maxstep = 200,
  conv_thr = 1.0d-8 ,
  mixing_beta = 0.3 ,
  diagonalization = 'david' ,
  diago_thr_init = 1.D-2 ,
diago_david_ndim = 2
/
&ions
  ion_dynamics = 'bfgs' ,
  upscale = 20.D0,
  trust_radius_max = 1.0D-1,
  trust_radius_min = 1.0D-8,
  trust_radius_ini = 3.0D-3,
/

```

```
&cell
  cell_dynamics = 'bfgs',
/
```

ATOMIC\_SPECIES

```
Cu 63.546 Cu.pbe-dn-rrkjus_psl.0.2.UPF
Fe1 55.845 Fe.pbe-spn-rrkjus_psl.0.2.1.UPF
Fe2 55.845 Fe.pbe-spn-rrkjus_psl.0.2.1.UPF
S 32.065 S.pbe-n-rrkjus_psl.0.1.UPF
```

CELL\_PARAMETERS (angstrom)

```
3.6384810070 0.0000000000 0.0000000000
0.0000000000 3.6384810070 0.0000000000
0.0000000000 0.0000000000 10.0344448240
```

ATOMIC\_POSITIONS (angstrom)

```
Fe1 1.8192405040 1.8192405040 2.5086160180
Fe2 1.8192405040 1.8192405040 7.5258384300
Cu 0.0000000000 0.0000000000 0.0000000000 1 1 1
Cu 0.0000000000 0.0000000000 5.0172224120
S 0.0000000000 1.8192405040 1.3727752050
S 1.8192405040 0.0000000000 3.6444472070
S 0.0000000000 1.8192405040 6.3899976170
S 1.8192405040 0.0000000000 8.6616696190
```

K\_POINTS (automatic)

