

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO
NACIONAL**

UNIDAD ZACATENCO

**DEPARTAMENTO DE
NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA**

**ESTUDIO TEÓRICO DE CÚMULOS DE ALUMINIO
DOPADOS CON LITIO, SODIO Y POTASIO**

TESIS

**Que presenta:
Kristhian Omar Alcántar Medina**

**Para obtener el grado de:
DOCTOR EN CIENCIAS**

**EN LA ESPECIALIDAD DE:
NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

**Director de la Tesis:
Dr. Arturo Isaías Martínez Enríquez**

Ciudad de México

Enero, 2017

Dedicado a mi familia, amigos y compañeros.

Resumen

El arreglo atómico de cúmulos de Al_{n+1} y Al_nM ($n = 2 - 14$, $M = \text{Li, Na o K}$) fue determinado combinando el algoritmo de salto de cuencas (**BH**, por sus siglas en inglés) empleando el potencial de Gupta con cálculos mediante la teoría de los funcionales de la densidad (**DFT**, por sus siglas en inglés). El **BH** produjo alrededor de mil estructuras que fueron refinadas en el marco de **DFT** con el funcional **PBE** y el conjunto de bases Ahlrichs-VDZ. Se calcularon por **DFT** moléculas aniónicas, neutras y catiónicas de los cúmulos de Al_{n+1} y Al_nM , resultando un conjunto de estados basales. Esas estructuras fueron consideradas para estudiar diferentes criterios de estabilidad, tales como **energías de enlaces promedio**, **energías de disociación**, **segundas diferencias de energías** y **energías HOMO-LUMO gaps**. Adicionalmente, las **energías de ionización** calculadas y las **afinidades electrónicas** de los cúmulos produjeron una precisión relativamente cercana con respecto a los valores que en la literatura se reportan para datos experimentales. Además, el análisis de enlace de los cúmulos fue estudiado con la teoría cuántica de los átomos en las moléculas (**AIM**, por sus siglas en inglés) y también se empleó la función de localización electrónica (**ELF**, por sus siglas en inglés). Usando los criterios de estabilidad, se consideró que los cúmulos más estables con respecto de sus vecinos son las moléculas de: Al_7^+ , Al_{13}^- , Al_2M^- , Al_4M^- , Al_6M^- y $Al_{13}M$. Excepto los cúmulos de Al_4M^- , todos ellos tienen estructuras de capas electrónicas cerradas, las cuales están en acuerdo a las predicciones del modelo de Jellium. Mientras la alta estabilidad relativa de los cúmulos de Al_4M^- fue atribuida a su aromaticidad. Por lo tanto, los resultados de **AIM** y **ELF** revelaron que cuando el tamaño de los cúmulos se incrementa surge la transición desde enlaces covalentes hacia las interacciones del tipo metálica para los átomos de Al-Al. De otro modo, para los cúmulos de Al_nM , se encontró que la naturaleza de las interacciones entre los átomos de $Al - M$ se modifica con el incremento del tamaño, desde las metálicas para los cúmulos de Al_2M^- hacia las iónicas para cúmulos más grandes.

Palabras clave:

Cúmulos de Aluminio; Algoritmo de Salto de Cuencas; Teoría de los funcionales de la Densidad; Función de localización electrónica; Teoría Cuántica de los Átomos en las Moléculas.

Abstract:

The atomic arrange of Al_{n+1} and Al_nM clusters ($n = 2 - 14$, $M = \text{Li, Na or K}$) was determined by combining both the basin hopping (**BH**) algorithm using the Gupta potential, and density functional theory (**DFT**) calculations. The **BH** yielded a thousand of structures that were refined by **DFT** using the **PBE** framework, and Ahlrichs-VDZ basis sets. Anions, neutrals and cations of the Al_{n+1} and Al_nM clusters were calculated by **DFT** resulting a set of ground state structures. These structures were considered for studying different stability criteria such as **binding energy**, **dissociation energy**, the **second-order difference of energies**, and **HOMO-LUMO gaps**. Additionally, the calculated ionization potential, and electron affinity of the clusters yielded relatively accurate values comparable to the experimental reported values. Moreover, the bonding analysis of the clusters was studied by the quantum theory of atoms in molecules (**AIM**) and using the electronic localization function (**ELF**). Using the stability criteria, the following clusters were considered as relative stable against neighbors: Al_7^+ , Al_{13}^- , Al_2M^- , Al_4M^- , Al_6M^- , and $Al_{13}M$. Except the Al_4M^- clusters, all of them are closed shell structures which follows the Jellium model predictions. While the high relative stability of the Al_4M^- clusters was attributable to their aromaticity. Further, the **AIM** and **ELF** results revealed that when the size of the clusters increases then the transition from covalent to metallic $Al - Al$ bonding emerges. Otherwise, for Al_nM clusters, it was found that the nature of $Al - M$ bonds is modified with the size, from metallic for Al_2M^- to ionic for greater clusters.

Keywords:

Aluminum clusters; basin hopping algorithm; density functional theory; electronic localization function; quantum theory of atoms in molecules.

Agradecimientos

Agradezco el apoyo profesional de mi amigo, tutor y asesor, el Dr. Arturo Isaías Martínez Enríquez quien me apoyó moral y profesionalmente durante el trayecto de mi tesis doctoral. Ha sido una persona que con su inteligencia y capacidad objetiva me hizo creer en su trabajo, y saber que sin importar los obstáculos, uno puede tratar de ser mejor en todos los aspectos. Agradezco a la Dra. María Esther Sánchez Castro por su apoyo moral con sus gratos consejos, impulsándome a ser mejor cada día y a trabajar con el objetivo de salir adelante. Agradezco a los doctores Reyes García Díaz y Maria Teresa Romero De La Cruz, por ser mis sinodales y apoyarme en mi titulación. También, agradezco a la Dra. Padmasree K. Padmadas, a su esposo, Subhadeep Banerjee por su apoyo y atenciones. Sin olvidarme de agradecerles a las sritas. Alma Mercedes Zamudio Martínez, Socorro Torres y Yazmin Lizzet Zaldivar Cruz por su apoyo administrativo en los trámites de la presentación final de grado doctoral. A la Dra. Lidia Elizabeth Verduzco Grajeda y al Doctor Jorge Oliva Uc, por haberme apoyado en el trabajo de investigación. Me enseñó a organizar la información y escribir de manera que sea un poco más clara la explicación del trabajo de investigación. Pese a que la lista pudiera ser interminable y por falta de espacio, agradezco a toda la comunidad del Cinvestav-Salttillo y del Cinvestav-Zacatenco por haberme apoyado en cuestiones académicas y morales. En especial a la Srita. Jessica Márquez Dueñas y al Dr. Jose Gerardo Cabañas Moreno.

A mi madre, Norma Delia Medina Tovar; y a mis mi tíos, Gustavo Medina Tovar y Eulalia Alcántar Vázquez por su apoyo moral.

Al Dr. Eduardo Valencia Amaral, al Maestro Jorge Zavala y al Maestro Efraín Padilla. Así como también, al Maestro Jesús Ceballos por ser mis amigos y por haberme apoyado con permisos sindicales para venir a estudiar mi doctorado. A mi padrino, el Maestro Fernando Treviño Montemayor por apoyarme con la plaza docente junto con el Dr. Albino Rodríguez, el Lic. Timoteo Talamantes, Ing. Rogelio Sánchez López y el Maestro Santiago Ramírez Hernández. Y por último, y no menos importante, al Ing. Juan Ramón de la Cruz, quien me enseñó a trabajar y luchar incansablemente pese a las circunstancias más desfavorables. Por haberme apoyado en los momentos difíciles.

Al Conacyt por haberme apoyado económicamente con beca doctoral.

Índice general

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Resúmen | I |
| Agradecimientos | III |
| Contenido | IV |
| 1. Introducción | 1 |
| 1.1. Antecedentes históricos | 1 |
| 1.1.1. Introducción | 1 |
| 1.1.2. Importancia de los cúmulos de aluminio y de cúmulos de aluminio dopados con metales alcalinos | 1 |
| 1.1.3. Trabajo teórico y experimental reportado en la literatura | 3 |
| 1.2. Objetivos | 5 |
| 1.2.1. Objetivo general | 5 |
| 1.2.2. Objetivos específicos | 5 |
| 1.3. Hipótesis | 6 |
| 1.4. Marco teórico | 6 |
| 1.4.1. Tipos de cúmulos | 6 |
| 1.5. El Modelo de la Gota líquida | 8 |
| 1.5.1. Propiedades electrónicas en los cúmulos | 8 |
| 1.6. El modelo de Jellium | 10 |
| 1.7. Leyes de escalamiento | 13 |
| 1.8. Aromaticidad en cúmulos | 13 |
| 1.9. Mecánica Cuántica | 14 |
| 1.10. Método de Hartree-Fock | 17 |
| 1.11. Teoría de los Funcionales de la Densidad | 19 |
| 1.11.1. Programa Orca | 22 |
| 1.12. Criterios de estabilidad | 23 |
| 1.12.1. Energías de Enlace | 23 |
| 1.12.2. Energías de disociación y diferencias de energías de segundo orden | 24 |
| 1.12.3. Energías HOMO-LUMO | 25 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1.13. Propiedades electrónicas | 26 |
| 1.13.1. Energías de Ionización | 26 |
| 1.13.2. Afinidades Electrónicas | 26 |
| 1.13.3. Electronegatividades y Durezas Químicas | 27 |
| 1.13.4. Análisis de Poblaciones en átomos M (M=Li, Na y K) | 28 |
| 1.14. Interacciones Covalentes y No-Covalentes | 29 |
| 1.14.1. Propiedades en el NCP | 32 |
| 1.14.1.1. Población electrónica en los átomos y población de cargas | 33 |
| 1.14.1.2. Energía cinética | 33 |
| 1.14.1.3. Laplaciano | 34 |
| 1.14.1.4. Energía total atómica | 34 |
| 1.14.2. Propiedades en el BCP | 35 |
| 1.14.2.1. Densidad electrónica en el BCP | 35 |
| 1.14.2.2. Laplaciano de la densidad electrónica en el BCP | 36 |
| 1.14.2.3. Densidades de energía en el BCP | 36 |
| 1.14.3. Propiedades en el RCP | 37 |
| 1.15. Funciones de Fukui | 38 |
| 1.16. Función de localización electrónica | 38 |
| 2. Metodología computacional, sus características y propiedades | 40 |
| 2.1. Optimización Global | 40 |
| 2.1.1. Metodología Computacional | 42 |
| 3. Resultados y discusión | 45 |
| 3.1. Estructuras geométricas | 45 |
| 3.2. Criterios de estabilidad | 61 |
| 3.2.1. Energías de enlace promedio | 61 |
| 3.2.2. Energías de disociación y diferencias de energías de segundo orden | 65 |
| 3.2.3. Gaps de Energías HOMO-LUMO | 71 |
| 3.3. Propiedades electrónicas | 76 |
| 3.3.1. Energía de ionización | 76 |
| 3.3.2. Afinidad electrónica | 78 |
| 3.3.3. Electronegatividades y Durezas Químicas | 79 |
| 3.4. Interacciones interatómicas en cúmulos de Al_n y Al_nM | 81 |
| 3.4.1. Análisis de poblaciones de Mulliken | 81 |
| 3.4.2. Teoría cuántica de átomos en moléculas | 82 |
| 3.4.2.1. Cúmulo de Al_2Li^- | 82 |
| 3.4.2.2. Cúmulo de Al_2Na^- | 84 |
| 3.4.2.3. Cúmulo de Al_2K^- | 84 |
| 3.4.2.4. Cúmulo de Al_4Li^- | 85 |
| 3.4.2.5. Cúmulo de Al_4Na^- | 86 |
| 3.4.2.6. Cúmulo de Al_4K^- | 87 |
| 3.5. Mapeos tridimensionales de varias propiedades | 88 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.5.1. Mapeos del cúmulo de Al_6 y Al_6M^- | 89 |
| 3.5.2. Mapeos del cúmulo de Al_7^+ | 92 |
| 3.5.3. Mapeos del cúmulo de Al_{13}^- y $Al_{13}M$ | 93 |
| 3.5.4. Mapeos de la función de localización electrónica | 95 |
| 4. Conclusiones | 98 |
| | |
| Bibliografía | 102 |

Capítulo 1

Introducción

1.1. Antecedentes históricos

1.1.1. Introducción

Los cúmulos son aglomerados de átomos o moléculas unidos por enlaces covalentes, iónicos o por interacciones de Van der Waals (VDW). Los cúmulos tienen propiedades intermedias entre las moléculas y las estructuras en bulto (*bulk, en inglés*). La importancia de trabajar con cúmulos deriva del interés de diseñar materiales con las propiedades que uno desee. Uno de los retos importantes, es el diseño de cúmulos construidos a partir de átomos ó moléculas, haciendo crecer el cúmulo, hasta obtener la estructura y propiedades deseadas.

1.1.2. Importancia de los cúmulos de aluminio y de cúmulos de aluminio dopados con metales alcalinos

Los cúmulos pueden ser considerados bloques constitutivos para obtener materiales con las propiedades deseadas. Es decir, existe la posibilidad de producir materiales a escala nanométrica a través del ensamble de cúmulos. El aluminio es prometedor como un sistema modelo¹; por ejemplo, los cúmulos de aluminio se han estudiado como catalizadores para la producción de hidrógeno molecular, esto tiene el propósito de almacenar energía química^{2,3}. Dichos cúmulos pueden tener propiedades similares a las estructuras en bulto cuando el número

de átomos es muy grande⁴. Las mediciones experimentales en los cúmulos juegan un papel importante en la comprensión de su estabilidad y reactividad; algunas de sus propiedades importantes son la energía de ionización (**Ionization Potential (IP)**, *en inglés*), la afinidad electrónica (**Electron Affinity (EA)**, *en inglés*) y la energía de disociación (**Dissociation Energy (DE)**, *en inglés*)⁵. Ahlrichs y col. desarrollaron un estudio teórico de sistemas de cúmulos y encontraron que los cúmulos de Al_{13}^- y de Al_7^+ son los más estables⁶. Además, el fragmento de Al_{12} es otro objeto interesante que parece ser tan estable como el Al_{13} , esto se debe a que su energía promedio tiene un valor de aproximadamente 0.15 eV mayor que la del cúmulo de Al_{13} .

Por otro lado, Manninen y col. investigaron la existencia de cúmulos grandes de aluminio, en su estudio reportaron un cúmulo estable de Al_{102} y su validez fue establecida experimentalmente^{7,8}. Mientras que López y col. determinaron el mínimo de energía global de cúmulos de aluminio neutros (Al_n) y sus contrapartes iónicas con hasta $n = 83$ átomos⁹. El estudio detallado de cúmulos metálicos juega un papel esencial en la comprensión de las interacciones químicas, desde las covalentes hasta las metálicas. Se han identificado estudios experimentales de energías de ionización, afinidades electrónicas, polarizabilidades estáticas, disociaciones y reactividades de cúmulos de aluminio. De los datos anteriores, se ha sugerido que el cúmulo de Al_{13} es muy estable, debido a la falta de solamente un electrón para poder completar sus 40 electrones de valencia¹⁰, con lo que se obtendría la cerradura de capa electrónica.

Anteriormente, era difícil producir cúmulos de aleaciones de metales alcalinos/aluminio por la técnica de vaporización láser, debido a la inestabilidad de la aleación¹¹. Sin embargo, Nakajima y col. desarrollaron un método para producir cúmulos bimetálicos vaporizando dos barras metálicas con láseres independientes y midieron las energías de ionización de sistemas de Al_nNa_m ($n = 2 - 26$, $m = 1 - 3$)¹². También, se han producido cúmulos bimetálicos de aluminio/metal alcalino con una técnica de haz molecular y sus características fisicoquímicas han sido estudiadas tanto teórica como experimentalmente; por ejemplo, los cúmulos de Al-Na y de Al-Li¹³. Además, Matsuzawa y col. optimizaron estructuras de cúmulos de Al_nNa , obteniendo cúmulos con bajas energías, los cuales, corresponden a mínimos locales¹⁴. Se han hecho discusiones acerca de los tipos de interacciones existentes entre átomos, energías de ionización y mapeos de orbitales moleculares. Con el nuevo descubrimiento de cúmulos de Al_4^- , se han confirmado que los heterociclos de XAl_4^- ($X = Li, Na, Cu$) y XAl_3^- ($X = Si, Ge,$

Sn y Pb) presentan propiedades aromáticas.

En general, se han hecho algunos estudios de cúmulos de aluminio^{9,15-20} y cúmulos de aluminio dopados con litio^{19,21-24}, con sodio^{19,25-28} y con potasio^{19,29}. Además, se han presentado propiedades como las energías de ionización, afinidades electrónicas, energías **HOMO-LUMO** y energías de disociación, como algunos parámetros de estabilidad. Por lo discutido en el párrafo anterior, nos interesamos en estudiar los cúmulos de Al_n ($n = 3 - 15$) y de Al_nM ($n = 2 - 14$, $M = \text{Li, Na o K}$), con el propósito de encontrar criterios de estabilidad y reactividad fisicoquímica para predecir cuales son los sistemas más estables.

En las secciones 1.5 y 1.6 se explican el modelo de la gota líquida y el modelo de Jellium, respectivamente. En el modelo de la gota líquida se explica cómo se pueden emplear los cúmulos como modelos de referencia para hacer estimaciones o hipótesis acerca del comportamiento fisicoquímico de estructuras en *bulk* con las mismas especies químicas. Y en el modelo de Jellium se explican las "anomalías" acerca de estas inferencias en sistemas de cúmulos pequeños con respecto de las estructuras en *bulk* con las mismas especies químicas y cuyos comportamientos oscilan, mostrando así tendencias con alternaciones pares-impares (comportamiento de tipo diente de sierra).

1.1.3. Trabajo teórico y experimental reportado en la literatura

El campo de cúmulos puros de aluminio y de cúmulos de aluminio dopados es muy activo, dirigiéndose a ambos tipos de investigación, la teórica y la experimental. En esta observación, el origen de la existencia de momentos magnéticos en cúmulos de aluminio puros pequeños ha sido estudiada recientemente³⁰. Además, se ha demostrado por experimentación que la nucleación de átomos de aluminio en nanogotas de helio forma cúmulos de Al_n^+ como producto mayoritario, en lugar de espumas de aluminio, los cuales pueden ser empleados para la producción de nuevos materiales de cúmulos³¹. Además, cuando se unen radicales a los cúmulos se sugiere que sus interacciones mejoran la estabilización de dichos complejos, lo cual abre la oportunidad para la fabricación de complejos estables de cúmulos³². Un hecho interesante es que cuando se presenta interacción entre sistemas de carbono-halógeno con aluminio en *bulk*, se puede observar que no ocurre disociación de enlace y que el aluminio es inactivo ante dicha disociación; en el caso de pequeños cúmulos de Al_n si se presenta

catálisis para la disociación de enlaces de manera similar a como se presenta en la catálisis producida por Pd³³. Además, se ha demostrado la dependencia del tamaño en la selectividad de cúmulos de aluminio aniónicos para la producción de H_2 a partir de agua³⁴, y la producción de H_2 por reacciones entre los cúmulos de Al_6^+ con agua, resultando en la formación de cúmulos de Al_6O^+ ³⁵.

Se han dopado cúmulos de aluminio con diferentes átomos, tales como los elementos del grupo principal y metales de transición. Durante la formación de cúmulos de Al_nX_m ($n > m$), considerando en la literatura diferentes proporciones de átomos dopantes (X) y de cúmulos de Al_n . El estudio de cúmulos de Al_nX tiene relevancia hoy en día, haciendo notar sus buenas propiedades catalíticas, ópticas y magnéticas. El uso de cúmulos de Al_nSi y Al_nP como catalizadores fue propuesto para la reducción de N_2 a bajas temperaturas, presentándose como un método alternativo para la fijación de nitrógeno³⁶. Con el objetivo de modificar las propiedades magnéticas de los cúmulos de aluminio, se ha explorado recientemente el dopaje con metales de transición del primer renglón^{37,38}. Por ejemplo, el cúmulo de $Al_{12}Cu$ se puede considerar como un superátomo que forma cadenas de sales iónicas, los cuales pueden ser empleados como bloques constitutivos para el desarrollo futuro de materiales nanoestructurados³⁸. De manera tal que se han reportado los mínimos globales de cúmulos aniónicos de Al_nMg ($n = 3 - 20$), donde el cúmulo de Al_6Mg es un número mágico (cúmulos mágicos son aquellos que presentan cerradura de capa electrónica, de acuerdo a lo que predice el modelo de Jellium, de manera análoga a como cierran sus capas electrónicas los gases nobles) con 20 electrones de valencia, exhibiendo enlace iónico entre el Mg y el fragmento (entendiéndose como un fragmento a una fractura de un cúmulo para formar a dos o más cúmulos más pequeños, o en su defecto, también se puede entender como fragmento a la identificación de las componentes aniónica y catiónica dentro de un cúmulo iónico) de Al_6 ³⁹. Visto desde otro punto de vista, se ha propuesto la construcción de materiales con excelentes propiedades ópticas no lineales a través de la construcción de dímeros y trímeros de sales de Al_7Na ⁴⁰. De manera similar, se han explorado los cúmulos de $Al_{12}Li$ y de $Al_{12}Na$ como alternativas a la plata y al oro en aplicaciones plasmónicas⁴¹. Por otra parte, estudios de cúmulos dopados con litio han sido empleados para comprender las propiedades microscópicas de las aleaciones de litio/aluminio, los cuales, son ampliamente utilizados para la construcción de baterías de alta densidad de energía y en estructuras aeroespaciales²³. Dada la importancia de cúmulos de aluminio dopados con un átomo distinto, es relevante el estudio de los cúmulos dopados con metales alcalinos para comprender el desarrollo de nuevos materiales.

Para mejorar nuestra comprensión acerca de las interacciones de cúmulos chicos de aluminio dopados con metales alcalinos, Al_nM ($M = \text{Li, Na o K}$), incluyendo que no se han estudiado a profundidad los cúmulos neutros y cargados. En su lugar, solo se han reportado en la literatura sistemas aislados, tales como Al_nLi^- ($n = 3 - 13$)⁴², Al_2Na ⁴³, Al_4M^- ($M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$)⁴⁴, $Al_{12}Li^-$ ⁴⁵, Al_6M^- ($M = \text{Li, Na o K}$)⁴⁶, Al_nNa ($n = 1 - 4$)¹⁴, Al_nNa_m ($n = 2 - 4; m = 1 - 8$)²⁶, Al_nNa_m ($n = 2 - 22; m = 1 - 5$)²⁸, Al_nM ($n \leq 8; M = \text{Li o K}$)⁴⁷, Al_nCs_m ($n = 5 - 11; m = 1 - 3$)⁴⁸ y $Al_{13}M$ ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$)^{19,49-52}. En el presente trabajo se incluyen las características importantes de las configuraciones geométricas de cúmulos puros de aluminio y cúmulos de aluminio dopados con metales alcalinos (Li, Na o K), donde los resultados computacionales son comparables con los resultados experimentales que han sido reportados en la literatura. Finalmente, nuestro estudio sistemático analiza la estabilidad relativa de los cúmulos y la naturaleza de las interacciones de la mayoría de los cúmulos más estables.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo general

- Determinar la geometría más estable y propiedades de una serie completa de cúmulos cargados y neutros de Al_nM ($n = 2 - 14; M = \text{Li, Na y K}$).

1.2.2. Objetivos específicos

- Estudiar las configuraciones geométricas de cúmulos de aluminio puros y dopados con metales alcalinos.
- Estudiar de la estabilidad relativa de cúmulos y la naturaleza del enlace de la mayoría de los cúmulos estables.
- Aplicar análisis de cargas de Mulliken, teoría cuántica de átomos en las moléculas y función de localización electrónica para determinar la naturaleza del enlace en los cúmulos puros y dopados con metales alcalinos.