```
9 9 5 1 1 1
```

## Referencias

- [1] G. Hautier, C. Fischer, V. Ehlacher, A. Jain y G. Ceder, «Data Mined Ionic Substitutions for the Discovery of New Compounds.», *Inorganic chemistry*, n.º 17, págs. 656-663, dic. de 2010, ISSN: 1520-510X. DOI: [10.1021/ic102031h](https://doi.org/10.1021/ic102031h). dirección: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21142147>.
- [2] J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof, «Generalized gradient approximation made simple», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, págs. 3865-3868, 18 oct. de 1996. DOI: [10.1103/PhysRevLett.77.3865](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865). dirección: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [3] H. J. Monkhorst y J. D. Pack, «Special points for brillouin-zone integrations», *Physical review B*, vol. 13, n.º 12, pág. 5188, 1976.
- [4] E. Córdoba, J. Muñoz, M. Blázquez, F. González y A. Ballester, «Leaching of chalcopyrite with ferric ion. part i: General aspects», *Hydrometallurgy*, vol. 93, n.º 3-4, págs. 81-87, 2008.
- [5] J. Peacey, E. Robles y col., «Copper hydrometallurgy—current status, preliminary economics, future direction and positioning versus smelting», *Chino*, vol. 14, n.º 3, págs. 560-568, 2004.
- [6] V. Mahajan, M. Misra, K. Zhong y M. Fuerstenau, «Enhanced leaching of copper from chalcopyrite in hydrogen peroxide–glycol system», *Minerals Engineering*, vol. 20, n.º 7, págs. 670-674, 2007.
- [7] J. Fuentes-Aceituno, G. Lapidus y F. Doyle, «A kinetic study of the electro-assisted reduction of chalcopyrite», *Hydrometallurgy*, vol. 92, n.º 1-2, págs. 26-33, 2008.
- [8] D. J. Lane, N. J. Cook, S. R. Grano y K. Ehrig, «Selective leaching of penalty elements from copper concentrates: A review», *Minerals Engineering*, vol. 98, págs. 110-121, 2016.
- [9] R. Padilla, «Tecnologías limpias en la metalurgia de sulfuros: Producción de cobre por sulfurización y lixiviación», *Revista Metalúrgica UTO*, pág. 29, 2010.
- [10] R. Dalton, G. Diaz, R. Price y A. Zunkel, «The cuprex metal extraction process: Recovering copper from sulfide ores», *JOM*, vol. 43, n.º 8, págs. 51-56, 1991.
- [11] G. Viramontes-Gamboa, B. F. Rivera-Vasquez y D. G. Dixon, «The active-passive behavior of chalcopyrite: Comparative study between electrochemical and leaching responses», *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 154, n.º 6, pág. C299, 2007.

- [12] D. Dreisinger y N. Abed, «A fundamental study of the reductive leaching of chalcopyrite using metallic iron part i: Kinetic analysis», *Hydrometallurgy*, vol. 66, n.º 1-3, págs. 37-57, 2002.
- [13] A. Ghahremaninezhad, D. Dixon y E. Asselin, «Electrochemical and xps analysis of chalcopyrite (cufes<sub>2</sub>) dissolution in sulfuric acid solution», *Electrochimica Acta*, vol. 87, págs. 97-112, 2013.
- [14] R. Hackl, D. Dreisinger, I. Peters y J. King, «Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching in sulfate media», *Hydrometallurgy*, vol. 39, n.º 1-3, págs. 25-48, 1995.
- [15] G. K. Parker, R. Woods y G. A. Hope, «Raman investigation of chalcopyrite oxidation», *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 318, n.º 1-3, págs. 160-168, 2008.
- [16] Å. Sandström, A. Shchukarev y J. Paul, «Xps characterisation of chalcopyrite chemically and bio-leached at high and low redox potential», *Minerals Engineering*, vol. 18, n.º 5, págs. 505-515, 2005.
- [17] A. Ballester y E. Córdoba, «Hidrometalurgia de la calcopirita», *Hidrocopper, Santiago, Chile. Recuperado de [http://www.hidrocopper.cl/2005/esp/poster/sesion1/02\\_antonio\\_ballester\\_p\\_df\\_\(Abril,\\_2012\)](http://www.hidrocopper.cl/2005/esp/poster/sesion1/02_antonio_ballester_p_df_(Abril,_2012))*, 2005.
- [18] B. R. Vásquez, G. V. Gamboa y D. G. Dixon, «Transpassive electrochemistry of chalcopyrite microparticles», *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 159, n.º 1, págs. C8-C14, 2011.
- [19] V. I. Anisimov, J. Zaanen y O. K. Andersen, «Band theory and mott insulators: Hubbard u instead of stoner i», *Physical Review B*, vol. 44, n.º 3, pág. 943, 1991.
- [20] R. Car, «Density functional theory: Fixing jacob's ladder», *Nature chemistry*, vol. 8, n.º 9, pág. 820, 2016.
- [21] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R. A. D. Jr, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N. L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. Otero-de-la-Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X.

- Wu y S. Baroni, «Advanced capabilities for materials modelling with quantum espresso», *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 29, n.º 46, pág. 465 901, 2017. dirección: <http://stacks.iop.org/0953-8984/29/i=46/a=465901>.
- [22] S. Conejeros, P. Alemany, M. Llunell, I. d. P. Moreira, V. Sánchez y J. Llanos, «Electronic structure and magnetic properties of cufes2», *Inorganic chemistry*, vol. 54, n.º 10, págs. 4840-4849, 2015.
- [23] J. Woolley, A.-M. Lamarche, G. Lamarche, M. Quintero, I. Swainson y T. Holden, «Low temperature magnetic behaviour of cufes2 from neutron diffraction data», *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 162, n.º 2-3, págs. 347-354, 1996.
- [24] T. Kratz y H. Fuess, «Simultane strukturbestimmung von kupferkies und bornit an einem kristall», *Zeitschrift Für Kristallographie*, vol. 186, pág. 167, 1989.
- [25] S. Hall y J. Stewart, «The crystal structure refinement of chalcopyrite, cufes2», *Acta crystallographica section B: Structural crystallography and crystal chemistry*, vol. 29, n.º 3, págs. 579-585, 1973.
- [26] B. Babel y M. Rudolph, «Characterizing mineral wettabilities on a microscale by colloidal probe atomic force microscopy», *Minerals Engineering*, vol. 121, págs. 212-219, 2018.
- [27] E. C. Dos Santos, M. P. Lourenço, L. G. Pettersson y H. A. Duarte, «Stability, structure, and electronic properties of the pyrite/arsenopyrite solid–solid interface—a dft study», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, n.º 14, págs. 8042-8051, 2017.