1.3. Hipótesis

- Los algoritmos de búsqueda de geometrías darán como resultado las estructuras de mínimos globales de los cúmulos de aluminio puros y dopados con metales alcalinos, las propiedades electrónicas calculadas de estos mínimos globales deberán ser comparables con los resultados experimentales.

1.4. Marco teórico

1.4.1. Tipos de cúmulos

En los cúmulos existen tres intervalos de tamaño con respecto de su nuclearidad. Los cúmulos pequeños, cuyas nuclearidades son menores a 100 átomos, cúmulos medianos con nuclearidades entre 100 y 10,000 átomos y los cúmulos grandes con nuclearidades mayores a 10,000 átomos.

La generación del cúmulo, es la etapa en la cual se producen agregados de átomos mediante diversas técnicas. Para generar los cúmulos, es necesario, vaporizar el blanco del cual se producirán los cúmulos; dicha vaporización consiste en producir átomos o moléculas en fase gaseosa. Después, se comienzan a condensar los átomos o moléculas para formar núcleos de cúmulos. Por último, comienzan a coalescer dos o más cúmulos para formar cúmulos más grandes; sin embargo, también se puede producir fragmentación de los mismos.

En la figura 1.1, se pueden observar las etapas de proceso para la generación de cúmulos. Dichas etapas son la evaporación del material, condensación, ionización, selección de tamaño y el depósito sobre un sustrato (superficie en la cual se van a anclar los cúmulos). Existen diversos métodos para poder generar cúmulos de distintas especies y con diferentes nucleaciones. Algunos ejemplos son: La celda de Knudsen, las fuentes de boquillas supersónicas, las fuentes de condensación por vaporización de haz láser, entre otros.

La celda de Knudsen es una fuente continua y supersónica con un flujo bajo, el cual envuelve a un sólido volátil o líquido en un horno con pequeña apertura, generando una baja presión

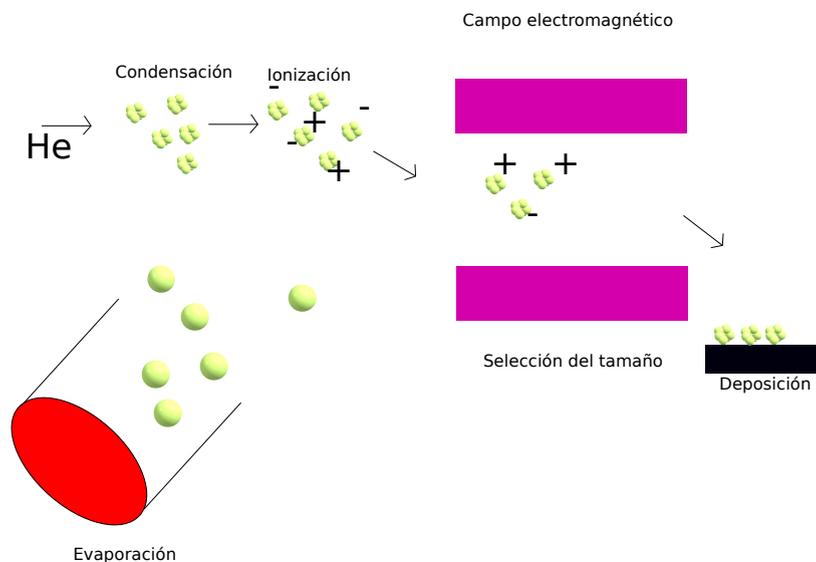


FIGURA 1.1: Experimentación en el diseño de cúmulos⁵³

de vapor. La trayectoria libre media existente entre las partículas es mayor que el diámetro de apertura en la celda, existiendo unas cuantas colisiones entre las partículas antes de abandonar a la celda. Con ello, se genera una distribución de energías tipo Maxwell-Boltzmann.

Las fuentes de boquillas supersónicas generan cúmulos que operan sin acarreadores de gas. La boquilla supersónica se emplea para intensificar los haces de cúmulos de metales con relativamente baja fusión, tales como los metales alcalinos. Se introducen los metales en un horno y se alimentan al vapor con una mezcla de gases acarreadores a través de una pequeña boquilla creando un haz supersónico bidimensional.

Las fuentes de condensación por vaporización de flujo láser producen cúmulos de tamaño pequeño y mediano, incluyendo metales de transición, refractarios, con carbono y silicio. Combina la ablación láser con una expansión de chorro supersónico. En esta fuente, la vaporización es producida por ablación láser de una barra de material empleando una fuente láser de UV Nd-YAG (*del inglés, neodymium-doped yttrium aluminium garnet*). Cada 10 ns el láser emite un pulso que vaporiza entre 10^{14} y 10^{15} átomos por mm^2 del objetivo. Se introduce el material vaporizado con un pulso de helio frío, el cual enfría el vapor y lo condensa, produciendo formación de cúmulos. Esta fuente puede generar cúmulos aniónicos, catiónicos y neutros. Para realizar experimentación con cúmulos; en general es necesario

separarlos por tamaños. Esto se logra ionizando a los cúmulos y su posterior separación con campos electromagnéticos. La generación de cúmulos catiónicos se puede dar por ionización de impacto electrónico, por fotoionización y por descarga electrónica de los cúmulos neutros correspondientes.

1.5. El Modelo de la Gota líquida

El modelo de la gota líquida (**Liquid Drop Model (LDM)**, *en inglés*), es el modelo más simple para describir cúmulos metálicos. Está basado en un modelo electrostático clásico, en el cual, el cúmulo metálico es aproximado por una esfera conductora uniforme⁵³.

1.5.1. Propiedades electrónicas en los cúmulos

De acuerdo al **LDM**, la energía de ionización (**Ionization Potential (IP)**, *en inglés*) se debería disminuir al aumentar el tamaño del cúmulo. Dicha relación de la **IP** en función del radio R es:

$$IP(R) = W + \left(\frac{3}{8} \times \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R} \right) \quad (1.1)$$

donde W es la función trabajo del metal en *bulk*. Si el radio del cúmulo R está en angstroms y W está en eV, la ecuación se convierte en:

$$IP(R) = W + \frac{5.4}{R} \quad (1.2)$$

Dicha dependencia lineal de la **IP** con $1/R$ ya ha sido observada para cúmulos de potasio. El **LDM** también predice que la afinidad electrónica (**Electron Affinity (EA)**, *en inglés*) de un cúmulo, se incrementa de manera proporcional al tamaño de dicho cúmulo. La dependencia lineal de la **EA** con respecto del radio del cúmulo es:

$$EA(R) = W - \left(\frac{5}{8} \times \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R} \right) \quad (1.3)$$

si el radio del cúmulo, R está en angstroms y W está en eV, la ecuación se transforma en:

$$EA(R) = W - \frac{9.0}{R} \quad (1.4)$$

conforme el cúmulo tiende hacia el régimen macroscópico, ambas (**IP** y **EA**) deben tender a la función trabajo, W del *bulk*.

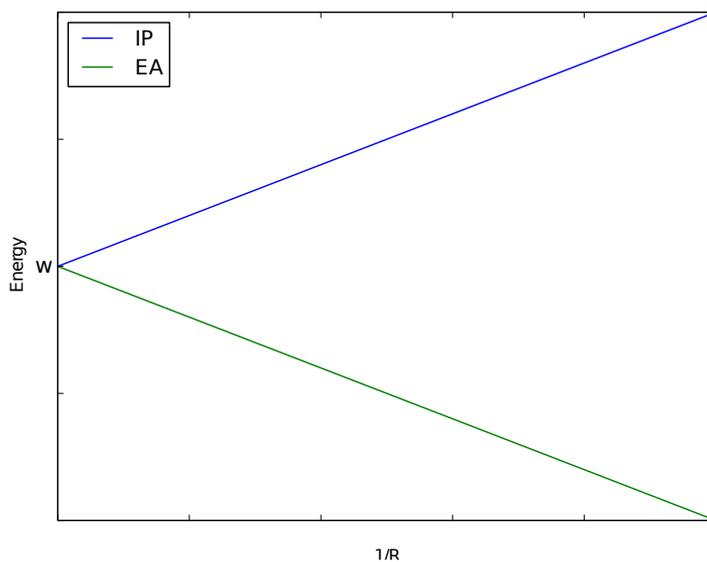
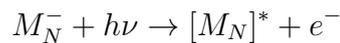


FIGURA 1.2: Gráfica de Energía de Ionización y Afinidad electrónica con respecto de la nuclearidad⁵³.

Estudiando las energías de fotoliberación de varios cúmulos metálicos, Kappes demostró que el **LDM** predice correctamente las tendencias anteriormente discutidas en la **IP** y la **EA**; pero no puede reproducir correctamente la alternación par-impar observada en pequeños cúmulos de sodio (comportamiento tipo dientes de sierra), para lo cual es necesario comprender el modelo de Jellium, ver sección 1.6.

La fotoliberación de electrones de cúmulos aniónicos genera cúmulos neutros, los cuales pueden estar en estados electrónicos excitados:



De acuerdo a la aproximación de Koopman, la diferencia entre los orbitales **HOMO** y **LUMO** del cúmulo neutro (ΔE), es aproximadamente igual a la diferencia de energía necesaria para remover el primer y segundo electrón con energía más alta en el cúmulo aniónico. Desafortunadamente, dicha aproximación no se cumple de manera precisa en **DFT**, debido a que en DFT el objetivo es calcular la densidad electrónica, más que calcular las energías de los orbitales moleculares).

La energía **HOMO** se relaciona directamente con la **IP** y la energía **LUMO** se relaciona con la **EA** del cúmulo. El **LDM** predice que la diferencia **HOMO-LUMO** es proporcional a $N^{-1/3}$ ⁵³.

1.6. El modelo de Jellium

Las nuclearidades que corresponden a picos máximos con $N = 2, 8, 20, 40, 58, \text{etc.}$, en el espectro de masas de los cúmulos de Na_n en la figura 1.6, son llamados "cúmulos mágicos" y fueron atribuidos a una estabilidad mejorada en los cúmulos, a comparación de sus cúmulos vecinos. El modelo de Jellium también explica el comportamiento de las **IP** y **EA** de pequeños cúmulos metálicos alcalinos y muchas otras desviaciones de las leyes de escalamiento.

Las capas electrónicas en cúmulos metálicos se explican con el modelo de Jellium elipsoidal (**Ellipsoidal Jellium Model (EJM)**, *en inglés*). En el **EJM**, el Jellium es enlazado por un elipsoide en lugar de por una esfera, pero los orbitales siguen el mismo orden de llenado que para el modelo esférico $1s, 1p, 1d, 2s, 1f, 2p, 1g, 2d, 3s, 1h, \dots$ para cada uno de los orbitales, tenemos llenados electrónicos de 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58, 68, 70, 92, \dots electrones, respectivamente⁵⁴.

Despreciar las posiciones de los núcleos atómicos en el modelo de Jellium es válido si los electrones de valencia están débilmente enlazados y el ambiente iónico responde fácilmente a perturbaciones. El modelo de Jellium es un modelo mecánico cuántico con cuantización de niveles de energía electrónicos derivados de condiciones de frontera impuestas por el potencial. En el tratamiento auto-consistente **ab-initio** de Eckardt, las interacciones electrón-electrón se tratan de forma auto-consistente, empleando **DFT** con aproximación de densidad local

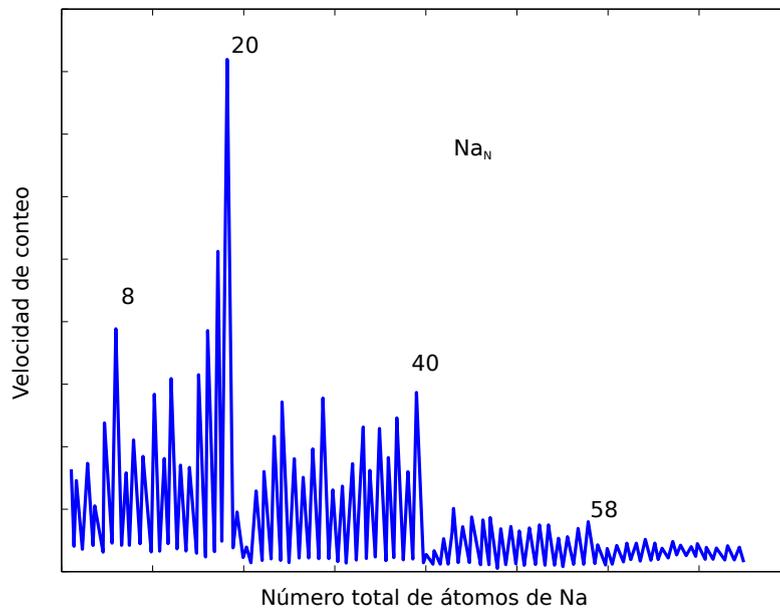


FIGURA 1.3: Espectro de Masas del Sodio con respecto de la Nuclearidad⁵³.

(**Local Density Approximation(LDA)**, *en inglés*) para la correlación e intercambio.

La densidad de Jellium (ρ_j) está dada por:

$$\rho_j = \left(\frac{4\pi R_{ws}^3}{3} \right)^{-1} \quad (1.5)$$

y la densidad electrónica se determina variacionalmente. Las soluciones de la ecuación de Schrödinger se separan en componentes radial y angular de la forma:

$$\psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \phi) \quad (1.6)$$

donde, por analogía a los números cuánticos, n , l y m_l (números cuánticos principal, de momento angular y magnético, respectivamente). Los valores permitidos para dichos números son:

$$\begin{aligned}
 n &= 1, 2, 3, \dots \\
 l &= 0, 1, 2, \dots \\
 m_l &= -l, \dots, 0, \dots, +l
 \end{aligned}$$

donde l no tiene restricciones en los valores que pueda llegar a tener y m_l puede llegar a tener $2l + 1$ valores posibles. Existen diferentes tipos de potenciales Jellium radiales. Tales como el potencial armónico 3-D, el pozo potencial cuadrado 3-D, entre otros.

Las propiedades del cúmulo se relacionan con el modelo Jellium de manera que para metales trivalentes, tales como el aluminio, el modelo Jellium no muestra buena similitud con lo experimental en el espectro de masas. Posiblemente se debe al efecto de localización electrónica debido a las altas cargas del núcleo (+3) y a la hibridación $s - p$ incompleta para pequeños cúmulos de aluminio. Los experimentos en cúmulos de metales alcalinos revelan que las **IP** de cúmulos de capa cerradas Jellium son altas y que ahí existe una caída abrupta en las **IP** inmediatamente después del llenado de una capa Jellium. Las mediciones experimentales de las **EA** de cúmulos de cobre están en buen acuerdo con relación a las predicciones del modelo de Jellium. Por lo tanto, los cúmulos neutros con capas Jellium cerradas tienen bajas **EA**, mientras que aquellos cuyos orbitales parcialmente llenos tienen altas **EA**. La teoría de Mie, trata al cúmulo como una gota líquida, la polarizabilidad por átomo (α_{LD}) del cúmulo está dada por:

$$\alpha_{LD} = \frac{\alpha_{clus}}{4\pi\epsilon_0 N} = \frac{R^3}{N} \quad (1.7)$$

mientras los modelos Jellium tienden a dar mayores polarizabilidades, correspondientes a un incremento en el radio del cúmulo efectivo:

$$\alpha_j = \frac{(R + \delta R)^3}{N} \quad (1.8)$$

donde $\delta R = 1.5$ bohrs. Al ser $V \propto R^3 \propto N$, la polarizabilidad debería ser independiente del tamaño. Sin embargo, en cúmulos de aluminio (en el rango $N = 15 - 61$) se incrementa ligeramente de manera proporcional a N , pero hay de nuevo oscilaciones dependientes del

tamaño, lo cual puede atribuirse al cerrado de capas Jellium.

El magnetismo medido por experimentos Stern-Gerlach y resonancia de espín electrónico de cúmulos de litio y aluminio en matrices de gas inerte, demostraron que los cúmulos con electrones impares son paramagnéticos. Mientras que cúmulos con números de electrones pares son generalmente diamagnéticos. En lo que respecta a los estudios realizados en cúmulos metálicos simples, han revelado que los cúmulos Jellium de capa cerrada tienen más baja reactividad hacia pequeñas moléculas que los cúmulos con capas abiertas (p. ej., Al_7^+).

1.7. Leyes de escalamiento

Existen leyes de escalamiento que explican la variación de algunas propiedades de cúmulos metálicos en función del tamaño. Por ejemplo, el punto de fusión es una función del tamaño de los sistemas. Se ha presentado evidencias que sugieren que la fusión del cúmulo puede no ser aguda (de primer orden), en su transición de fase (tal como los metales en cristales). Muchas propiedades dependen de la fracción de átomos que caen en la superficie de los nanocúmulos. En el presente trabajo las propiedades de escalamiento se presentan solamente como una referencia teórica, esto se debe a que disponemos de cúmulos pequeños y solamente se trabaja en un intervalo de nuclearidades pequeño.

1.8. Aromaticidad en cúmulos

Un criterio de aromaticidad, es la habilidad de una molécula a mantener un anillo diamagnético con corriente, se dice que los sistemas que siguen la regla de Hückel son aromáticos⁵⁵. Existe mucho interés en el estudio de las propiedades de complejos débilmente enlazados por interacciones de **VDW** de sistemas π , debido a su utilidad en diversos campos de la ciencia. Cuando la anisotropía del potencial intermolecular es elevada, el complejo puede ser localizado por un valle correspondiente a un mínimo local. Las caracterizaciones que se pueden hacer al respecto, son su formación y estabilidad, así como también la interpretación de los espectros experimentales rotacionales y vibracionales. La característica vital es que

dichos complejos π se comportan como precursores de reacciones químicas. Experimental y teóricamente la interacción de fuerzas atractivas y repulsivas gobiernan la interacción de dos o más moléculas aisladas. Se pueden obtener de manera teórica geometrías, energías, frecuencias vibracionales y cargas de dichos complejos.

Las interacciones de **VDW** son de distinta naturaleza. Es decir, en lo que respecta a las fuerzas atractivas pueden ser electrostáticas, dispersivas e interacciones inductivas. Mientras que las fuerzas repulsivas se deben a repulsiones de intercambio. Las fuerzas electrostáticas resultan de interacciones entre los momentos multipolos permanentes de los complejos. Hablando de las fuerzas de inducción, dichas fuerzas resultan de las interacciones del momento eléctrico permanente con el momento multipolo inducido de otro monómero. Mientras que las fuerzas de dispersión resultan de la polarización mutua de las densidades electrónicas de dos moléculas interactuantes. Y por último, las fuerzas repulsivas resultan del principio de exclusión de Pauli, el cual previene que los electrones de una molécula con espacio penetrante entren en espacio ocupado de otra.

La teoría cuántica de átomos en moléculas (**Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM)**, *en inglés*), es una aproximación relativamente novedosa para predecir los cambios en la carga electrónica como resultado de la formación de enlaces; se ha aplicado recientemente en la investigación de complejos débilmente enlazados⁵⁶. **QTAIM** se tratará en la sección 1.14.

1.9. Mecánica Cuántica

Schrödinger se apoyó de la teoría de Planck para partículas confinadas y que también pueden llegar a comportarse como ondas (apoyándose en el principio de Dualidad de De Broglie). La ecuación de Schrödinger sirve para calcular la energía total de un electrón, y de sistemas multielectrónicos y puede ser descrita en la forma

$$H\psi = E\psi \tag{1.9}$$

Siendo H , el operador (o matriz) Hamiltoniano (Hamiltoniana), E la energía total del sistema, y por último, tenemos a la función de onda ψ . Los operadores son observables (variables dinámicas medibles). A su vez, los operadores pueden ser empleados en forma matricial, a las cuales se les calcularan los valores propios para obtener los promedios de observables experimentales. En estos, la principal propiedad que tienen es la de hermiticidad (que deben obtenerse valores reales y cumplen con la propiedad de linealidad en la suma y en el producto de términos) de la forma:

$$\Omega(af + bg) = a\Omega f + b\Omega g \quad (1.10)$$

donde a y b son constantes y f y g son funciones. Una función f es una función propia de un operador Ω si y solo si satisface una ecuación de la forma:

$$\Omega f = \omega f \quad (1.11)$$

donde ω es una constante. Tal ecuación recibe el nombre de ecuación de valor propio. Cuando queremos hacer contacto entre los operadores cuánticos y las mediciones experimentales, se requiere evaluar ciertas integrales cuya forma es:

$$I = \int f_m^* \Omega f_n d\tau \quad (1.12)$$

donde f_m^* es el complejo conjugado de f_m , y $d\tau$ es el elemento de volumen $dx dy dz$. Para que se puedan realizar operaciones entre conjuntos de funciones, se debe cumplir la propiedad de ortonormalización:

$$\int f_m^* f_n d\tau = \delta_{mn} \quad (1.13)$$

donde δ_{mn} denota la delta de Kronecker, la cual es 1 cuando $m = n$ y 0 para $m \neq n$. Una función en general puede ser expandida en términos de todas las funciones propias de un operador, esto recibe el nombre de un conjunto completo de funciones. Dicho conjunto puede ser expresado como una combinación lineal de la forma:

$$g = \sum_{n=1}^k c_n f_n \quad (1.14)$$

donde los c_n son coeficientes y la suma se hace sobre el conjunto completo de funciones propias f_n del operador Ω cuyo valor propio es ω_n . Un conjunto de funciones es linealmente independiente si no se puede encontrar un conjunto de constantes c_1, c_2, \dots, c_n diferentes de $c_1 = c_2 = \dots = c_n = 0$ para el cual:

$$\sum_i c_i g_i = 0. \quad (1.15)$$

Cuando un sistema está descrito por una función de onda ψ el valor promedio del observable Ω en una serie de mediciones es igual al valor esperado del operador correspondiente, denotado por:

$$\langle \Omega \rangle = \frac{\int \psi^* \Omega \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{\langle \psi | \Omega | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (1.16)$$

Si la función de onda está normalizada, la expresión se convierte en:

$$\langle \Omega \rangle = \int \psi^* \Omega \psi d\tau = \langle \psi | \Omega | \psi \rangle \quad (1.17)$$

El significado de este postulado, puede ser explicado suponiendo que ψ es una función propia de Ω con valor propio ω :

$$\langle \Omega \rangle = \int \psi^* \Omega \psi d\tau = \int \psi^* \omega \psi d\tau = \omega \int \psi^* \psi d\tau = \omega \quad (1.18)$$

Es decir, en una serie de experimentos en sistemas "idénticos", para determinar Ω obtendremos el valor promedio ω . Es por esto que la mecánica cuántica nos sirve para obtener propiedades físicas medibles basándonos en operadores cuánticos (o matrices hermitianas). Dicho de otra manera, el objetivo es encontrar a una partícula en un elemento de volumen $d\tau$ en el punto r , la probabilidad de encontrar a dicha partícula es proporcional a $|\psi(r)|^2 d\tau$. Entonces, $|\psi(r)|^2$ es una densidad de probabilidad de amplitud, y no tiene sentido físico directo. La interpretación de dicha expresión la sugirió Born al sugerir que la función de onda debería ser cuadráticamente integrable:

$$\int |\psi|^2 d\tau < \infty \quad (1.19)$$

implicando que $\psi \rightarrow 0$ conforme $x \rightarrow \pm\infty$ de otra manera la integral de $|\psi|$ debería hacerse infinita. La ecuación de Schrödinger tiene la forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi \quad (1.20)$$

siendo \hbar la constante de Planck reducida, m la masa de la partícula, ψ la función de onda de la partícula y E la energía total del sistema⁵⁷. Para resolver la ecuación de Schrödinger se tiene que hacer la diagonalización del Hamiltoniano, haciendo:

$$H_{mm}c_m = Ec_m. \quad (1.21)$$

1.10. Método de Hartree-Fock

El método de Hartree-Fock (**HF**) nos sirve como una base de comprensión para estudiar el modelo de **DFT**, donde el hamiltoniano para los electrones puede ser escrito como:

$$H = \sum_{i=1}^N H_i \quad (1.22)$$

donde H_i describe la energía cinética y potencial del electrón i . Escribiendo la ecuación de Schrödinger, se debe satisfacer que:

$$H\psi = E\psi \quad (1.23)$$

Las funciones propias definidas por la expresión anterior son llamadas espín-orbitales. Para cada ecuación unielectrónica existen múltiples funciones propias, así que lo anterior define a un conjunto de espín-orbitales $\psi_j(x_i)$ para $j = 1, 2, \dots, N$. Donde x_i es un vector de coordenadas que define la posición del electrón i y su estado de espín (arriba o abajo). Denotando la energía del espín-orbital $\psi_j(x_i)$ por E_j .

Cuando el hamiltoniano total se define como la suma de operadores unieletrónicos, H_i , tenemos un conjunto de funciones propias que son productos de los espín-orbitales unieletrónicos:

$$\psi(x_1, \dots, x_N) = \psi_{j_1} \psi_{j_2} \dots \psi_{j_N}(x_N) \quad (1.24)$$

La energía de esta función de onda es la suma de las energías espín-orbitales:

$$E = E_{j_1} + \dots + E_{j_N}. \quad (1.25)$$

El determinante de Slater es una técnica empleada para generar funciones de ondas antisimétricas que describan los estados colectivos de varios fermiones y que cumplan el principio de exclusión de Pauli. Para dos electrones, el determinante de Slater es⁵⁸:

$$\psi(x_1, x_2) = \frac{1}{2^{1/2}} \det \begin{bmatrix} \psi_j(x_1) & \psi_j(x_2) \\ \psi_k(x_1) & \psi_k(x_2) \end{bmatrix} \quad (1.26)$$

$$\psi(x_1, x_2) = \frac{1}{2^{1/2}} [\psi_j(x_1)\psi_k(x_2) - \psi_j(x_2)\psi_k(x_1)]. \quad (1.27)$$

El determinante de Slater puede ser generalizado para un sistema de N electrones fácilmente; este es el determinante de una matriz $N \times N$ de espín-orbitales unieletrónicos. En un cálculo **HF**, se fijan las posiciones de los núcleos para determinar las funciones de onda de N electrones interactuantes. La primera parte antes de definir un cálculo de **HF**, es definir que ecuaciones son resueltas. La ecuación de Schrödinger para cada electrón es escrita como:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right] \psi_j(x) = E_j \psi_j(x). \quad (1.28)$$

El tercer término en el miembro izquierdo de la expresión anterior, es el potencial Hartree que escribimos como:

$$V_H(\vec{r}) = e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r}'. \quad (1.29)$$

Si nuestro conjunto finito de funciones es escrito como $\phi_1(x), \phi_2(x), \dots, \phi_K(x)$, entonces podemos aproximar los espín-orbitales como:

$$\psi_j(x) = \sum_{i=1}^K \alpha_{j,i} \phi_i(x). \quad (1.30)$$

Cuando se usa la expresión anterior, necesitamos obtener los coeficientes de expansión $\alpha_{j,i}$ para $i = 1, 2, \dots, K$ y $j = 1, 2, \dots, N$ para definir completamente los espín-orbitales usados en el método de **HF**⁵⁸. El conjunto de funciones $\phi_1(x), \phi_2(x), \dots, \phi_K(x)$ es llamado conjunto de bases del cálculo.

Un cálculo de **HF** es un proceso iterativo que se puede resumir en los siguientes pasos⁵⁸:

1. Haga una estimación inicial de los espín-orbitales $\psi_j(x) = \sum_{i=1}^K \alpha_{j,i} \phi_i(x)$ especificando los coeficientes de expansión, $\alpha_{j,i}$.
2. Desde la estimación actual de los espín-orbitales, defina a la densidad electrónica, $n(\vec{r})$.
3. Empleando la densidad electrónica del paso 2, resuelva las ecuaciones de los espín-orbitales unielectrónicos.
4. Si los espín-orbitales encontrados en el paso 3 son consistentes con orbitales empleados en el paso 2, entonces esas son las soluciones para el problema **HF** que fijamos para el cálculo. Si no, de ahí estime un nuevo resultado para los espín-orbitales y de ahí regrese al paso 2.

1.11. Teoría de los Funcionales de la Densidad

La teoría de funcionales de la densidad (**Density Functional Theory (DFT)**, *en inglés*) se está convirtiendo rápidamente en una herramienta estándar para modelado de diversos materiales en múltiples áreas del conocimiento científico-tecnológico. En realidad **DFT** calcula la densidad electrónica en lugar de obtener las funciones de onda, con lo que los cálculos de interacciones y de algunas propiedades físicas y químicas convergen mucho más rápidamente.

Así mismo, la **DFT** tiene ciertas desventajas. Una de ellas es que como no se conoce el funcional de correlación-intercambio exacto, tampoco se resuelve la ecuación de Schrödinger de manera exacta, lo que genera cierta incertidumbre en la precisión de los cálculos. También, existe limitación en los cálculos de energías de excitación debido a que los teoremas de Hohenberg y Kohn se aplican a estados basales. Además, se subestiman los **gaps** de las bandas calculadas en materiales semiconductores y aislantes cuyos errores pueden llegar a ser mayores que 1 eV comparados con datos experimentales. Y como último ejemplo mencionamos que existe mucha imprecisión en cálculos donde se involucren fuerzas de interacción de **VDW**.

La ecuación de Schrödinger se puede escribir de la siguiente forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right] \vec{\psi} = E \vec{\psi} \quad (1.31)$$

para el hamiltoniano, $\vec{\psi}$, es la función de onda electrónica de cada coordenada espacial de cada uno de los N electrones, así que $\vec{\psi} = \vec{\psi}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ y E es el estado basal de los electrones. Sabiendo que el estado basal es independiente del tiempo. A mitad de los años 60's, Khon-Sham propusieron un conjunto de ecuaciones derivadas de dos teoremas matemáticos fundamentales hechos por Hohenberg y Kohn. El primer teorema dice que la energía del estado basal de la ecuación de Schrödinger es un funcional único de la densidad electrónica. Entendiéndose como funcional a un agrupamiento de funciones matemáticas. La energía del funcional puede ser escrita como:

$$E[\psi_i] = E_{conocida}[\psi_i] + E_{XC}[\psi_i], \quad (1.32)$$

donde hemos separado al funcional como una colección de términos en $E_{conocida}[\psi_i]$, siendo el valor igual a:

$$\begin{aligned} E_{conocida}[\psi_i] = & -\frac{\hbar^2}{m} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3 \vec{r} + \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3 \vec{r} + \\ & + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r} d^3 \vec{r}' + E_{ion}. \end{aligned} \quad (1.33)$$

Las ecuaciones de Kohn-Sham tienen la siguiente forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (1.34)$$

En el miembro izquierdo de la ecuación, los tres potenciales, V , V_H y V_{XC} ; donde el primer potencial aparece en la ecuación de Schrödinger. El segundo, es llamado potencial de Hartree, que está definido como:

$$V_H(\vec{r}) = e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}'. \quad (1.35)$$

El potencial anterior describe la repulsión de Coulomb entre electrones, que está considerado en una de las ecuaciones de Kohn-Sham y la densidad electrónica total definida por todos los electrones en el problema. El potencial V_{XC} está formalmente definido como un funcional derivativo de la energía de correlación/intercambio de la forma:

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}(\vec{r})}{\delta n(\vec{r})}. \quad (1.36)$$

Dicho problema es tratado usualmente como un algoritmo iterativo de la forma:

1. Definir una densidad electrónica inicial de prueba, $n(\vec{r})$.
2. Resolver las ecuaciones de Kohn-Sham definidas, empleando la densidad electrónica de prueba para encontrar las funciones de onda de una partícula, $\vec{\psi}(\vec{r})$.
3. Calcular la densidad electrónica definida por las funciones de onda Kohn-Sham a partir del paso 2, $n_{KS}(\vec{r}) = 2 \sum_i \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r})$.
4. Comparar la densidad electrónica calculada, $n_{KS}(\vec{r})$, con la densidad electrónica usada en la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham, $n(\vec{r})$. Si las dos densidades son iguales, se considera que dicha densidad electrónica es la del estado basal y puede ser empleada para calcular la energía total. Si dichas energías son diferentes, de ahí, la densidad electrónica debe ser actualizada de algún modo. Habiendo hecho esto, el proceso se repite a partir del paso 2.

Desafortunadamente, no se conoce una expresión para el funcional de correlación-intercambio aunque esté garantizada su existencia por el teorema de Hohenberg-Kohn. Afortunadamente

existe un caso que puede ser derivado exactamente: el gas de electrones uniforme. Para hacer esto, se fija el potencial de correlación e intercambio desde el gas de electrones observado a una posición:

$$V_{XC}(\vec{r}) = V_{XC}^{\text{gas de electrones}}[n(\vec{r})]. \quad (1.37)$$

Dicha aproximación emplea la densidad local para definir el funcional de correlación e intercambio, y es llamada la aproximación de densidad local (**Local Density Approximation (LDA)**, *en inglés*). La **LDA** da una definición completa de las ecuaciones de Kohn-Sham y es importante recordar que los resultados de esas ecuaciones no resuelven completamente la ecuación de Schrödinger porque no estamos empleando el verdadero funcional de correlación e intercambio.

Existe otra clase de aproximación, la aproximación de gradiente generalizado (**Generalized Gradient Approximation (GGA)**, *textiten inglés*), dicha aproximación emplea la densidad electrónica y el gradiente de la densidad electrónica locales. Se sugiere que daría mejores resultados **GGA** que **LDA**. Desafortunadamente, no siempre se cumple dicha suposición.

1.11.1. Programa Orca

El programa **Orca**⁵⁹ es un programa de estructura electrónica moderno escrito por F. Neese, tiene varios colaboradores en diferentes grupos de investigación. Además, es un código de licencia libre.

Orca es una herramienta computacional eficiente, flexible y de propósito general para química cuántica; con énfasis específico para el cálculo de propiedades espectroscópicas de moléculas de capa abierta. En él, se pueden usar diferentes métodos que van desde métodos semiempíricos hasta cálculos con **DFT** y métodos *ab-initio* multi-referencia. Así como también, puede tratar efectos relativistas.

En el presente trabajo, fueron realizados cálculos de **DFT** en **ORCA** después de obtenerse las geometrías mediante el paquete **GMIN**, pertenecientes a mínimos locales y al posible mínimo global (estructura molecular de energía más baja) y dichas estructuras fueron refinadas

en ORCA mediante el funcional **PBE** y con el conjunto de bases doble- ζ .

1.12. Criterios de estabilidad

1.12.1. Energías de Enlace

La energía de enlace (**Binding Energy (BE)**, *en inglés*), como su nombre lo indica, es la energía de enlace promedio que tiene un cúmulo. Esta energía se emplea como un criterio de estabilidad; se define como:

$$E_b = -\frac{E(\text{Al}_n) - nE(\text{Al})}{n} \quad (1.38)$$

y para el caso de cúmulos mixtos se define como

$$E_b = -\frac{[E(\text{Al}_n\text{M}) - nE(\text{Al}) - E(\text{M})]}{n + 1} \quad (1.39)$$

donde n , es el número de átomos de aluminio, $E(\text{Al}_n)$, $E(\text{Al}_n\text{M})$, $E(\text{Al})$ y $E(\text{M})$ son las energías totales de los cúmulos de Al_n , Al_nM y de los átomos de Al y M calculadas por **DFT**, respectivamente. Considerando a los sistemas de cúmulos cargados de aluminio puros tenemos que:

$$E_b(\text{Al}_n^-) = \frac{(n-1)E(\text{Al}) + E(\text{Al}^-) - E(\text{Al}_n^-)}{n} \quad (1.40)$$

$$E_b(\text{Al}_n\text{M}^-) = \frac{(n-1)E(\text{Al}) + E(\text{Al}^-) + E(\text{M}) - E(\text{Al}_n\text{M}^-)}{n + 1} \quad (1.41)$$

siendo $E_b(\text{Al}_n^-)$, $E_b(\text{Al}_n\text{M}^-)$, $E(\text{Al}_n^-)$, $E(\text{Al}_n\text{M}^-)$, $E(\text{Al})$, $E(\text{M})$ y $E(\text{Al}^-)$ las energías de enlace de los cúmulos de Al_n^- y Al_nM^- , las energías totales de los cúmulos de Al_n^- y Al_nM^- , y por último tenemos las energías totales de los átomos de Al , M y Al^- , respectivamente.

1.12.2. Energías de disociación y diferencias de energías de segundo orden

Para estudiar la estabilidad relativa es importante la primera derivada de la energía total; es decir, la ganancia de energía al añadir un átomo a un cúmulo existente (también visto como la energía necesaria para separar un átomo del cúmulo anfitrión). Cúmulos con mayor ΔE deberían ser más estables. Debido a que la **BE** no muestra tan claramente la estabilidad de los cúmulos con respecto a la nuclearidad (como se verá en la sección 3.2.1), es necesario conocer otros parámetros de estabilidad. A la energía de disociación también la referimos como la energía de estabilización, la cual se calculó para cúmulos neutros (como se reporta por Rao y Jena¹⁸), y para los cúmulos cargados (de acuerdo al trabajo de Dhavale y col.⁶⁰). Englobando ambas expresiones matemáticas en una sola (las que se emplean para cúmulos neutros y las que se emplean para cúmulos cargados), tenemos que:

$$\Delta E(Al_n^q) = -[E(Al_n^q) - E(Al_{n-1}^q) - E(Al)] \quad (1.42)$$

donde $\Delta E(Al_n^q)$ es la ganancia de energía, $E(Al_n^q)$ es la energía total del Al_n^q , $E(Al_{n-1}^q)$ es la energía total del Al_{n-1}^q (con $n = 3 - 15$; $q = -1, 0$ o 1) y $E(Al)$ es la energía del átomo de Al .

La energía de disociación cuando existe un sistema mixto, se define como:

$$\Delta E(Al_n M^q) = -[E(Al_n M^q) - E(Al_n^q) - E(M)] \quad (1.43)$$

para el caso de que exista liberación de un átomo de metal alcalino $M = \text{Li, Na o K}$. Y cuando existe liberación de un átomo de aluminio, se tiene que:

$$\Delta E(Al_n M^q) = -[E(Al_n M^q) - E(Al_{n-1} M^q) - E(Al)] \quad (1.44)$$

siendo $\Delta E(Al_n M^q)$ la energía de disociación de un átomo dentro del cúmulo de $Al_n M^q$, $E(Al_n M^q)$ la energía total del cúmulo de $Al_n M^q$ ($n = 2 - 14$; $M = \text{Li, Na o K}$; $q = -1, 0$

o 1), $E(Al_n^q)$ la energía del cúmulo Al_n^q ($n = 2 - 14$; $q = -1, 0$ o 1), $E(Al_{n-1}M^q)$ la energía total del cúmulo de $E(Al_{n-1}M^q)$ ($n = 2 - 14$; $M = \text{Li, Na o K}$; $q = -1, 0$ o 1), $E(M)$ la energía del átomo del metal alcalino ($M = \text{Li, Na o K}$) y $E(Al)$ la energía del átomo de aluminio⁶¹ (con $q = -1, 0$ o 1 para los cúmulos aniónicos, neutros y catiónicos, respectivamente).

Las diferencias de energía de segundo orden ($\Delta_2 E$) se comparan frecuentemente y de manera directa con las abundancias relativas determinadas en experimentos de espectroscopía de masas⁶¹. La expresión matemática con la que se calcula la diferencia de energías de segundo orden para los cúmulos de aluminio es extraída del trabajo de Ouyang y col.⁶¹ y para los cúmulos iónicos (de acuerdo al trabajo de Dhavale y sus col.⁶⁰). Nuevamente, se engloban ambas expresiones en una sola ecuación matemática, tanto para cúmulos neutros como para cúmulos iónicos, tenemos que la $\Delta_2 E$ se convierte en:

$$\Delta_2 E(Al_n^q) = E(Al_{n+1}^q) + E(Al_{n-1}^q) - 2E(Al_n^q) \quad (1.45)$$

donde $\Delta_2 E(Al_n^q)$ es la diferencia de energía de segundo orden del cúmulo de Al_n^q , $E(Al_{n+1}^q)$ es la energía total del cúmulo de Al_{n+1}^q , $E(Al_{n-1}^q)$ es la energía total del cúmulo de Al_{n-1}^q y $E(Al_n^q)$ es la energía total del cúmulo de Al_n^q (con $n = 3 - 15$; $q = -1, 0$ o 1). Para el caso de sistemas mixtos es:

$$\Delta_2 E(Al_n M^q) = E(Al_{n+1} M^q) + E(Al_{n-1} M^q) - 2E(Al_n M^q) \quad (1.46)$$

donde $\Delta_2 E(Al_n M^q)$ es la diferencia de energía de segundo orden del cúmulo de $Al_n M^q$, $E(Al_{n+1} M^q)$ es la energía total del cúmulo de $Al_{n+1} M^q$, $E(Al_{n-1} M^q)$ es la energía total del cúmulo de $Al_{n-1} M^q$ y $E(Al_n M^q)$ es la energía total del cúmulo de $Al_n M^q$ (con $n = 2 - 14$; $M = \text{Li, Na o K}$; $q = -1, 0$ o 1).

1.12.3. Energías HOMO-LUMO

La energía **HOMO-LUMO** se toma como un parámetro de estabilidad; es decir, al comparar la energía **HOMO-LUMO** de dos sistemas atómicos o moleculares, aquél que tiene una

energía **HOMO-LUMO** más alta es más estable. La estabilidad atribuida a la energía **HOMO-LUMO** está relacionada con el hecho de que a mayor estabilidad, existe menor reactividad química. La energía **HOMO-LUMO** se calcula como la diferencia de energía entre las energías de los orbitales **LUMO** (ϵ_{LUMO}) y **HOMO** (ϵ_{HOMO}). De manera que la energía **HOMO-LUMO** es:

$$\epsilon_{HOMO-LUMO} = \epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO} \quad (1.47)$$

1.13. Propiedades electrónicas

1.13.1. Energías de Ionización

La energía de ionización (**Ionization Potential (IP)**, *en inglés*) es la energía que se necesita para convertir a una molécula neutra en un catión, puede ser expresada matemáticamente como:

$$IP = E(Al_n^+) - E(Al_n) \quad (1.48)$$

siendo la **IP** la energía de ionización, $E(Al_n^+)$ la energía total del cúmulo de Al_n^+ y $E(Al_n)$ la energía total de la molécula de Al_n . Para cúmulos mixtos se expresa como:

$$IP = E(Al_nM^+) - E(Al_nM) \quad (1.49)$$

donde $E(Al_nM^+)$ es la energía total del cúmulo de Al_nM^+ y $E(Al_nM)$ es la energía total del cúmulo de Al_nM .

1.13.2. Afinidades Electrónicas

La afinidad electrónica (**Electron Affinity (EA)**, *en inglés*) se define como la cantidad de energía liberada cuando un electrón es añadido a un átomo o molécula neutra en la fase

gaseosa para formar un ion negativo. Matemáticamente se expresa como:

$$EA = -[E(Al_n^-) - E(Al_n)] \quad (1.50)$$

donde EA es la afinidad electrónica, $E(Al_n^-)$ es la energía total del sistema de Al_n^- y $E(Al_n)$ es la energía total del cúmulo de Al_n . Para el caso de cúmulos dopados, tenemos:

$$EA = -[E(Al_nM^-) - E(Al_nM)] \quad (1.51)$$

donde $E(Al_nM^-)$ es la energía total del cúmulo de Al_nM^- y $E(Al_nM)$ es la energía total del cúmulo de Al_nM .

1.13.3. Electronegatividades y Durezas Químicas

La electronegatividad (ξ) y la dureza química (η), se definen en un trabajo publicado por Pearson⁶². La **EN** se define como la capacidad de un átomo en una molécula a atraer electrones hacia sí mismo⁶³, pero Ralph Pearson⁶² ha optado por definir a la electronegatividad como el promedio de energía entre la IP y EA , quedando esta definición de la siguiente forma:

$$\xi = \frac{(IP + EA)}{2} \quad (1.52)$$

siendo ξ la electronegatividad. Ahí mismo definen a la **CH** como la mitad de la diferencia de energía entre la IP y la EA . Es decir:

$$\eta = \frac{(IP - EA)}{2} \quad (1.53)$$

siendo η la dureza química y sugiriéndose también por Ralph Pearson⁶² que las moléculas químicamente duras (medida de la inercia química) tienen energías **HOMO-LUMO gaps** altas y las moléculas químicamente suaves (definiendo a la suavidad química como el recíproco de la dureza química) tienen energías **HOMO-LUMO gaps** bajas⁶².

1.13.4. Análisis de Poblaciones en átomos M (M=Li, Na y K)

Las cargas de Mulliken (**Mulliken Charge Population Analysis (MCPA)**, *en inglés*) provienen del análisis de poblaciones de Mulliken y proveen un criterio de estimación de cargas atómicas parciales, basándose en métodos de la química computacional. Este método fue desarrollado por Robert S. Mulliken, considerando los coeficientes de las funciones de bases en el orbital molecular $C_{\mu i}$ para la μ -ésima función de base del i -ésimo orbital molecular, la matriz de densidad es:

$$D_{\mu\nu} = 2 \sum_i C_{\mu i} C_{\nu i}^* \quad (1.54)$$

para un sistema de capa cerrada. La matriz de población entonces tiene los términos:

$$P_{\mu\nu} = D_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (1.55)$$

donde S es la matriz de traslape de las funciones de base. La suma de todos los términos de $P_{\mu\nu}$ sumados sobre μ es el gran producto orbital ($\nu - GOP_\nu$). El valor del gran producto orbital es N , el número total de electrones. La población de Mulliken asigna una carga electrónica A a un átomo dado, conocida como la gran población atómica (GAP_A) como la suma de los GOP_ν sobre todos los orbitales ν pertenecientes al átomo A . De ahí, la carga atómica se define como:

$$Q_A = Z_A - GAP_A \quad (1.56)$$

siendo Z_A el número atómico. Para una molécula homonuclear, la carga atómica Q_A debería ser cero, indicando enlace covalente, al menos que existiese cierta polaridad o deformación por el momento dipolar o multipolar haciendo que la carga de un átomo se desplace hacia el otro átomo de la misma especie química. "La distribución de carga refleja comportamiento de tipo salino". "El átomo de K en el $Al_{13}K$ neutro refleja que al calcular la carga de Mulliken y producir un valor de 0.74 mientras que el fragmento de Al_{13} tiene carga negativa"¹⁹. Este comportamiento es observado para la interacción de átomos alcalinos con el fragmento Al_{13} .

1.14. Interacciones Covalentes y No-Covalentes

Ya han pasado varios años desde que Richard Bader publicó su tratado "*Átomos en Moléculas: Una teoría cuántica*". El trabajo habla acerca de la teoría cuántica de átomos en moléculas (**Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM)**, *en inglés*) y convirtió a la mecánica cuántica en una ciencia aplicable a un átomo dentro de una molécula. Cuando una propiedad molecular se puede expresar en términos de una propiedad de densidad, la contribución de un átomo a esa propiedad molecular puede ser obtenida integrando esta densidad sobre el volumen enlazado de ese átomo en la molécula.

El término "*teorema atómico virial*", nos conduce a la definición de energía atómica dentro de un sistema molecular o un cristal. Lo dicho anteriormente conduce a que algunas propiedades atribuidas a algunos átomos y grupos funcionales se pueden transferir entre diferentes moléculas. Al calcular el gradiente de la densidad electrónica de un sistema atómico, molecular o cristalino (y/o interacciones entre ellos), existen "*puntos críticos*" (**Critical Points (CP)**, *en inglés*) en la densidad electrónica. Dichos puntos críticos son puntos donde las primeras derivadas de la densidad se anulan, es decir:

$$\nabla\rho = \frac{d\rho}{dx}\vec{i} + \frac{d\rho}{dy}\vec{j} + \frac{d\rho}{dz}\vec{k} = \vec{0} \text{ en CP} \quad (1.57)$$

$$\nabla\rho = \frac{d\rho}{dx}\vec{i} + \frac{d\rho}{dy}\vec{j} + \frac{d\rho}{dz}\vec{k} \neq \vec{0} \text{ en todos los otros puntos} \quad (1.58)$$

donde el vector cero significa que cada componente es cero. Uno puede definir si en un punto se encuentra un mínimo local, máximo local o un punto de silla. El procedimiento es, calcular la matriz Hessiana la cual puede ser evaluada en el punto crítico de la siguiente forma:

$$A(r_c) = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \end{vmatrix}_{r=r_c} \quad (1.59)$$

La matriz Hessiana puede ser diagonalizada porque es real y simétrica. La diagonalización de la matriz se hace empleando una transformación de similaridad $U^{-1}AU = \alpha$:

$$\alpha = \left. \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{vmatrix} \right|_{r=r_c} = \begin{vmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{vmatrix} \quad (1.60)$$

La traza de la matriz Hessiana es conocida como el Laplaciano de la densidad $|\nabla^2 \rho(r)|$ y está dado por:

$$\nabla^2 \rho(r) = \nabla \cdot \nabla \rho(r) = \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \quad (1.61)$$

$$\nabla^2 \rho(r) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (1.62)$$

Los puntos críticos se clasifican por su rango (ω) y signo (σ) y se simbolizan por (ω, σ) . El rango es el número de curvaturas diferentes de cero en ρ en el punto crítico. Si existe $\omega < 3$ en un punto crítico, este punto crítico es inestable y se eliminará ante mínimas perturbaciones. Existen cuatro tipos de puntos críticos estables:

- $(3, -3)$ Tres curvaturas negativas: ρ es un mínimo local. Es un punto crítico nuclear (**Nuclear Critical Point (NCP)**, *en inglés*); es decir, el lugar donde se encuentran átomos.
- $(3, -1)$ Dos curvaturas negativas: ρ es un máximo en el plano definido por los valores propios correspondientes pero es un mínimo a lo largo del tercer eje el cual es perpendicular a este plano. Es un punto crítico de enlace (**Bond Critical Point (BCP)**, *en inglés*). Es decir, donde existen enlaces químicos.
- $(3, +1)$ Dos curvaturas positivas: ρ es un mínimo en el plano definido por los valores propios correspondientes y un máximo con respecto del tercer eje el cual es ortogonal a este plano. Es un punto crítico de anillo (**Ring Critical Point (RCP)**, *en inglés*). Es decir, donde existen anillos químicos, deslocalizaciones electrónicas y/o cierto grado de aromaticidad en ese punto.
- $(3, +3)$ Tres curvaturas positivas: ρ es un mínimo local. Es un punto crítico de caja (**Cage Critical Point (CCP)**, *en inglés*). Es decir, donde existe una región donde varios átomos encierran a dicho punto dentro de una superficie cerrada.

Se debe cumplir la relación de Poincaré-Hopf para moléculas aisladas (**Isolated Molecules (IM)**, *en inglés*) y para sistemas cristalinos (**Infinite crystals (IC)**, *en inglés*) para comprobar que se hizo de manera "correcta" la búsqueda de los **CP** en el sistema de estudio. Dicha relación es:

$$n_{NCP} - n_{BCP} + n_{RCP} - n_{CCP} = 1 \text{ en IM} \quad (1.63)$$

$$n_{NCP} - n_{BCP} + n_{RCP} - n_{CCP} = 0 \text{ en IC} \quad (1.64)$$

Lo anterior no asegura completitud y; además, inconsistencias en las igualdades anteriores indican una violación de dicho principio lo que es indicativo de que al menos un **CP** no se ha encontrado en el análisis. Al ser el Laplaciano una segunda derivada, tenemos que si $\nabla^2\rho > 0$, la densidad se encuentra localmente empobrecida y expandida con respecto a su distribución promedio; cuando $\nabla^2\rho < 0$, la densidad se encuentra localmente concentrada, estrechamente enlazada, y comprimida relativa a su distribución promedio. Una concentración de carga local se comporta como una base de Lewis (donador de electrones) mientras un empobrecimiento actúa como un ácido de Lewis (aceptor de electrones).

La superficie enlazante en un átomo dentro de una molécula es un flux diferente de cero en el campo vectorial del gradiente de la densidad electrónica, por ejemplo, no se ha cruzado por ninguno de los vectores gradientes en ningún punto. Es decir:

$$\nabla\rho(r) \cdot n(r) = 0 \quad (1.65)$$

donde $\nabla\rho(r) \cdot n(r) = 0$ se debe cumplir para todos los valores de r que pertenecen a la superficie $S(\Omega)$. En la igualdad anterior, r es la posición del vector y $n(r)$ es el vector normal unitario a la superficie $S(\Omega)$. Todas las líneas del campo vectorial del gradiente pertenecientes a una cuenca atómica convergen a un núcleo, el cual actúa como un atractor a esas líneas del campo vectorial del gradiente. Todas esas líneas de campo barren una porción de espacio físico asociado con un núcleo y la cual se identifica como la cuenca de un átomo en una molécula (**Atom In a Molecule (AIM)**, *en inglés*)⁶⁴.

Para que exista un enlace químico debe existir una "trayectoria de enlace" (**Bond Path (BP)**, *en inglés*), la cual es en el espacio real una línea simple de densidad local máxima. Dicha **BP** liga a dos **NCP** y a un **BCP**. La trayectoria de enlace es un indicador universal de enlace químico de todos los tipos: débil, fuerte, e interacciones de capa cerrada y de capa abierta. Existe una línea de energía potencial máximamente negativa enlazando a los mismos atractores los cuales comparten una trayectoria de enlace y que tiene "máxima estabilidad", en el espacio real es llamada "trayectoria virial" (**Virial Path (VP)**, *en inglés*). El conjunto de trayectorias viriales y los puntos críticos asociados constituyen la gráfica virial (**Virial Graph (VG)**, *en inglés*), la cual define la misma estructura molecular como la gráfica molecular, el campo virial y la densidad electrónica siendo homeomórficos (es una biyección entre dos espacios topológicos por una aplicación biyectiva que es continua y también su inversa).

Muchas propiedades **QTAIM** han sido correlacionadas con propiedades moleculares experimentales. Por ejemplo, la densidad electrónica en el **BCP** (ρ_b) está relacionada con las energías de enlace y el orden de enlace. La energía potencial en el **BCP** se relaciona con las energías de enlace de hidrógeno. Interacciones de apilamiento $\pi - \pi$ en dímeros de benceno han sido altamente relacionadas a **BCP** y **CCP** entre monómeros con apilamiento tipo π . Algunos autores han propuesto la construcción de un espacio vectorial a partir de propiedades de enlace en los **BCP** para comparar la similitud entre distintas moléculas y cuya cuantificación no envuelve integración espacial, no está dominada por máximos nucleares y no está plagada de problemas de alineamientos. Dicha cuantificación se hace solamente considerando que entre menor es la diferencia en longitudes de los vectores de las propiedades de **QTAIM** de dos moléculas, mayor es su similitud química.

1.14.1. Propiedades en el NCP

El promedio de una propiedad (O) para una cuenca atómica Ω , ($O(\Omega)$) se calcula como:

$$O(\Omega) = \langle \hat{O} \rangle_{\Omega} = \frac{N}{2} \int_{\Omega} dr \int [\psi^* \hat{O} \psi + (\hat{O} \psi)^* \psi] d\tau' \quad (1.66)$$

donde \hat{O} es un operador unielectrónico o una suma de operadores unielectrónicos⁶⁴.

1.14.1.1. Población electrónica en los átomos y población de cargas

La población total de electrones de un átomo en una molécula se obtiene poniendo $\hat{O} = \hat{1}$. Lo que produce:

$$N(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(r) dr \quad (1.67)$$

y la población de cargas atómicas es obtenida por la diferencia entre $N(\Omega)$ y la carga nuclear Z_{Ω} ⁶⁴:

$$q(\Omega) = Z_{\Omega} - N(\Omega) \quad (1.68)$$

1.14.1.2. Energía cinética

La energía cinética de Schrödinger atómica se obtiene por la expresión:

$$K(\Omega) = -\frac{\hbar^2}{4m} N \int_{\Omega} dr \int [\psi \nabla^2 \psi^* + \psi^* \nabla^2 \psi] d\tau' \quad (1.69)$$

y el gradiente de la energía cinética es:

$$G(\Omega) = \frac{\hbar^2}{2m} N \int_{\Omega} dr \int \nabla_i \psi^* \cdot \nabla_i \psi d\tau \quad (1.70)$$

Como la diferencia entre $K(\Omega)$ y $G(\Omega)$ se desvanece en un átomo, esto es indicativo de la precisión numérica de las integrales sobre los átomos⁶⁴.

1.14.1.3. Laplaciano

La función Laplaciana tiene las dimensiones de *electrones* \times (*longitud*)⁻⁵ y puede ser calculada como:

$$L(\Omega) = K(\Omega) - G(\Omega) \quad (1.71)$$

$$L(\Omega) = -\frac{\hbar^2}{4m} \int_{\Omega} [\nabla^2 \rho(r)] dr \quad (1.72)$$

$$L(\Omega) = -\frac{\hbar^2}{4m} \int \nabla \rho(r) \cdot n(r) dS(\Omega, r) = 0 \quad (1.73)$$

lo anterior significa que entre más se aproxime el valor de $L(\Omega)$ a cero, es mejor la calidad de la integración atómica⁶⁴.

1.14.1.4. Energía total atómica

La densidad de la energía cinética puede ser expresada como:

$$K(r) = -\frac{\hbar^2}{4m} N \int [\psi \nabla^2 \psi^* + \psi^* \nabla^2 \psi] d\tau' \quad (1.74)$$

la cual es:

$$K(r) = G(r) - \frac{\hbar^2}{4m} \nabla^2 \rho(r) \quad (1.75)$$

La energía cinética está bien definida si y solo si la integral del término Laplaciano se desvanece. La energía electrónica atómica $E_e(\Omega)$ está dada por:

$$E_e(\Omega) = T(\Omega) + \vartheta(\Omega) \quad (1.76)$$

La suma de energías atómicas produce la energía total de la molécula⁶⁴. Esta aditividad puede ser expresada como:

$$E_{total} = \sum_{\Omega} E(\Omega) \quad (1.77)$$

1.14.2. Propiedades en el BCP

1.14.2.1. Densidad electrónica en el BCP

La fuerza de un enlace químico, su orden de enlace (**Bond Order (BO)**, *en inglés*), se refleja en la densidad electrónica (ρ_b) por:

$$BO = \exp[A(\rho_b - B)] \quad (1.78)$$

donde A y B son constantes, las cuales dependen de la naturaleza de los átomos enlazantes. En general, ρ_b es mayor que 0.20 unidades atómicas (ua) en enlace compartido (covalente) y menos de 0.10 ua en interacciones de capa cerrada (por ejemplo iónico, **VDW**, hidrógeno, hidrógeno molecular, enlazado H-H, etc.). Si se considera cualquier propiedad "nula" ($\eta = 0$) de una molécula ($Q = 0$, $\delta Q = 0$, $J = 0$, $F_E = 0$, $G_A = 0$, $F_A = 0$, $\sum(F_A) = 0$, $\sum(G_A) = 0$, etc.) en la cual la contribución de sus átomos $\eta(\Omega)$ y las contribuciones de sus enlaces correspondientes no se desvanecen $\eta(\Omega|\alpha)$. Considerando a una molécula con N_a átomos, η es una suma de N_a contribuciones atómicas $\eta(\omega)$:

$$\eta = \sum_{\Omega=1}^{N_a} \eta(\Omega) = 0 \quad (1.79)$$

empleando **QTAIM** la contribución únicamente de cada enlace, anillo y caja en una molécula, cada contribución $\eta(\Omega)$ a η puede ser expresada como una suma de contribuciones de enlaces $\eta(\Omega|\alpha)$:

$$\eta(\Omega) = \sum_{\alpha=1}^{N_a(\Omega)} \eta(\Omega|\alpha) \quad (1.80)$$

donde $n_b(\Omega)$ es el número de puntos críticos de enlace para un átomo Ω y $\eta(\Omega|\alpha)$ es la contribución para $\eta(\Omega)$ desde el enlace dirigido entre átomos Ω y un átomo α . De la misma forma existen contribuciones de enlaces para moléculas neutras⁶⁴.

1.14.2.2. Laplaciano de la densidad electrónica en el BCP

El Laplaciano en el **BCP** ($\nabla^2\rho_b$) es la suma de esas tres curvaturas de la densidad en el punto crítico, las dos perpendiculares a la **BP**, λ_1 y λ_2 , siendo negativa (por convención, $|\lambda_1| > |\lambda_2|$), mientras que λ_3 , cae a lo largo de la trayectoria de enlace, es positiva. En enlace covalente las dos curvaturas negativas son dominantes y $\nabla^2 < 0$. Por ejemplo $\nabla^2 = -1.1$ ua en un enlace típico C-H. En contraste, en enlazado de capa cerrada, por ejemplo iónico, puente de hidrógeno o interacciones de Van Der Waals, la interacción se caracteriza por un empobrecimiento en la densidad en la región de contacto entre los dos átomos y $\nabla^2\rho > 0$. En un enlace de hidrógeno $N - (H \cdots O) = C$ se tiene que $\nabla^2\rho_b = +0.3$ ua. En enlace fuertemente polar (p. ej., $C - X$ donde $X = O, N, F$) existe una acumulación significativa de la densidad electrónica entre los núcleos, como en el caso de interacciones compartidas, pero el Laplaciano en este caso puede tener cualquier signo. Es por esto que se requiere de un análisis de interacciones no covalentes (**Non Covalent Interactions (NCI)**, *en inglés*) para conocer más a fondo la naturaleza química de estas interacciones⁶⁴.

1.14.2.3. Densidades de energía en el BCP

Las densidades de energía potencial, cinética y total son empleadas para resumir la mecánica de una interacción enlazante. La densidad de energía potencial, ϑ , también se conoce como campo virial, es el campo efectivo potencial promedio experimentado por un solo electrón en el punto r en un sistema multipartículas. El campo virial evaluado en cualquier punto en el espacio siempre es negativo y su integral en todo el espacio produce la energía potencial total de la molécula. La densidad de energía cinética y el Laplaciano pueden ser escritas como:

$$\left(\frac{\hbar^2}{4m}\right) \nabla^2\rho(r) = 2G(r) + \vartheta(r) \quad (1.81)$$

donde:

$$G(r) = \frac{\hbar^2}{2m} N \int \nabla \psi^* \psi d\tau' \quad (1.82)$$

donde $G(r)$ es el gradiente de la densidad de energía cinética y ψ es una función de onda antisimétrica multielectrónica. Como siempre tenemos que $G(r) > 0$ y $\vartheta < 0$, implica que en un **BCP** las interacciones para las cuales $\nabla^2 \rho_b < 0$ indica que existe una reducción local en la energía potencial. En caso contrario, interacciones en las cuales $\rho_b^2 > 0$ son dominadas por un exceso de energía cinética. La densidad de energía total electrónica es:

$$H_b = G_b + \vartheta_b \quad (1.83)$$

El valor de H_b es negativo para interacciones con electrones compartidos, su magnitud refleja el grado de covalencia de la interacción⁶⁴.

1.14.3. Propiedades en el RCP

Existen varios índices de aromaticidad. Uno de ellos se calcula como:

$$\theta = 1 - \frac{n}{c} \left(\sum_{i=1}^n (\delta_0 - \delta_i)^2 \right)^{(1/2)} \quad (1.84)$$

donde n es el número de átomos de carbono en el anillo y δ_0 y δ_i son la deslocalización total de un átomo de carbono con todos los demás átomos en un benceno en el anillo dado. c , es una constante, tal que θ es 0 para el ciclohexano y 1 para el benceno y su valor depende del nivel de aproximación empleado⁶⁴.

1.15. Funciones de Fukui

Las funciones de Fukui son funciones que describen las densidades electrónicas en un orbital frontera, como un resultado de pequeños cambios en el número total de electrones. Son indicadores para predecir reactividades por ataques nucleofílicos, mediante la función de Fukui de ataque nucleofílico (**FNA**), electrofílicos **FEA** y por radicales **FRA**. Pueden ser empleadas para determinar las reactividades de moléculas entre otros sistemas y están relacionadas con la suavidad local de un sistema. Pueden ser empleadas para predecir enlaces moleculares entre moléculas y ligantes, detectar sitios de activación y plegamientos de proteínas. Las funciones de Fukui están relacionadas en parte a la **Teoría del Orbital Frontera**, la cual discute como los nucleófilos atacan al orbital **HOMO** mientras que al mismo tiempo reemplaza sus electrones excedentes en el **LUMO**. La función de Fukui para la adición de un electrón a una molécula es como sigue (para ataque nucleofílico):

$$f^+(r) = \rho_{N+1}(r) - \rho_N(r) \approx \rho^{LUMO}(r). \quad (1.85)$$

La siguiente función representará a la función en términos de la remoción de un electrón desde la molécula (para ataque electrofílico):

$$f^-(r) = \rho_N(r) - \rho_{N-1}(r) \approx \rho^{HOMO}(r). \quad (1.86)$$

Y por último, la función de Fukui para ataque por radicales es:

$$f^0(r) = \frac{f^+(r) + f^-(r)}{2} = \frac{\rho_{N+1}(r) - \rho_{N-1}(r)}{2} \approx \frac{\rho^{HOMO} + \rho^{LUMO}}{2}. \quad (1.87)$$

En resumen, la función de Fukui puede ser empleada para determinar las reactividades de las moléculas hacia otras moléculas.

1.16. Función de localización electrónica

La función de localización electrónica (**ELF**, *en inglés*) indica la probabilidad de encontrar a un par electrónico en un sistema molecular y está acotada entre los valores de 0 y 1. Cuando

la **ELF** tiene un valor de 0 encontramos un cero por ciento de probabilidades de encontrar a un par electrónico en dicho punto o región, mientras que si se obtiene un valor de uno, se considera que se tiene un cien por ciento de probabilidades encontrar a un par electrónico en dicho punto o región en el espacio. Mientras mayor es el valor de la **ELF** mayor es la probabilidad del movimiento electrónico confinado en dicho punto o región. Si los electrones están completamente localizados, pueden ser distinguidos de los del exterior. La expresión matemática para la **ELF** es:

$$ELF(r) = \frac{1}{1 + [D(r)/D_0(r)]^2} \quad (1.88)$$

donde

$$D(r) = \frac{1}{2} \sum_i \eta_i |\Phi_i(r)|^2 - \frac{1}{8} \left(\frac{|\nabla \rho_\alpha(r)|^2}{\rho_\alpha(r)} + \frac{|\nabla \rho_\beta(r)|^2}{\rho_\beta(r)} \right) \quad (1.89)$$

$$D_0(r) = \frac{3}{10} (6\pi^2)^{2/3} [\rho_\alpha(r)^{5/3} + \rho_\beta(r)^{5/3}] \quad (1.90)$$

para sistemas de capa cerrada, como $\rho_\alpha = \rho_\beta = (1/2) \rho$, D y D_0 pueden ser expresados como:

$$D(r) = \frac{1}{2} \sum_i \eta_i |\nabla \Phi_i(r)|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(r)|^2}{\rho(r)} \quad (1.91)$$

$$D_0(r) = (3/10)(3\pi^2)^{2/3} \rho(r)^{5/3} \quad (1.92)$$

ELF se encuentra dentro del rango entre $[0, 1]$. Un valor grande en la **ELF** indica que los electrones están altamente localizados, sugiriendo la presencia de un enlace covalente, un par solo o capas internas del átomo involucrado. Puede emplearse en moléculas, cristales atómicos, compuestos de coordinación, cúmulos y para diferentes problemas como estructura atómica, clasificación del enlace químico, verificación del cambio de carga en el enlace y aromaticidad⁶⁵.

Capítulo 2

Metodología computacional, sus características y propiedades

2.1. Optimización Global

La optimización puede ser definida como una herramienta para poder determinar las mejores soluciones a ciertos problemas matemáticos definidos⁶⁶, y en general, prácticamente todo puede ser optimizado, desde el gasto de alimentos y transportes, hasta el hecho de minimizar la cantidad de pintura empleada para pintar una casa. Boyd y Vandenberghe sugieren que un problema de optimización tiene la forma:

$$\begin{aligned} & \text{minimiza } f_0(\vec{x}) \\ & \text{sujeto a } f_i(\vec{x}) \leq b_i, \quad i = 1, \dots, m. \end{aligned}$$

donde el vector $\vec{x} = (x_1, \dots, x_n)$ es la *variable de optimización* del problema, la función $f_0 : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ es la función *objeto*, las funciones $f_i : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$, $i = 1, \dots, m$, son las *funciones con restricciones* (con las desigualdades), y las constantes b_1, \dots, b_m son los límites, o fronteras para las restricciones⁶⁷. Un *vector óptimo* x^* es aquél que tiene la solución del problema si y solo si tiene el valor objetivo más bajo entre todos los vectores que satisfagan las restricciones: para cualquier z con $f_1(z) \leq b_1, \dots, f_m(z) \leq b_m$, se tiene que $f_0(z) \geq f_0(x^*)$. En resumen, optimizar es encontrar los mejores valores en alguna situación (cualquiera que

sea), buscando así los mejores tiempos para realizar un procedimiento, con la menor cantidad de recursos (físicos, humanos, económicos, etc.). Nocedal y Wright sugieren que las personas optimizan en algunos de los siguientes ejemplos: optimizan al crear portafolios y evitar riesgos excesivos mientras alcanzan una alta tasa de retorno. Los fabricantes en los procesos de diseño y producción, los ingenieros ajustan parámetros para mejorar dichos diseños⁶⁸. También proponen que la naturaleza optimiza en los sistemas físicos porque ellos tienden a estados de mínima energía.

Aplicando la optimización en sistemas similares a los que se trabajaron en la presente tesis, tenemos por ejemplo el estudio que desarrollaron Lai y col., quienes proponen un algoritmo para optimizar geometrías de cúmulos bimetalicos sugiriendo ser una herramienta teórica prometedora para la determinación de estados basales de cúmulos bimetalicos⁶⁹. Además, Aguado y Kostko realizaron una búsqueda computacional de mínimos globales para cúmulos de sodio con más de 80 átomos⁷⁰. Siendo otro trabajo no menos importante, el trabajo de Collins, quien realizó simulaciones **Montecarlo** con potenciales de Gupta para encontrar las estructuras y transiciones de fusión de pequeños cúmulos de plata⁷¹. No quedándose atrás la investigación hecha por Doye, donde identifica patrones estructurales en cúmulos metálicos desordenados, donde se buscan mínimos globales para cúmulos de cadmio y zinc⁷². Otro ejemplo es el de Wilson y col., quienes presentan cálculos de nanoaleaciones de cúmulos de Ni-Al variando la composición⁷³, en los cuales las interacciones atómicas han sido modeladas por el potencial multi-cuerpos de Gupta. Además, Nouemo y col. presentan la búsqueda de un mínimo global descrito por el potencial de Gupta para cúmulos de hierro⁷⁴. También tenemos el trabajo realizado por Titantah y Karttunen, donde realizaron una parametrización de potencial interatómico de Gupta para plata y oro⁷⁵. A su vez, Raghavachari y Binkley calcularon las energías de ionización junto con las energías de cúmulos iónicos pequeños de carbono para explicar el comportamiento de su fragmentación⁷⁶. Y por último, tenemos el trabajo de Thomas y col., los cuales, realizaron espectroscopías fotoelectrónicas para cúmulos de aluminio dopados con litio²³.

En esta tesis se realizó la optimización de geometrías moleculares de los cúmulos de Al_n ($n = 3 - 15$) y Al_nM ($n = 2 - 14$, $M = \text{Li, Na o K}$) mediante el paquete computacional **GMIN**. Este código fue empleado para encontrar estructuras de mínima energía correspondientes a mínimos locales, buscando el mínimo global mediante el algoritmo "salto de cuencas" (descrito por Wales y Doye⁷⁷). **GMIN** es un programa que intenta encontrar la

energía potencial global mínima para una colección de átomos o moléculas; dicho cálculo se realiza sobre la energía potencial transformada de la superficie (**PES**), y el punto de configuración puede ser reiniciado en el último mínimo en la cadena o ser variado libremente. Se realiza una corrida de cálculo a temperatura constante con el método **Monte-carlo** (**MC**). El programa tiene diferentes potenciales empíricos y es sencillo añadir nuevos sistemas. El código computacional puede ser descargado del siguiente enlace: <http://www-wales.ch.cam.ac.uk/svn.tar.bz2>.

Las primeras 50 estructuras de cada conformero (pudiendo haber sido menos dependiendo de la cantidad de conformeros generados por **GMIN**) fueron consideradas al realizar los cálculos, y dichos conformeros fueron recalculados mediante el método de la teoría de los funcionales de la densidad (**DFT**) mediante el programa **ORCA** del cual se habló en la sección 1.11 y en la subsección 1.11.1, respectivamente. La afinación de los cálculos con un nivel de teoría más preciso (**DFT**) se realizó con el propósito de conocer las propiedades estructurales, así como también, las propiedades electrónicas de las series de los cúmulos, las cuales no pueden ser conocidas mediante cálculos de la física clásica (como en el cual está basado el algoritmo de **GMIN**).

2.1.1. Metodología Computacional

Se realizaron optimizaciones de geometrías de cúmulos de Al_n ($n = 3 - 15$) y Al_nM ($n = 2 - 14$, $M = Li, Na$ o K) mediante el código **GMIN** con el objetivo de buscar mínimos globales (con el algoritmo "salto de cuencas"⁷⁷). Los parámetros de Gupta empleados para el programa **GMIN** de las interacciones entre elementos fueron obtenidos de la literatura, dichas interacciones son $Al - Al$ ⁷³ y $Al - M$ ⁷⁸. Los parámetros de $Al - M$ se calcularon como un promedio aritmético entre los parámetros de $Al - Al$ y $M - M$ para cada valor (de acuerdo con lo reportado por Aguado y López⁷⁹). Los parámetros de cálculo empleados en el programa **GMIN** para cúmulos de aluminio $Al - Al$ en cúmulos de aluminio puros, fueron obtenidos del trabajo de Wilson y col.⁷³.

Los parámetros empleados en el paquete **GMIN** para los cúmulos de aluminio con litio, considerando a las interacciones $Li - Li$, $Na - Na$ y $K - K$ fueron extraídos del trabajo

reportado por Li y col.⁷⁸. Dichos parámetros se encuentran reportados en la tabla 2.1.

| Tipo de interacción | A | p | q | x_i | r_0 |
|---------------------|---------|----------|---------|---------|--------|
| Al-Al | 0.122 | 8.6120 | 2.516 | 1.31600 | 2.8638 |
| Al-Li | 0.0775 | 8.181 | 1.626 | 0.821 | 4.177 |
| Li-Li | 0.033 | 8.181 | 0.737 | 0.325 | 5.490 |
| Al-Na | 0.06898 | 9.3715 | 1.909 | 0.80357 | 3.2815 |
| Na-Na | 0.01596 | 10.13094 | 1.30218 | 0.29114 | 3.699 |
| Al-K | 0.0713 | 9.596 | 1.928 | 0.789 | 3.6155 |
| K-K | 0.0205 | 10.58 | 1.34 | 0.26259 | 4.367 |

TABLA 2.1: Parámetros de Gupta empleados para búsqueda de mínimo global de geometrías optimizadas.

Posteriormente, para los cúmulos donde se encontraron más de 50 confórmeros de la misma especie química, solamente se usaron los primeros 50 confórmeros de cada cúmulo (o de existir menos, los que se hayan encontrado) para ser recalculados mediante el método de **DFT** en el programa Orca 3.0.1⁵⁹ empleando el funcional **PBE**⁸⁰ y los conjuntos de bases Ahlrichs-VDZ⁸¹ y Ahlrichs SVPalls1+f⁸². Además, el método **RI**⁸³ fue empleado en conjunción con el conjunto de bases auxiliares SV/J⁸⁴. Las tolerancias en convergencia usados para estos cálculos fueron una tolerancia en cambio de energía (*TOLE*) de 5.0×10^{-6} Eh, un gradiente máximo (*TolMAXG*) de 3.0×10^{-4} Eh/bohr, un gradiente RMS (*TolRMSG*) de 1.0×10^{-4} Eh/bohr, un desplazamiento máximo (*TolMAXD*) de 4.0×10^{-3} bohr y un desplazamiento RMS (*TolRMSD*) de 2.0×10^{-3} bohr. En la optimización no se impusieron restricciones de simetría y las estructuras optimizadas incluyen posibles distorsiones de Jahn-Teller¹⁹.

Las propiedades de estabilidad y reactividad química calculadas fueron para todos los cúmulos con energías mínimas globales: **IP**, **EA**, Energías **HOMO-LUMO**, **BE**, **EN**, **CH**, Densidad electrónica (**Electron Density (ED)**, *en inglés*), **MCPA** y análisis de población de espín de Mulliken (**Mulliken Spin Population Analysis (MSPA)**, *en inglés*). Y se graficaron los canales de fragmentación de todas las series de cúmulos.

Además, se mapearon las siguientes propiedades para los cúmulos más estables (cúmulos mágicos, es decir, con cerraduras de capas electrónicas): **ED**, Orbital Molecular de más Alta Energía Ocupado (**Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO)**, *en inglés*) y Orbital Molecular de más Baja Energía no Ocupado (**Lowest Unoccupied Molecular Orbital**

(**LUMO**), *en inglés*) y la geometría de la molécula en el modelo de bolas y varillas; y por último, las funciones de Fukui en las moléculas más estables. Además, se mapearon la Función de Localización Electrónica (**Electron Localization Function (ELF)**, *en inglés*) para predecir tipos de interacciones interatómicas. Y por último, se calcularon propiedades de la teoría cuántica de átomos en moléculas para los cúmulos más estables (mágicos).

Capítulo 3

Resultados y discusión

3.1. Estructuras geométricas

Se han reportado diferentes estructuras de estado basal para cúmulos de aluminio puros. En contraste con los cúmulos de aluminio dopados con metales alcalinos, solamente algunos cúmulos han sido analizados en la literatura. En la figura 3.1, se encuentran las diferencias de energía entre los confórmeros con las energías más bajas (mínimos globales) y de aquellos confórmeros con energías mayores en los cúmulos de las series de Al_n^q ($n = 3 - 15$; $q = -1, 0$ y 1) y Al_nM^q ($n = 2 - 14$; $M = \text{Li, Na o K}$; $q = -1, 0$ y 1) reoptimizados por **DFT** (primero se obtuvieron las geometrías mediante el paquete **GMIN** y después, se reoptimizaron las geometrías mediante el código **ORCA** con el nivel de teoría de **DFT**). En las figuras 3.1-a), 3.1-b) y 3.1-c) se encuentran todos los confórmeros encontrados en el intervalo de energías entre 0 y 1.5 eV para todos los cúmulos aniónicos, neutros y catiónicos, respectivamente.

La figura 3.1 es una referencia para mostrar a los confórmeros encontrados para cada especie química y los confórmeros que posiblemente puedan existir entre las energías dentro del intervalo entre 0 y 1.5 eV. Los valores de energía en el eje "y" fueron limitados a 1.5 eV porque este valor corresponde a una energía térmica de 17,410 K, la cual es muy superior que la energía térmica correspondiente a la temperatura ambiente (300 K). Aquellos cúmulos con energía igual a cero, son considerados mínimos globales (**Global Minima (GM)**, *en inglés*) y los cálculos de **DFT** fueron realizados a temperatura del cero absoluto (no se emplearon correcciones de temperatura en los cálculos de **DFT**). Dicha figura también sugiere que es

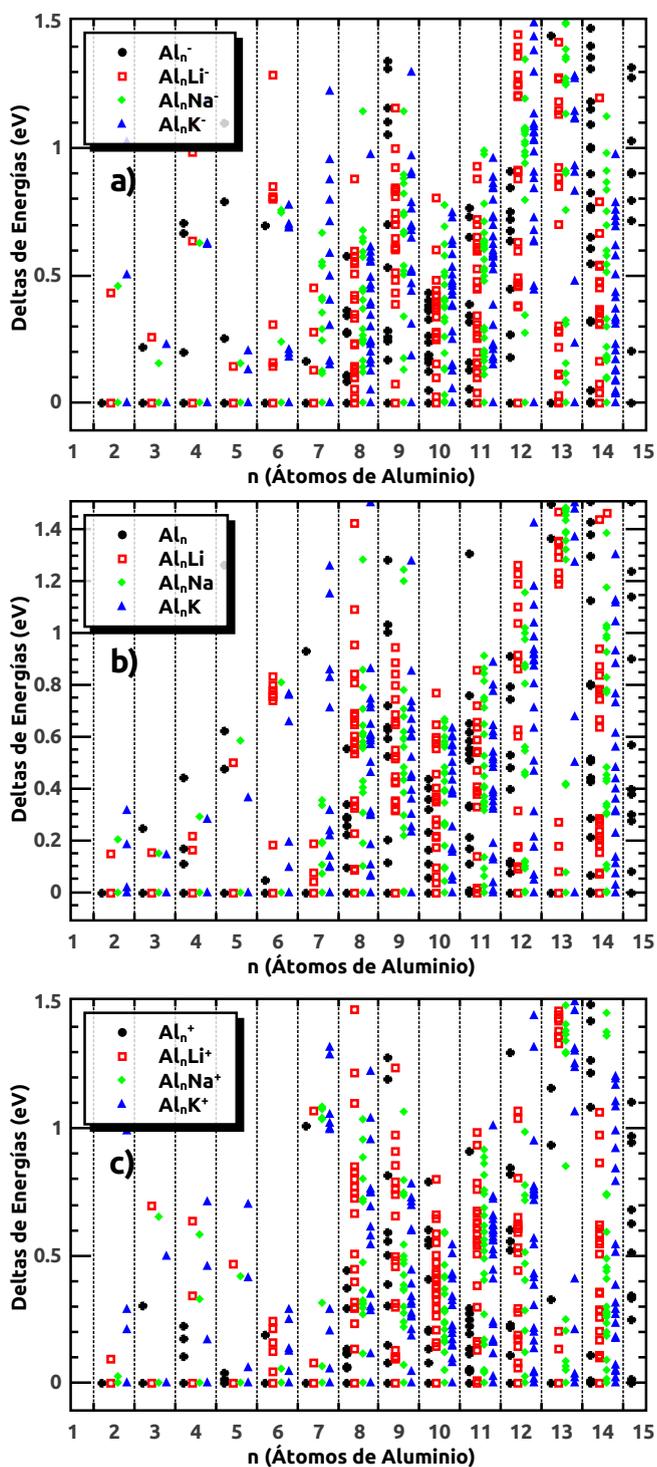


FIGURA 3.1: Diferencias de energías con respecto del cúmulo con energía mínima global para los sistemas a) Al_n^- y Al_nM^- , b) Al_n y Al_nM y c) Al_n^+ y Al_nM^+ .

posible encontrar diversos conformeros para algunas especies químicas, a temperatura ambiente.

Es realmente importante tener mínimos globales y estructuras pertenecientes a mínimos locales que puedan ser observados experimentalmente a temperatura ambiente. Khanna y col. muestran la importancia en las diferencias de energías entre diferentes conformeros, mencionando que el icosaedro en estado basal del cúmulo de Al_{13} está solamente 0.23 eV por debajo de la energía total de la estructura decaedro¹⁹; además, remarcando la importancia entre los diferentes conformeros, puntualizamos el trabajo de Bergeron y col., quienes muestran que el espectro fotoelectrónico observado para el ión Al_{13}^- está en acuerdo con la estructura icosaedro⁸⁵.

La figura 3.1-a) muestra que a temperatura ambiente (entre 0 y 0.025 eV aproximadamente) se encontró a un conformero solamente para las nuclearidades de aluminio $n = 2$ y 13 en los cúmulos de la serie de Al_n^- , y con nuclearidades distintas existen distintas cantidades de conformeros en ese intervalo de energías. En lo que respecta a la serie de cúmulos de Al_nLi^- dentro del intervalo entre 0 y 1.5 eV, se presentan dos conformeros para $n = 2, 3$ y 5, cuatro conformeros para $n = 4$. Para el resto de nuclearidades de aluminio (n) existe una cantidad muy variada de conformeros. En la serie de Al_nNa^- en el mismo intervalo entre 0 y 1.5 eV, tenemos dos conformeros para $n = 2, 3$ y 5, para $n = 4$ tenemos tres conformeros, mientras que para $n = 6$ se obtuvieron cuatro conformeros. Considerando a las demás nuclearidades, se observaron diferentes cantidades de conformeros mediante dichos cálculos realizados por **DFT**. Para la serie de Al_nK^- con energías entre 0 y 1.5 eV, tenemos tres conformeros para $n = 2, 4$ y 5, para $n = 3$ tenemos dos conformeros y para el resto de nuclearidades tenemos una cantidad muy variada de conformeros. En general, las figuras 3.1-b) y 3.1-c) muestran información de interés para la detección de mínimos globales.

Se encontraron un total de 168 cúmulos, los cuales son considerados mínimos globales. Dichos mínimos globales incluyen a las especies aniónicas, neutras y catiónicas. Sin embargo, en el presente trabajo de tesis se analizaron a profundidad 14 especies químicas, de las cuales once de ellas son consideradas "mágicas" por ser sistemas de capa electrónica cerrada; mientras que las otras tres son interesantes por ser especies químicas aromáticas (con deslocalización electrónica).

Tales cúmulos mágicos son los cúmulos de Al_2M^- ($M=Li, Na$ o K) con 8 electrones de valencia, los cúmulos de Al_6M^- ($M=Li, Na$ o K) con veinte electrones de valencia, los cúmulos de $Al_{13}M$ ($M=Li, Na$ o K) con cuarenta electrones de valencia, el cúmulo de Al_7^+ con veinte electrones de valencia, el Al_6 con 18 electrones de valencia y el cúmulo de Al_{13}^- con cuarenta electrones de valencia. Los cúmulos aromáticos de Al_4M^- ($M=Li, Na$ o K) contienen 14 electrones de valencia, y aunque no son cúmulos mágicos su energía **HOMO-LUMO** resultó muy alta con respecto de sus vecinos en nuclearidades cercanas, como se observa en la figura 3.18.

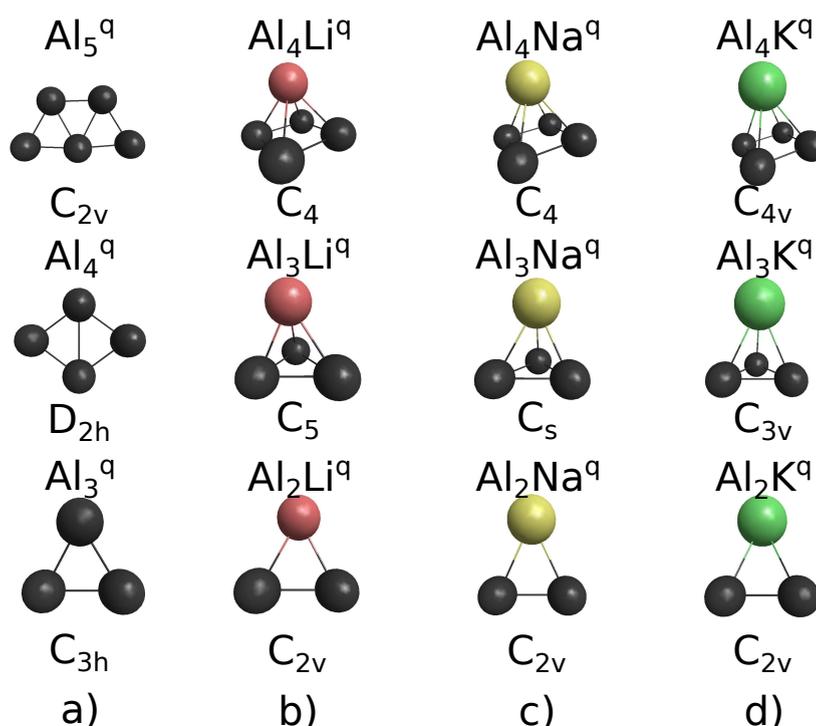


FIGURA 3.2: Estructuras de energías mínimas globales para cúmulos de: a) Al_n^q ($n = 3 - 5$; $q = -1, 0$ y 1), b) Al_nLi^q ($n = 2 - 4$; $q = -1, 0$ y 1), c) Al_nNa^q ($n = 2 - 4$; $q = -1, 0$ y 1) y d) Al_nK^q ($n = 2 - 4$; $q = -1, 0$ y 1). El grupo de simetría puntual de cada isómero es mostrado debajo de cada representación geométrica. Las esferas indican los átomos de Al: negra, Li: roja, Na: amarilla y K: verde.

En la figura 3.2 se encuentran los sistemas de estados basales para los cúmulos de Al_n^q ($n = 3 - 5$; $q = -1, 0$ y 1), Al_nM^q ($n = 2 - 4$; $M = Li, Na$ o K ; $q = -1, 0$ y 1) que son pertenecientes a los mínimos globales encontrados. En dicha figura, las geometrías obtenidas no se distorsionaron (debido a que conservaron su grupo de simetría puntual), con la pérdida de uno o dos electrones partiendo de las especies químicas aniónicas. Lo anterior significa

que por la extracción de un electrón en los sistemas aniónicos para convertirlos a neutros, su simetría no se modifica. Lo mismo ocurre al ionizar a los sistemas neutros para hacerlos cationes, conservándose en todos los sistemas las simetrías moleculares aunque existan ligeras variaciones en las longitudes y ángulos de enlace.

Los sistemas aniónicos pertenecientes a la figura 3.2, debido a que son los que tienen las distancias interatómicas más cortas tienen mayor empaquetamiento atómico. Para el sistema de Al_3^- se obtuvo una simetría molecular C_{3h} con tres distancias interatómicas Al-Al cuyos valores son cercanos a 2.52 Å y tres ángulos Al-Al-Al próximos a 60°. La geometría del Al_2Li^- tiene una simetría molecular C_{2v} y en ella existen dos tipos de distancias, una Al-Al cuyo valor es de 2.54 Å y dos distancias Al-Li cuyos valores son cercanos a 2.77 Å ; también se presentan un ángulo Al-Li-Al de 54.55° y dos ángulos Li-Al-Al de 62.72° en promedio. Lo anterior sugiere, que al existir una distancia mayor entre los átomos de Al con el Li (comparando a la estructura Al_3^- con la Al_2Li^-), se incrementan un poco las distancias en uno de los vértices (donde está el Li); lo anterior hace que el ángulo Al-Li-Al disminuya su valor desde 60° hasta 54.55°, con el intercambio de uno de los átomos de Al en el Al_3^- por un átomo de Li, incrementando así los ángulos Li-Al-Al. En el sistema Al_2Na^- cuya simetría es C_{2v} se registraron dos distancias Al-Na de 3.11 Å aproximadamente; y una distancia Al-Al de 2.57 Å , generándose un ángulo Al-Na-Al de 48.67°, lo que significa que se incrementa la distancia entre el átomo de Na con respecto de los átomos de aluminio en el fragmento de Al_2^- . El Al_2K^- en estado basal cuya simetría es C_{2v} obtuvo una distancia Al-Al de 2.56 Å y dos distancias de ≈ 3.54 Å ; además de un ángulo de Al-K-Al de 42.46° indicando que aumentan las distancias entre el átomo de K y el fragmento de molécula Al_2^- y que se reduce el ángulo Al-K-Al con respecto de la molécula de Al_2Na^- . Se puede observar que la tendencia del aumento de los radios atómicos r_M (donde $M = Li, Na$ o K) es $r_{Li} \leq r_{Na} \leq r_K$.

Para el sistema Al_4^- cuya simetría molecular es D_{2h} se tienen cuatro distancias interatómicas Al-Al de ≈ 2.55 Å , una distancia de 3.04 Å y una distancia de ≈ 4.09 Å , formando una geometría plana rómbica. La molécula de Al_3Li^- tiene una simetría molecular C_5 , formando un tetraedro y tiene dos enlaces Al-Al de 2.55 Å , un enlace Al-Li de 2.67 Å , un enlace Al-Al de 2.80 Å y dos enlaces Al-Li de ≈ 2.82 Å . La molécula de Al_3Na^- tiene una simetría molecular C_s , con una distancia Al-Al de 2.51 Å , dos distancias Al-Al de ≈ 2.70 Å , dos distancias interatómicas Al-Na de ≈ 3.07 Å y una distancia Al-Na de 3.19 Å . El cúmulo Al_3K^- en estado basal cuya simetría molecular es C_{3v} forma una estructura tetraédrica y

dos distancias interatómicas Al-Al de 2.55 Å , una distancia Al-Al de 2.80 Å , una distancia Al-K de 3.44 Å y dos distancias Al-K de ≈ 3.53 Å . Las tres moléculas de Al_3M^- ($M = \text{Li, Na y K}$) tienen una estructura tetraédrica y su base es un fragmento de Al_3^- con el metal M aproximadamente centrado por encima de dicha base.

La molécula en estado basal de Al_5^- tiene una simetría molecular C_{2v} y tiene una estructura plana casi triangular pero truncada en uno de los vértices. Tiene cinco distancias r_{Al-Al} Al-Al que se encuentran entre $2.54 \leq r_{Al-Al} \leq 2.59$, dos distancias Al-Al entre $2.68 \leq r_{Al-Al} \leq 2.70$. El cúmulo Al_4Li^- tiene una simetría molecular C_4 y una estructura piramidal con base aproximadamente cuadrada; en este se encontraron cuatro distancias Al-Al de ≈ 2.60 Å y cuatro distancias Al-Li de ≈ 2.85 Å . La molécula de Al_4Na^- tiene una simetría molecular C_4 y es una pirámide con base cuadrada; se encontraron en ella cuatro distancias interatómicas Al-Al de 2.60 Å , cuatro distancias Al-Na de $3.14 \leq r_{Al-Al} \leq 3.15$. El sistema Al_4K^- tiene una simetría molecular C_{4v} y es una pirámide con base casi cuadrada; en este sistema se obtuvieron cuatro distancias interatómicas Al-Al de ≈ 2.60 Å y cuatro distancias Al-K de 3.51 Å . Todas las estructuras de Al_4M^- tienen una estructura piramidal con base cercanamente a un cuadrado y es como si existiera un fragmento de Al_4^- unido con un átomo de metal M por encima de dicha base.

En las figuras 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7 y 3.8 se muestran los mínimos globales de las series de Al_n y Al_nM , de las cuales se encuentran las estructuras que tienen entre tres y cinco átomos que no se deforman, las estructuras aniónicas que contienen entre seis y diez átomos en total, las estructuras aniónicas que tienen entre once y quince átomos en total, las estructuras neutras que tienen entre seis y diez átomos en total, las estructuras neutras que contienen entre once y quince átomos en total, las estructuras catiónicas que contienen entre seis y diez átomos en total y las estructuras catiónicas que contienen entre once y diez átomos en total dentro del cúmulo, respectivamente.

Las tendencias observadas en la formación de las geometrías de los cúmulos de Al_n aniónicos y neutros mediante la nucleación por adhesión sucesiva de unidades de átomos de aluminio son, en general: una estructura lineal de dos átomos de aluminio seguida por la adhesión de un átomo más para formar una estructura plana trigonal de tres átomos de aluminio. Al añadirle otro átomo de aluminio, se forma una estructura plana cuadrangular de cuatro átomos de aluminio. Al absorber un átomo de aluminio más en el proceso de nucleación, se forma

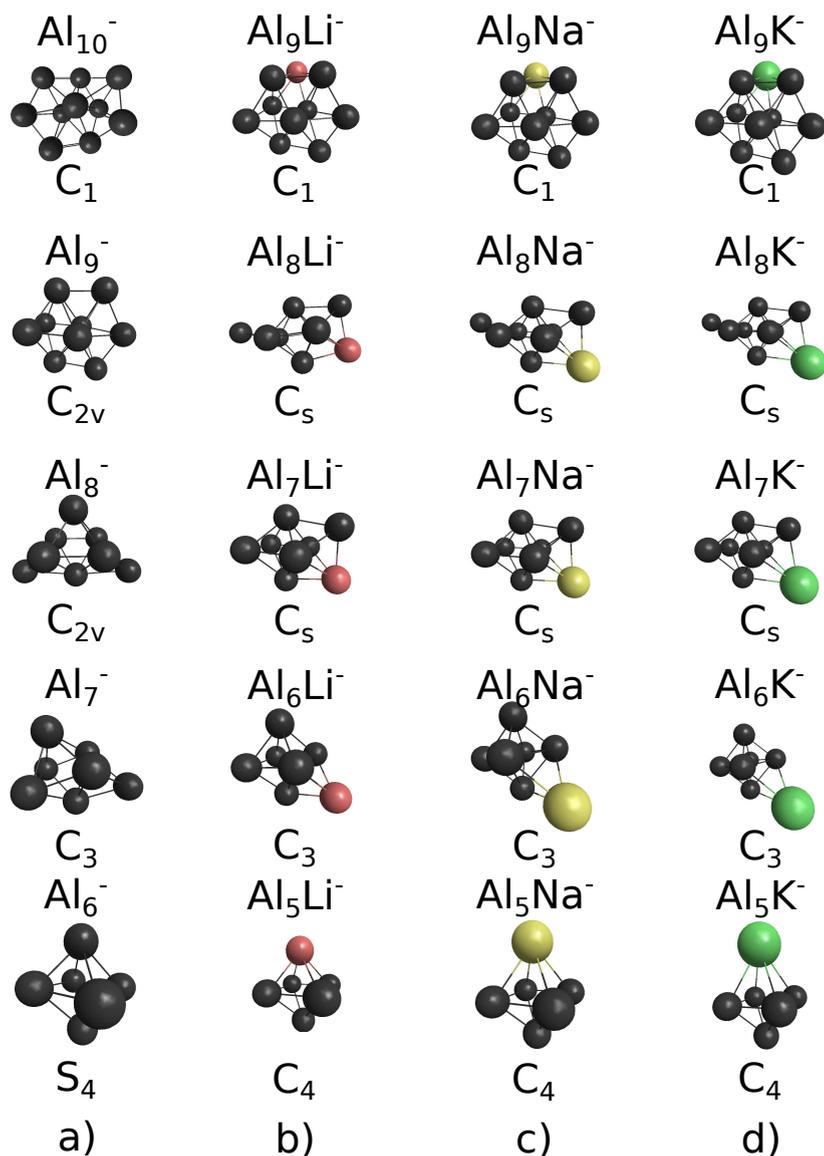


FIGURA 3.3: Mínimos globales de cúmulos aniónicos con cantidades totales de átomos entre seis y diez átomos en cada molécula, representando a las distintas especies químicas: a) Al_n^- ($n = 6 - 10$), b) Al_nLi^- ($n = 5 - 9$), c) Al_nNa^- ($n = 5 - 9$) y d) Al_nK^- ($n = 5 - 9$). El grupo de simetría puntual de cada isómero es mostrado debajo de cada representación geométrica. Las esferas indican los átomos de Al: negra, Li: roja, Na: amarilla y K: verde.

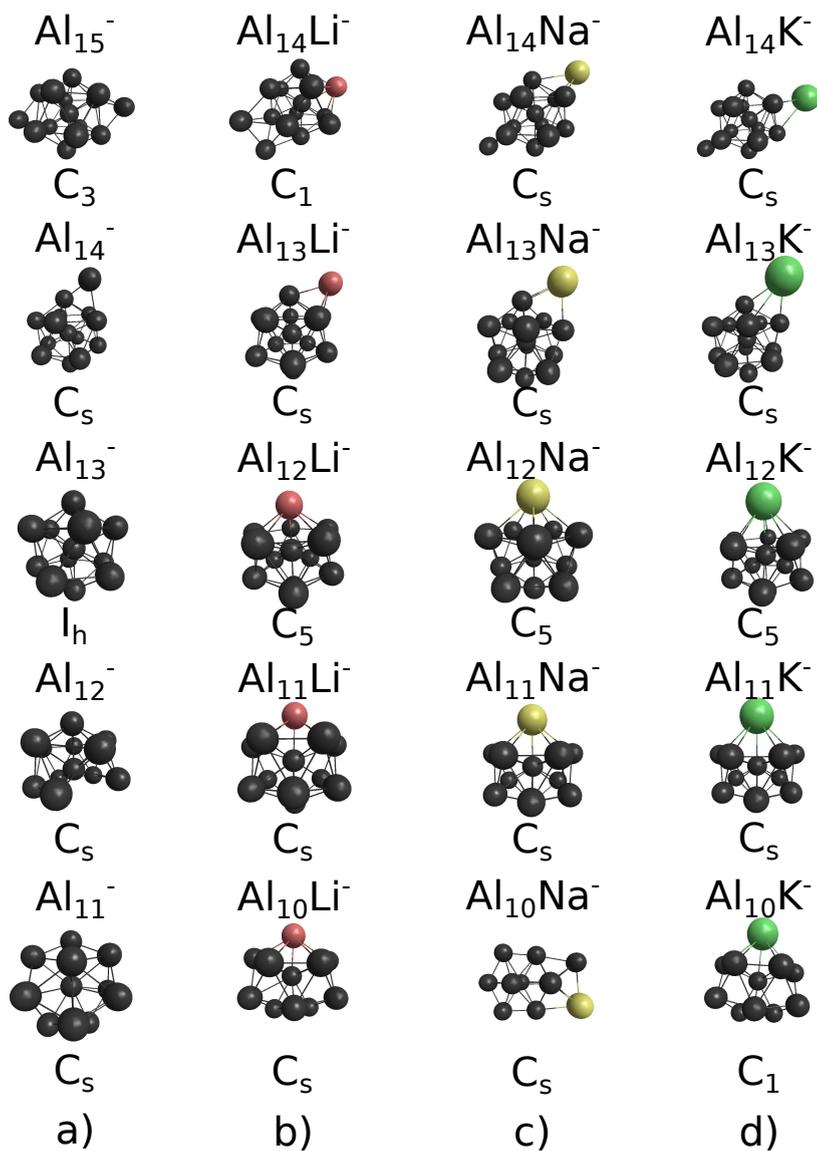


FIGURA 3.4: Mínimos globales de cúmulos aniónicos con cantidades totales de átomos entre once y quince átomos en cada molécula, representando a las distintas especies químicas: a) Al_n^- ($n = 11 - 15$), b) Al_nLi^- ($n = 10 - 14$), c) Al_nNa^- ($n = 10 - 14$) y d) Al_nK^- ($n = 10 - 14$). El grupo de simetría puntual de cada isómero es mostrado debajo de cada representación geométrica. Las esferas indican los átomos de Al: negra, Li: roja, Na: amarilla y K: verde.

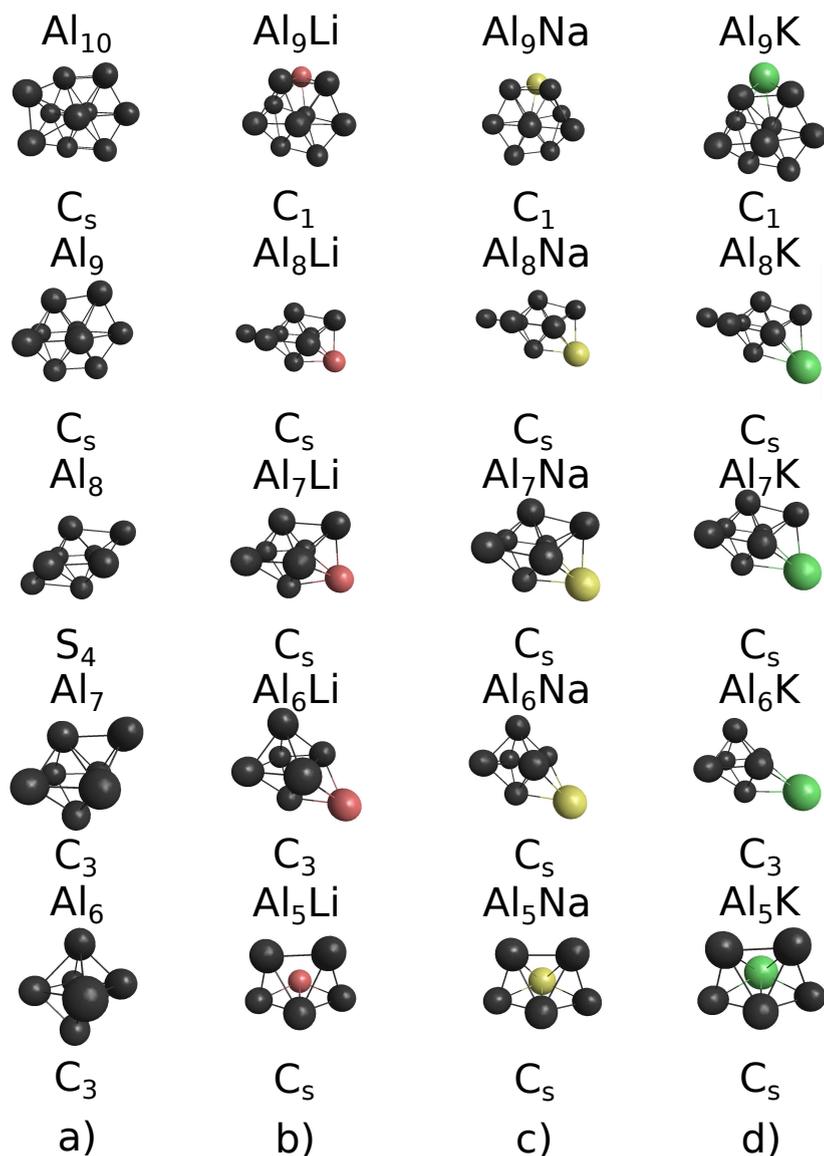


FIGURA 3.5: Mínimos globales de cúmulos neutros con cantidades totales de átomos entre seis y diez átomos en cada molécula, representando a las distintas especies químicas: a) Al_n ($n = 6 - 10$), b) Al_nLi ($n = 5 - 9$), c) Al_nNa ($n = 5 - 9$) y d) Al_nK ($n = 5 - 9$). El grupo de simetría puntual de cada isómero es mostrado debajo de cada representación geométrica. Las esferas indican los átomos de Al: negra, Li: roja, Na: amarilla y K: verde.

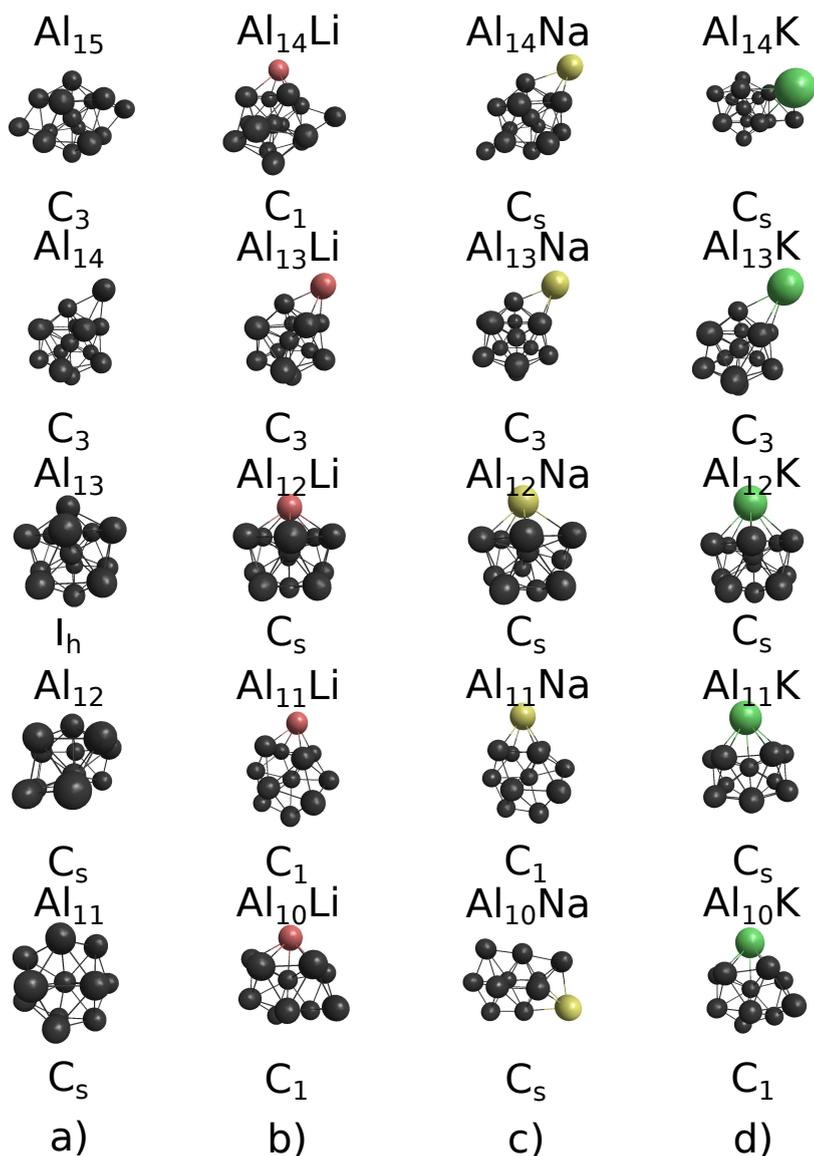


FIGURA 3.6: Mínimos globales de cúmulos neutros con cantidades totales de átomos entre once y quince átomos en cada molécula, representando a las distintas especies químicas: a) Al_n ($n = 11 - 15$), b) Al_nLi ($n = 10 - 14$), c) Al_nNa ($n = 10 - 14$) y d) Al_nK ($n = 10 - 14$). El grupo de simetría puntual de cada isómero es mostrado debajo de cada representación geométrica. Las esferas indican los átomos de Al: negra, Li: roja, Na: amarilla y K: verde.

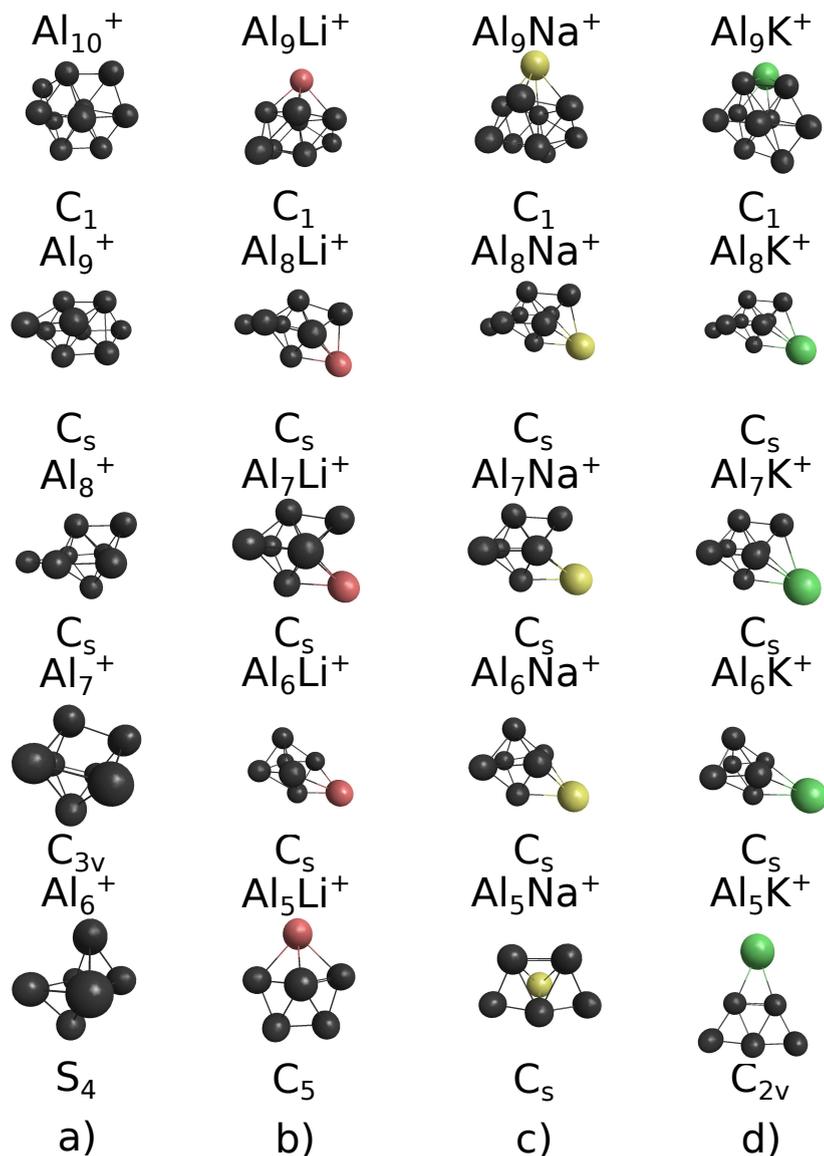


FIGURA 3.7: Mínimos globales de cúmulos catiónicos con cantidades totales de átomos entre seis y diez átomos en cada molécula, representando a las distintas especies químicas: a) Al_n^+ ($n = 6 - 10$), b) Al_nLi^+ ($n = 5 - 9$), c) Al_nNa^+ ($n = 5 - 9$) y d) Al_nK^+ ($n = 5 - 9$). El grupo de simetría puntual de cada isómero es mostrado debajo de cada representación geométrica. Las esferas indican los átomos de Al: negra, Li: roja, Na: amarilla y K: verde.

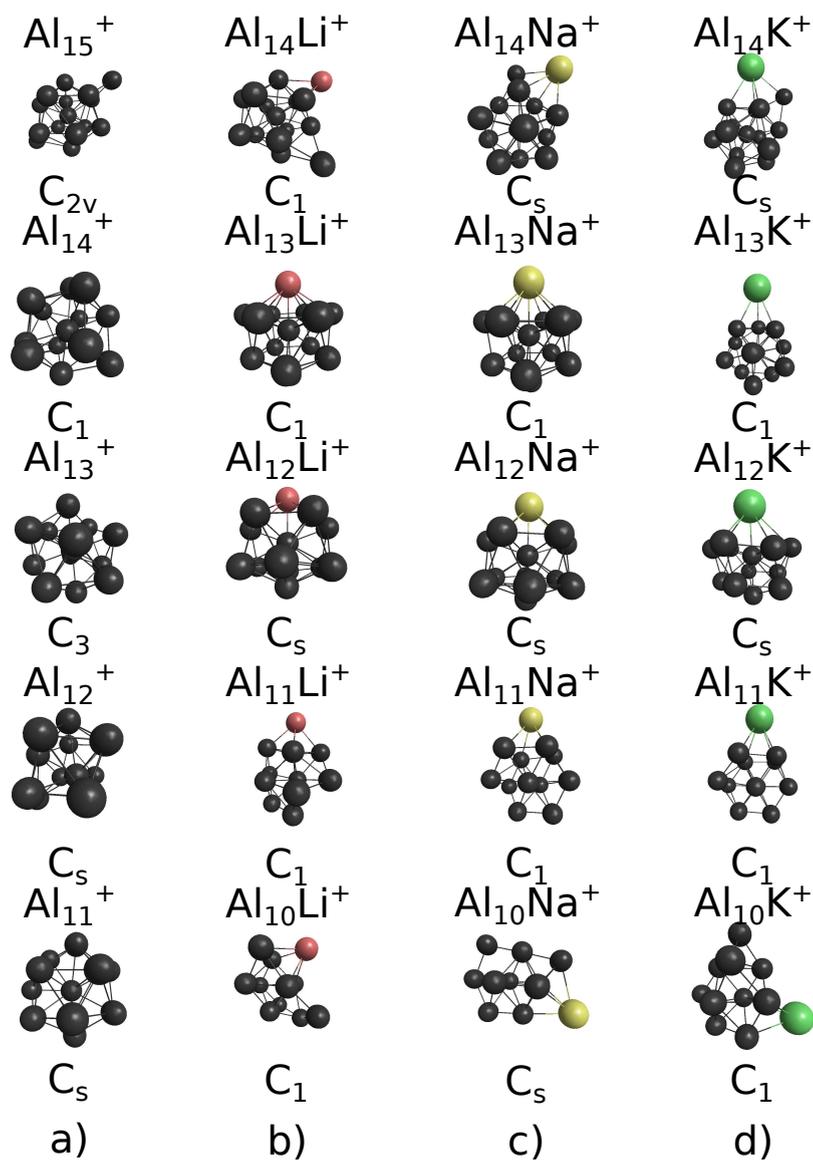


FIGURA 3.8: Mínimos globales de cúmulos catiónicos con cantidades totales de átomos entre once y quince átomos en cada molécula, representando a las distintas especies químicas: a) Al_n^+ ($n = 11 - 15$), b) Al_nLi^+ ($n = 10 - 14$), c) Al_nNa^+ ($n = 10 - 14$) y d) Al_nK^+ ($n = 10 - 14$). El grupo de simetría puntual de cada isómero es mostrado debajo de cada representación geométrica. Las esferas indican los átomos de Al: negra, Li: roja, Na: amarilla y K: verde.

una estructura plana pentaédrica con cinco átomos de aluminio. Después, al añadirle otro átomo de aluminio se da origen a una estructura octaédrica tridimensional con seis átomos de aluminio. Luego, al ser añadido otro átomo de aluminio, se forma una estructura octaédrica con un átomo de aluminio más por encima de una de las caras (Al_7). Después, tenemos la adhesión de un átomo más de aluminio, lo que da lugar a la formación de una estructura octaédrica en dos diferentes caras (ocho átomos de aluminio). Además, con la inserción de uno a dos átomos, comienza a ocurrir una distorsión desde la estructura octaédrica hacia la formación de una cercanamente a un esferoide de revolución (con nueve y diez átomos de aluminio). Inmediatamente, ocurre otra distorsión hacia la formación de la estructura icosaédrica (once y doce átomos de aluminio). Luego, ocurre una generación de una estructura icosaédrica de trece átomos de aluminio; y por último, el crecimiento desde el núcleo de la estructura icosaédrica con más átomos por encima del icosaedro (catorce y quince átomos de aluminio). En lo que respecta a los cúmulos de aluminio catiónicos, siguen una tendencia similar, pero deformadas en comparación con las estructuras aniónicas y neutras.

Hablando de los cúmulos de aluminio dopados con metal alcalino (Al_nM) cargados negativamente; en general, la tendencia en el proceso de formación y crecimiento es: la formación de una estructura lineal de dos átomos (un átomo de aluminio y uno de metal alcalino). Seguido de la producción de una estructura plana trigonal con tres átomos (dos átomos de aluminio y uno de metal alcalino). Después, al adherirse un átomo de aluminio más, se forma una estructura tetraédrica de cuatro átomos (tres átomos de aluminio en la base y un metal alcalino por encima de esta base). Si se le agrega otro átomo de aluminio, se forma una estructura pentaédrica de cinco átomos (cuatro átomos de aluminio en la base y un átomo de metal alcalino sobre dicha base). Cuando se añade un átomo de aluminio más, se obtiene una estructura tridimensional octaédrica de seis átomos (cinco átomos de aluminio y uno de metal alcalino). Cuando se añade un átomo más de aluminio, se forma una estructura octaédrica de átomos de aluminio (seis átomos de aluminio), con un metal alcalino por encima de una de las caras. Luego, si se adhiere otro átomo de aluminio, se comienza a formar una distorsión de una estructura octaédrica a una superficie de revolución con siete átomos de aluminio con un átomo de metal alcalino. Cuando se añade otro átomo de aluminio se produce la estructura tipo icosaédrica. Luego, al introducirse un átomo de aluminio más, se genera una estructura icosaédrica (doce átomos de aluminio con un metal alcalino). Al insertarse un átomo de aluminio más, se da origen al crecimiento desde la estructura icosaédrica con más átomos sobre la superficie (trece y catorce átomos de aluminio, ambas con un átomo de metal alcalino). En general, podemos observar que las estructuras aniónicas y neutras tienen

formas simétricas. En contraste con las catiónicas tienen estructuras muy distorsionadas. Tales tendencias en la nucleación y distorsión de las estructuras de los cúmulos, puede ser observada en el cambio de pendientes en las figuras de energías de enlace promedio, que se encuentran en la sección 3.2.1.

En las figuras 3.5 y 3.6, se pueden observar las estructuras de mínima energía para los cúmulos neutros de Al_n ; dichas estructuras convergen con las reportadas por Chuang y col.¹⁷. También las geometrías obtenidas en el presente trabajo con los sistemas Al_n^q ($n = 3 - 5$; $q = -1, 0, 1$) de la figura 3.2 son similares a las de Rao y Jena¹⁸. Para los sistemas neutros, los cúmulos neutros entre 6–8 y 11 también son similares a las de Rao y Jena¹⁸. Sin embargo, para $n = 9 - 10$ y $12 - 15$ son diferentes a las reportadas. Para los cúmulos catiónicos dentro del intervalo de $n = 6 - 15$, se tiene que los cúmulos con $n = 6 - 7$ concuerdan con Rao y Jena¹⁸, mientras que para $n = 8 - 15$ las estructuras son contrastantes. En los sistemas de Al_n aniónicos, se obtuvieron estructuras similares a las de Rao y Jena¹⁸ para $n = 6$ y 13 , mientras que para $n = 7 - 12, 14$ y 15 contrastan con las reportadas. Esto sugiere que Rao y Jena¹⁸ posiblemente no obtuvieron mínimos globales, al considerar que las geometrías fueron calculadas con ciertas restricciones (las capas $1s, 2s$ y $2p$ fueron congeladas). De acuerdo con la metodología de cálculo, ellos trabajaron con el método de *steepest descent* sin restricción de geometría. Donde movieron los átomos a lo largo de las direcciones de la fuerza; además, para evitar caer en un mínimo local de la superficie de energía potencial, los átomos fueron movidos de manera aleatoria.

Las geometrías neutras de los cúmulos de Al_nNa para $n = 2 - 4$ convergen con las reportadas por Matsuzawa y col.²⁶. Para las series de cúmulos de Al_nLi y Al_nK , no se encontraron geometrías reportadas; con excepción del caso de los cúmulos de $Al_{13}M$, donde existe un fragmento icosaedro de Al_{13} con el átomo M externo a dicho fragmento. Además, se encontraron geometrías reportadas por Khanna y col.¹⁹ para los cúmulos de Al_n (para $n = 12 - 14$) y se concluye que con $n = 12 - 13$ las geometrías obtenidas están en acuerdo con las reportadas, mientras que para $n = 14$, ellos presentan una estructura decaedro con un átomo por encima de una de las caras, mientras que aquí se obtuvo una estructura de icosaedro con un átomo por encima de una de las caras. También Khanna y col.¹⁹ reportaron geometrías para la serie de cúmulos de Al_nLi (para $n = 12 - 14$); para $n = 12$ difiere, mientras que para $n = 13$ si es similar a la reportada. Khanna y col.¹⁹, también presentan geometrías para la serie de cúmulos de Al_nK (para $n = 12 - 14$), para $n = 12$ y $n = 14$ no se obtuvieron geometrías

similares, mientras que para $n = 13$ si es similar a la reportada. De todo lo anterior podemos decir que las geometrías de mínima energía reportada en la literatura no se aseguran mínimos globales. Esto a su vez, nos sugiere que todas las estructuras presentadas en este trabajo son mínimos globales, o al menos, podemos decir que existe una probabilidad mayor de que hayamos obtenido estructuras de energías mínimas globales con respecto a las estructuras reportadas por otros autores, quienes no hicieron una búsqueda minuciosa de geometrías.

En lo que respecta a las distancias interatómicas, solamente se comentaron anteriormente aquellas estructuras aniónicas que contienen entre tres y cinco átomos en total (véase figura 3.2). Las distancias existentes entre los átomos de metales alcalinos-Al, se presenta en una gráfica de Distancias Entre Primeros Vecinos (**First Neighbor Distances (FND)**, *en inglés*), la cuál nos da información acerca de cuales son las tendencias existentes en el fenómeno de crecimiento de los cúmulos dopados con metales alcalinos mediante la adhesión sucesiva de átomos de aluminio. Dicha información se presenta en la figura 3.9, considerando solamente a los primeros tres vecinos más cercanos de aluminio (el número de coordinación fue calculado en el paquete computacional **Multiwfn**⁸⁶).

De las gráficas 3.9-a), 3.9-b y 3.9-c se puede observar, en general, que las **FNDs** se incrementan conforme el radio atómico de los átomos alcalinos se incrementa. Por lo tanto, los cúmulos con átomos de potasio tuvieron las más altas **FNDs** en comparación con los cúmulos que contienen un átomo de litio o de sodio (y eso se debe al tamaño del radio iónico del metal alcalino). Los cúmulos aniónicos, neutros y catiónicos con potasio tuvieron los valores más altos de **FNDs** (véanse las figuras 3.9-a) a la 3.9-c), respectivamente). Por lo tanto, las **FNDs** siguen la tendencia siguiente: **FNDs** de Al-Li < **FNDs** de Al-Na < **FNDs** de Al-K. Sin embargo, es importante notar que las **FNDs** para $n = 5$ átomos de aluminio correspondientes a cúmulos neutros, fueron las más altas con respecto a otros cúmulos con $n < 5$ o $n > 5$ (véase la figura 3.9-b)). Lo anterior sugiere que los cúmulos con $n = 5$ tuvieron las más altas **FNDs** debido a que presentan una distorsión geométrica mayor y por eso se incrementan las **FNDs**. Además, se observó que las **FNDs** promedio fueron mayores para los cúmulos de aluminio catiónicos en comparación con los cúmulos neutros o aniónicos. Comparando las figuras 3.9-a), 3.9-b) y 3.9-c), se puede observar que los cúmulos catiónicos tienen las más altas **FNDs**, seguidas por los cúmulos neutros y al final les siguen los cúmulos aniónicos.

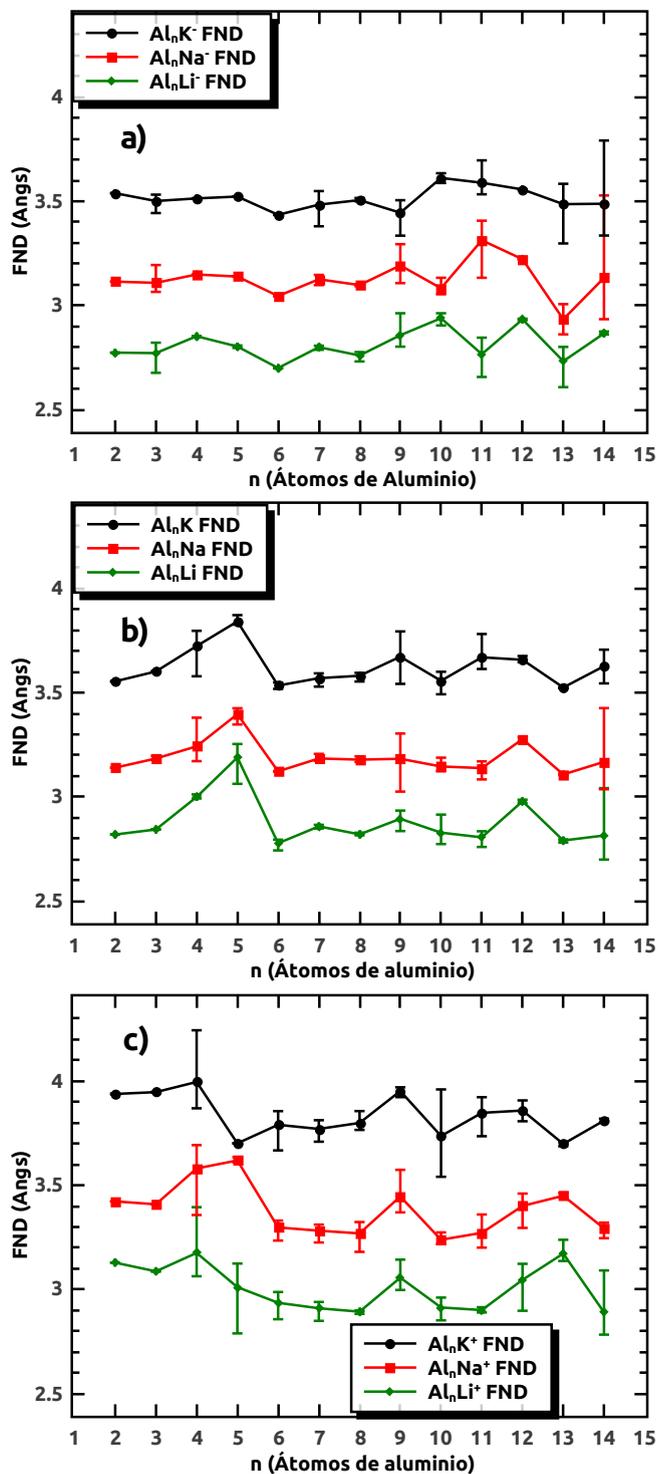


FIGURA 3.9: FND entre el metal alcalino M y el fragmento de Al_n en los cúmulos de: a) Al_nM^- , b) Al_nM y c) Al_nM^+ (con $n = 2 - 14$).

3.2. Criterios de estabilidad

3.2.1. Energías de enlace promedio

Experimentalmente, la estabilidad relativa de los cúmulos ha sido estudiada a través de mediciones de intensidades en espectroscopía de masas y canales de fragmentación. Teóricamente, un primer vistazo para analizar la estabilidad relativa de los cúmulos es mediante las energías de enlace promedio (E_b o **BE**) como una función del tamaño del cúmulo¹⁸. En la figura 3.10 se encuentran las energías de enlace promedio de las series de Al_n ($n = 3 - 15$) y Al_nM ($n = 2 - 14$; $M = \text{Li, Na y K}$), así como también los reportados en la literatura para Al_n ($n = 2 - 14$) y Al_nNa . Estas energías se incrementan al aumentar la nuclearidad n de la molécula de Al_n , así como también para los fragmentos de Al_n en las series Al_n con Li, Na y K. Dicho incremento en las energías de enlace tiende a una asíntota horizontal para todas las curvas contenidas en esta figura, que es la energía que se sugiere ser la energía de enlace para las estructuras en bulk.

La figura 3.10 muestra la variación de E_b vs. n para los cúmulos neutros de Al_n y Al_nM ; y en la figura 3.11 se muestran los comportamientos de los cúmulos de aluminio y de aluminio dopados, tanto aniónicos (inciso a)) como catiónicos (inciso b)). La E_b vs. n es una estimación de la estabilidad de los cúmulos, debido a que solo se observan pequeñas protuberancias en la 3.11 para los cúmulos de Al_7^- , Al_{13}^- , Al_4M^- y Al_6M^- . Adicionalmente, puede observarse que ocurren dos diferentes cambios en la pendiente conforme el tamaño de los cúmulos se incrementa tanto para la serie de cúmulos de Al_n^- y de Al_nM^- . Primeramente, para cúmulos de Al_n^- , la E_b se incrementa rápidamente para $n = 3 - 6$, de ahí, la E_b se incrementa moderadamente para $n = 6 - 15$. Es importante notar que ocurre una correlación entre la pendiente de la E_b vs. n y los cambios en la estructura de los cúmulos de Al_n^- . Para $n = 3 - 6$, las estructuras son planas; para $n = 6 - 15$, las estructuras se convierten en tridimensionales, siguiendo un patrón de crecimiento de la estructura octaédrica de Al_6 ($n \leq 10$), y la forma de tipo icosaédrica para $n = 11 - 15$. Propositiones similares han sido reportadas para cúmulos de Al_n ¹⁷. Observando a los cúmulos de Al_nM^- , las curvas de E_b vs. n siguen la misma tendencia que los cúmulos de aluminio puros, donde los cambios en el patrón de crecimiento están cercanamente relacionados a los cambios en energías de enlaces. Para $n = 2 - 4$, los átomos de aluminio están en el mismo plano; para $n = 5$, inician a desarrollarse estructuras tridimensionales de pirámide de base cuadrada de un Al_5 ; y para

$n \geq 6$, las estructuras tridimensionales están basadas en ambas, la estructura octaédrica de Al_6 y la de tipo icosaedro del Al_{13} . En el caso de iones neutros y catiónicos, se observan correlaciones similares entre la pendiente y las estructuras observadas; sin embargo, solo se observan protuberancias para Al_7^+ y $Al_{13}M$.

En resumen, los valores calculados para los cúmulos neutros siguen la misma tendencia (la **BE** se incrementa al incrementarse la nuclearidad n) y la misma forma de la curva como se reporta por Chuang y col.¹⁷. Sin embargo, los valores de las **BE** son más bajos y esto se debe al hecho de que Chuang y col. usaron un algoritmo genético (con cálculos Tight Binding) empleando el paquete de primeros principios (**VASP**). Este está basado en **DFT** y emplean pseudopotenciales ultra suaves (donde solamente los electrones de valencia son químicamente activos y los electrones del núcleo están "congelados" y se consideran junto con el núcleo como centros iónicos rígidos no polarizables) y bases de ondas planas. Mientras que en este trabajo se usó el método de **DFT** en el paquete Orca 3.0.1, empleando el funcional **PBE** y los conjuntos de bases Ahlrichs-VDZ con Ahlrichs SVPalls1+f. Por el hecho de que los funcionales y conjuntos de bases empleados son diferentes a los que utilizaron Chuang y col., encontramos valores más bajos en las **BE**.

También, observamos que las curvas tienden a ser una línea constante para los sistemas de cúmulos de Al_{13} y Al_{14} , ver figura 3.10-a). Los autores presentaron una estructura de tipo decaedro y una decaedro con un átomo en una de las caras como las estructuras con los mínimos de energía para los cúmulos de Al_{13} y Al_{14} , respectivamente, aquí se reporta una estructura icosaédrica y una icosaédrica con un átomo encima de una de las caras como los mínimos de energía. Dicha diferencia estructural produce una diferencia de energía de 0.5 eV para $n \geq 13$ como se ilustra en la figura 3.10-a). Particularmente, para el sistema Al_nNa , se reportan valores de **BE** que solamente incluyen hasta $n = 4$ átomos y reportamos aquí los valores de **BE** de hasta $n = 14$ átomos, véase la figura 3.10-b). Como se observa, **BE** es mayor que la reportada en la literatura²⁶ y esto es producido por el hecho que Matsuzawa y col. calcularon la **BE** empleando **DFT** con el funcional **B3LYP** y el conjunto de bases 6-311G* con los paquetes Gaussian 98 y Gaussian 03, y nosotros trabajamos con el funcional **PBE** y los conjuntos de bases Ahlrichs-VDZ con Ahlrichs SVPalls1+f. Por lo tanto, nosotros tuvimos diferentes valores en las **BE** para los sistemas de Al_nNa en comparación con datos publicados en la figura 3.10-b). Nuevamente, el valor de las **BE** se incrementa conforme el número de átomos aumenta porque el tamaño del cúmulo se incrementa y sus propiedades

tienden a ser similares a las estructuras en bulto. Además, la figura 3.10-c) muestra la **BE** para los sistemas de Al_n y Al_nM , las curvas de las **BE** se superponen desde $n = 7$ hasta $n = 14$ y ellos tienden a ser una línea horizontal porque la energía tiende a ser similar a la energía en la estructura en bulto.

Conforme el radio atómico se incrementa, los valores en las **BE** se incrementan, comparando a las curvas de Al_nNa y Al_nK en la figura 3.10-c). El sistema Al_n tuvo los valores de **BE** más bajos con respecto a aquellos con Al_nM , vea la figura 3.10-c). Para comprender el por qué de que los valores de las **BE** de la serie de cúmulos de Al_n ($n = 3 - 15$) fueron más bajos que para los sistemas de Al_nM ($n = 2 - 14$; $M = \text{Li, Na o K}$) para $n < 7$, debería ser necesario saber el tipo de interacciones interatómicas entre los átomos de Al-Al y Al-M en las regiones cercanas a la distancia promedio entre dichos átomos (donde debería existir un máximo o mínimo en la densidad electrónica). Lo anterior puede saberse mediante la Teoría Cuántica de Átomos en las Moléculas (**Quantum Theory of Atoms In Molecules (QTAIM)**, *en inglés*). Dicho análisis se realiza en la sección 3.4.2.

Para la serie de Al_n , las energías de enlace promedio crecen de manera monótona con la nuclearidad. En todas las series de cúmulos de Al_nM los valores en las **BE** crecen de manera monótona con la nuclearidad, con excepción de los cúmulos de $Al_{13}M$ ($M = \text{Li, Na o K}$), donde existe un máximo y después se reduce un poco la energía en sus vecinos de la derecha ($Al_{14}M$) y de la izquierda ($Al_{12}M$), lo que sugiere que se alcanza mayor estabilidad, por ser cúmulos de capa cerrada¹⁹.

Khanna y col. presentan **BE** para cúmulos de Al_n (para $n = 12 - 14$) y en esta serie presentan un comportamiento en *zig-zag* con el punto máximo en el Al_{13} icosaedro¹⁹, lo que indica que el cúmulo de Al_{14} tiene una energía más baja que la del Al_{13} , no tienen un mínimo global (ellos presentan una geometría decaedro con un átomo por encima de una de las caras. La geometría que obtuvimos es un icosaedro con un átomo por encima de una de las caras), lo que sugiere que el cúmulo que ellos obtuvieron no es un mínimo global. Lo anterior, nos da la pauta para comentar los cúmulos de $Al_{14}M$, porque tienen estructuras similares a la del Al_{14} pero con un metal M encima de una de las caras, lo que nos sugiere que algunos de sus mínimos globales no son estructuras de estados basales. Para los cúmulos de $Al_{12}M$ obtuvimos geometrías tendientes a la icosaedro con el metal M en uno de los vértices externos en la molécula. Aun así, para los cúmulos de Al_nM (para $n = 12 - 14$) si obtuvimos una

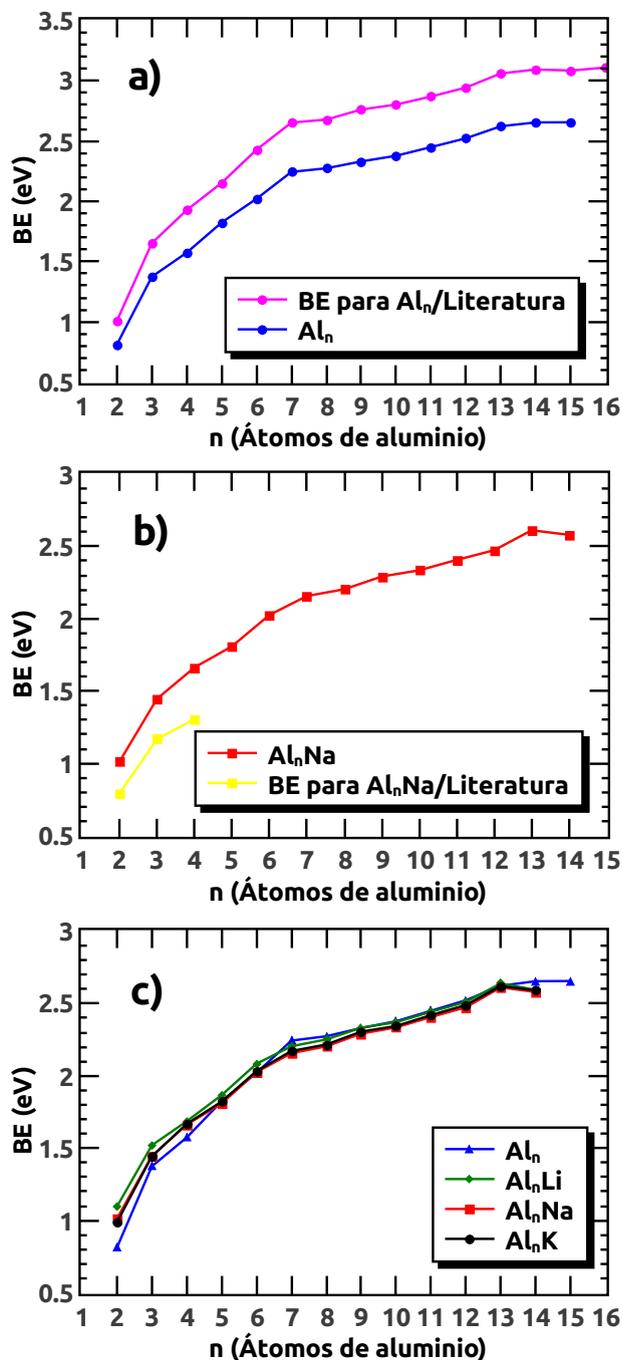


FIGURA 3.10: Energías de enlace promedio para los sistemas neutros de Al_n y Al_nM . Los valores de la serie de cúmulos de Al_n fueron obtenidos de la literatura reportada por Chuang y col.¹⁷. Los valores de las BE para los cúmulos de Al_nNa (para $n = 2 - 4$) fueron obtenidos de la literatura reportada por Matsuzawa y col.²⁶.

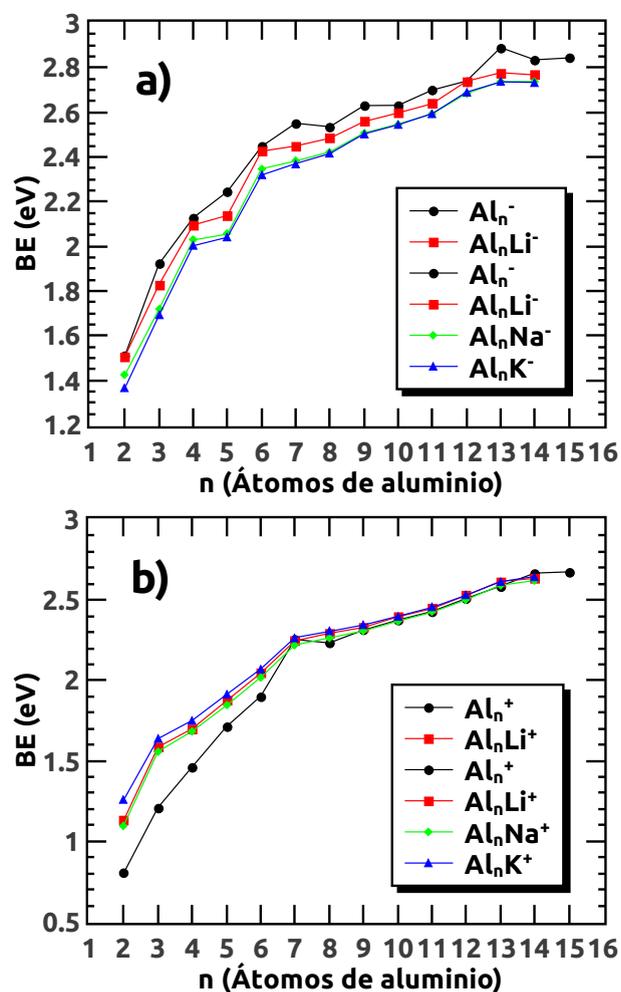


FIGURA 3.11: Energías de enlace promedio para los sistemas neutros de Al_n y Al_nM . En los incisos a) y b) se observan las figuras de los cúmulos aniónicos y catiónicos, respectivamente.

tendencia similar a la reportada¹⁹.

3.2.2. Energías de disociación y diferencias de energías de segundo orden

Dicho cálculo fue realizado de acuerdo con lo discutido por Rao y Jena¹⁸ con el propósito de clarificar cuáles son los cúmulos mágicos, tal procedimiento se encuentra en la sección 1.12.2.

En las figuras 3.12-a), 3.12-b) y 3.12-c), se encuentran las energías de disociación (**DE**, o ΔE) para las series de las moléculas Al_n^q ($n = 3 - 15$; $q = -1, 0$ o 1) y Al_nM^q ($n = 2 - 14$; $M = \text{Li, Na o K}$; $q = -1, 0$ o 1) considerando a los sistemas aniónicos, neutros y catiónicos, respectivamente. Las **DE** se toman como un criterio de estabilidad para algún cúmulo; por ejemplo, que tan estable puede ser el cúmulo de Al_4Li con respecto a los cúmulos de Al_3Li y Al_5Li .

La figura 3.12 muestra la ΔE para cúmulos aniónicos, neutros y catiónicos. En el caso de los cúmulos de Al_n^- , las curvas indican la energía de disociación y puede ser calculada como la fractura de los cúmulos para formar (i) Al_{n-1}^- y un átomo de aluminio. Además, para los cúmulos de Al_nM^- , la energía de disociación se obtiene como la fractura en (i) cúmulos de Al_n^- y un metal M , y (ii) en cúmulos de $Al_{n-1}M^-$ y un átomo de aluminio. Los cálculos indicaron que los casos (i) son menores que (ii), esto sugiere que los cúmulos de Al_nM^- son parecidos a disociar a los cúmulos en fragmentos de Al_n^- y un metal alcalino M (lo que es indicativo del comportamiento típico de la desfragmentación mostrada en las sales de Zintl). En la figura 3.12, algunos picos son observados para los cúmulos de Al_{13}^- , Al_7 , Al_{13} , Al_7^+ , Al_{14}^+ , Al_6Li , $Al_{13}Li$ y $Al_{13}Li^+$; sin embargo, para la serie de cúmulos de Al_nLi^- están casi en el mismo nivel, algunos máximos son observados para los cúmulos de Al_2Li^- , Al_4Li^- , Al_6Li^- y $Al_{12}Li^-$.

Se puede observar que en la serie de cúmulos de Al_n^{-1} , se presenta una alternación impar-par (comportamiento en *zig-zag*) con nuclearidades de aluminio de $n = 3 - 6$, y dicha alternación cambia a par-impar para $n = 6 - 14$. De los cúmulos de Al_5^- , Al_8^- , Al_{10}^- y Al_{12}^- se muestra en la figura 3.12-a) que se presentan altas estabilidades, mas no precisamente mágicos; debido a que cuentan con 16, 25, 31 y 37 electrones de valencia, respectivamente (ninguno presenta cerradura de capa electrónica). De la misma figura, en lo que respecta a las series de cúmulos de Al_nM^- ($M = \text{Li, Na o K}$), podemos observar un comportamiento en *zig-zag* para nuclearidades de aluminio entre $n = 3 - 14$. Además, se hace notorio el hecho de que para las nuclearidades pares de aluminio, se puede encontrar estabilidad con respecto a sus vecinos. De los cúmulos de Al_4M^- , Al_6M^- , Al_8M^- , $Al_{10}M^-$, $Al_{12}M^-$ y $Al_{14}M^-$, se presentan 14, 20, 26, 32, 38 y 44 electrones de valencia, respectivamente. De dichos cúmulos, solamente aquellos con nuclearidad $n = 6$ átomos de aluminio son cúmulos con cerradura de capa electrónica (el Al_6Li^- , Al_6Na^- y Al_6K^- son mágicos). Sin mencionar el hecho de que aunque no se muestran tan notorios en la gráfica de la figura 3.12-a), también se reconocen

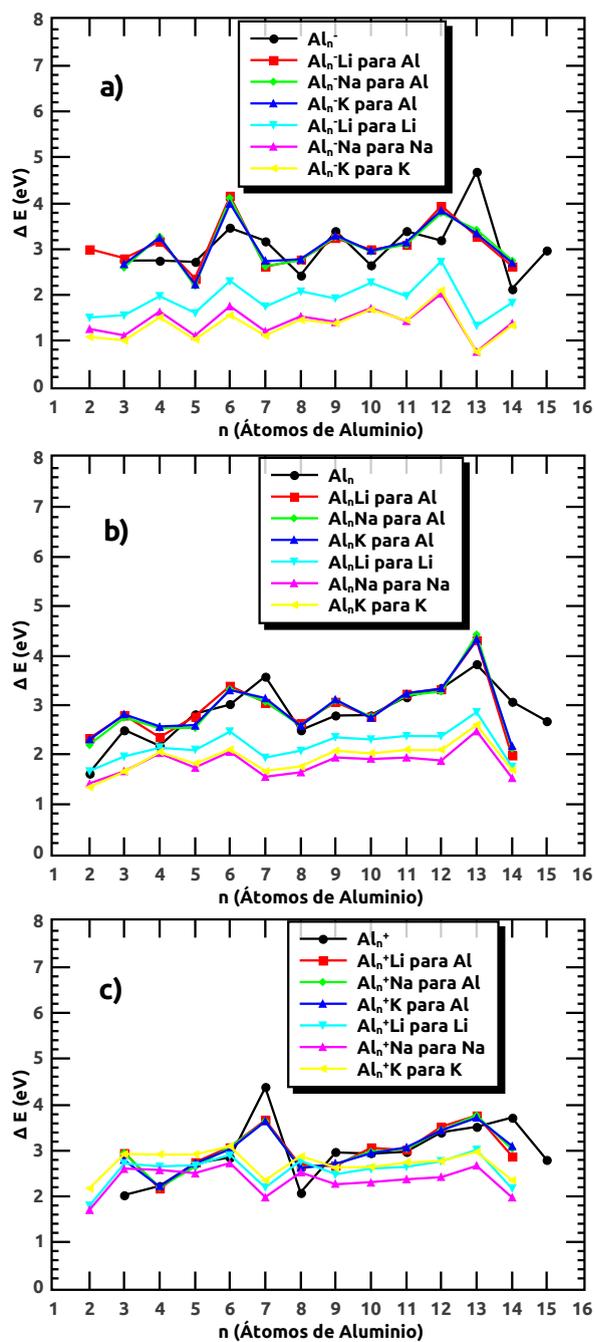


FIGURA 3.12: Energías de disociación para los sistemas neutros de Al_n y Al_nM para los cúmulos: a) aniónicos, b) neutros y c) catiónicos.

como cúmulos mágicos (por tener cerradura de capa electrónica) los cúmulos de Al_2M^- con 8 electrones de valencia.

En la figura 3.12-b), se muestran las energías de disociación para los cúmulos aniónicos de las series de Al_n ($n = 3 - 15$) y Al_nM ($n = 2 - 14$; $M = \text{Li, Na o K}$). Para la serie de Al_n , las energías de disociación crecen de manera monótona para $n = 4 - 7$ y para $n = 8 - 13$ lo que sigue una tendencia similar que lo reportado por Rao y Jena¹⁸. Los picos máximos para $n = 3, 7$ y 13 indican que dichos sistemas presentan alta estabilidad. Dicha estabilidad no se le puede atribuir a su estructura electrónica debido a que el Al_3 , Al_7 y el Al_{13} tienen 9, 21 y 39 electrones de valencia y son sistemas de capa abierta. El pico máximo del Al_7 concuerda con el pico máximo de la serie de Al_n reportado en Rao y Jena¹⁸ pero los otros dos picos (Al_3 y Al_{13}) no se encontraron reportados en la literatura. Los valores de las DE para la serie de cúmulos de Al_n fueron obtenidos de la literatura reportada por Chuang y col.¹⁷, mientras que para los cúmulos de Al_nNa (para $n = 2 - 4$) se extrajeron del artículo reportado por Matsuzawa y col.²⁶.

La energía de disociación cuando existe un sistema mixto nos indica la cantidad de energía requerida para la disociación de un átomo dentro del cúmulo (véase la sección 1.12.2). Para la serie de Al_nLi , se puede observar que al ser añadido el átomo de litio al fragmento del cúmulo de Al_n , la energía de disociación se reduce, esto se lo atribuimos a que es un sistema iónico tipo sal de Zintl. Esto indica que es más fácil eliminar el átomo de litio en el fragmento de Al_n que quitar un átomo de aluminio, por el simple hecho de que la interacción $Al - Li$ es una interacción iónica y la interacción $Al - Al$ es entre enlace covalente y metálico. Los sistemas más estables de Al_nLi son el Al_6Li y el $Al_{13}Li$; en el primer caso (Al_6Li) la alta estabilidad no se puede explicar con el modelo de Jellium por tener 19 electrones de valencia dicho sistema; mientras que en el segundo caso ($Al_{13}Li$), la alta estabilidad se puede atribuir a una cerradura en la capa electrónica por tener 40 electrones de valencia el fragmento de Al_{13} . Para los cúmulos con Na y K, suceden factores similares que Li.

Las tendencias en las **DE** para los cúmulos neutros de Al_n están en acuerdo con Chuang y col.¹⁷. No se encontraron valores reportados en la literatura para cúmulos de Al_nLi , ni tampoco para la serie de cúmulos de Al_nK . Matsuzawa y col. reportaron energías de disociación para átomos de sodio en cúmulos de Al_nNa ($n = 2 - 4$)²⁶.

Para incrementar la comprensión acerca del comportamiento en la fragmentación de los cúmulos y con el fin de observar cuáles serían las fragmentaciones más probables, realizamos un estudio de canales de fragmentación, en el cuál se sugiere que la línea de columnas en una dirección ("x" o "y") nos muestran un comportamiento típico ante la eliminación de un átomo, dos átomos o más de ellos. Si la tendencia en un sentido ("x" o "y") tiene barras muy altas en sus energías (**DE**), indica que dichas fragmentaciones son muy estables; en caso contrario, cuando la tendencia en dichas energías de fragmentación es muy baja, indica que los cúmulos se van a fracturar mucho más fácilmente. Tales figuras de los canales de fragmentación se muestran en las figuras 3.13, 3.14, 3.15 y 3.16 para los cúmulos neutros de Al_n , Al_nLi , Al_nNa y Al_nK , respectivamente.

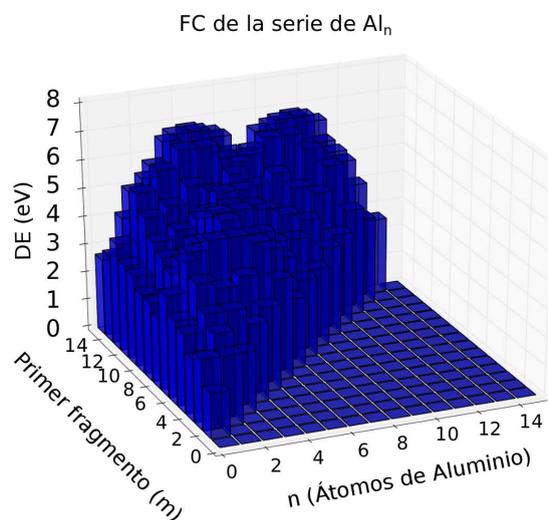


FIGURA 3.13: Canales de fragmentación de los cúmulos neutros de Al_n .

En lo que respecta a las diferencias de energía de segundo orden (Δ_2E), se comparan de manera directa con las abundancias relativas determinadas en experimentos de espectroscopía de masas⁶¹. El procedimiento para realizar dicho cálculo se encuentra en la sección 1.12.2. La figura 3.17 muestra la Δ_2E para cúmulos aniónicos, neutros y catiónicos de Al_n y cúmulos dopados de Al_nM . Entre más alto es el pico (existencia de un máximo), en esta figura para algún cúmulo se trata de un sistema con alta estabilidad y sus picos deberían de algún modo de coincidir con los picos más altos de las energías de disociación que se presentan en la figura 3.12. Los cúmulos con mayores Δ_2E son los cúmulos de Al_{13}^- , Al_7 , Al_7^+ , Al_2M^- , Al_4M^- , Al_6M^- , $Al_{13}M$ y Al_7M^+ . Las tendencias en las **SODE** para los cúmulos neutros de Al_n convergen con la literatura reportada por Chuang y col.¹⁷. Una cantidad adicional

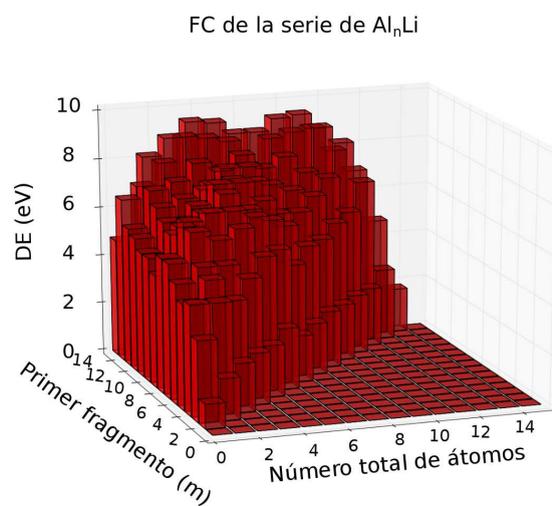


FIGURA 3.14: Canales de fragmentación de los cúmulos neutros de Al_nLi .

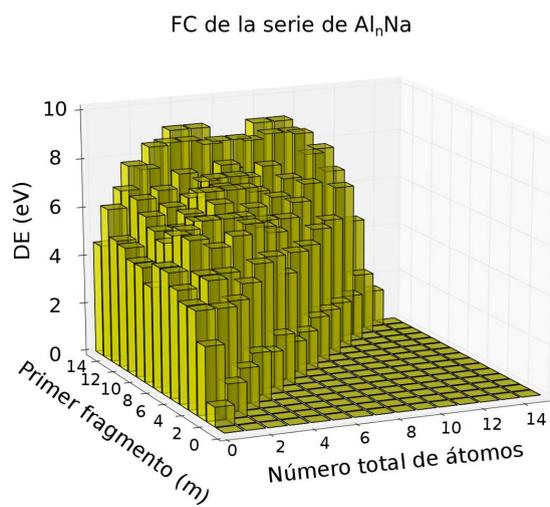


FIGURA 3.15: Canales de fragmentación de los cúmulos neutros de Al_nNa .

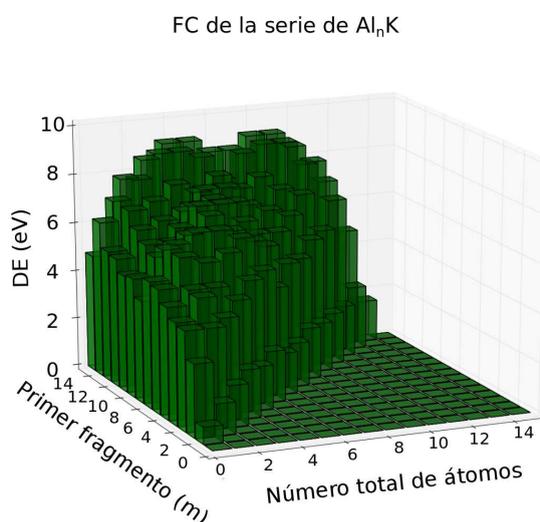


FIGURA 3.16: Canales de fragmentación de los cúmulos neutros de Al_nK .

relacionada con la estabilidad química es la energía **HOMO-LUMO** (mostrada en la figura 3.18) que se verá en la sección 3.2.3.

3.2.3. Gaps de Energías HOMO-LUMO

La energía **HOMO-LUMO** se emplea como un criterio de estabilidad química, debido a que entre más alta sea esta energía, es más difícil remover un electrón del **HOMO** y pasarlo al **LUMO** (los cúmulos mágicos usualmente se caracterizan por tener alto **HOMO-LUMO** y gran **IP**¹⁹). Para el aluminio, esta energía tiende a cero por ser un metal conductor como lo sugieren Yang y col.²⁰, donde se presenta que para sistemas de cúmulos grandes la energía **HOMO-LUMO** es cercana a cero (el valor del aluminio en bulk) para nuclearidades de $n = 55$ y 147.

Una tendencia experimental para la **IP** de cúmulos de aluminio crece hacia un máximo valor en Al_6 , y una caída en el Al_7 , y los valores de las energías **HOMO-LUMO** son relativamente altas en $n = 3, 6$ y 13 átomos y corresponde a estructuras altamente simétricas²⁰. Por tanto, altas energías **HOMO-LUMO** pueden ser obtenidas por tener capas electrónicas cerradas y/o por tener estructuras geométricas muy simétricas. En la figura 3.18, se presentan las energías **HOMO-LUMO**. En cúmulos se tienen llenados de capas

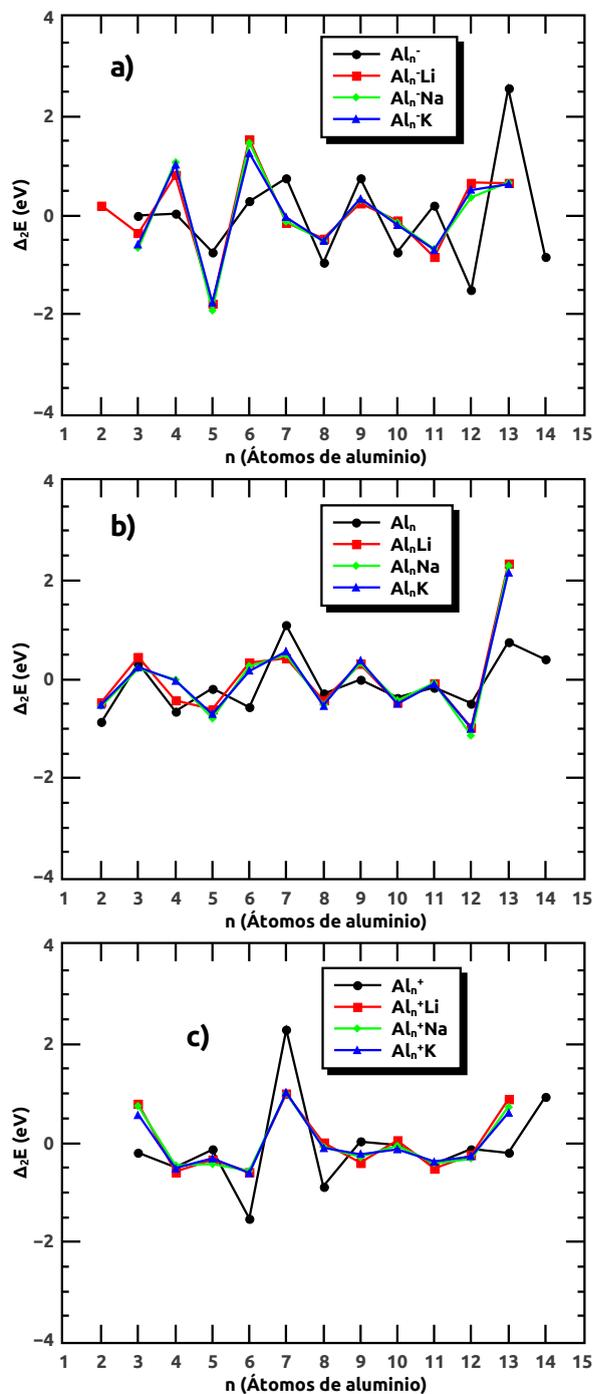


FIGURA 3.17: Segundas diferencias de energías para los sistemas neutros de Al_n y Al_nM para los cúmulos: a) aniónicos, b) neutros y c) catiónicos. Los valores de las **SOE** reportados de la literatura se obtuvieron del artículo reportado por Chuang y col.¹⁷.

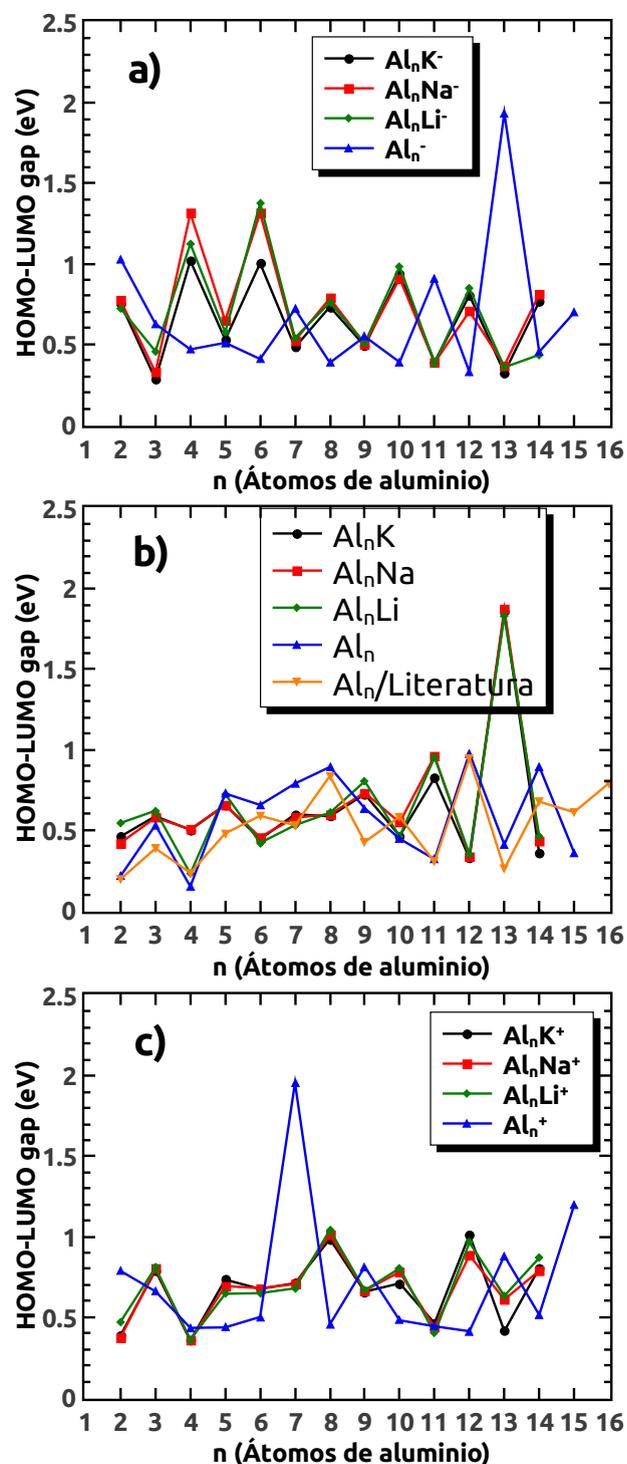


FIGURA 3.18: Valores de energías **HOMO-LUMO** en función del tamaño del cúmulo para: a) cúmulos aniónicos de Al_n y $Al_n M$, b) cúmulos neutros de Al_n and $Al_n M$ y su comparación con valores reportados en la literatura para la serie de cúmulos de Al_n ¹⁷, y c) cúmulos catiónicos de Al_n and $Al_n M$.

electrónicas para $n = 2, 8, 18, 20, 34, 40$ y 58 , lo que corresponde a llenados de las capas $1s < 1p < 1d < 2s < 1f < 2p < 1g$. En los aniones, para la serie de cúmulos de Al_n^- , se obtuvieron valores altos de energías **HOMO-LUMO**, en el Al_{13} se tiene un sistema con 40 electrones de valencia (sistema de capa cerrada) y tiene una alta simetría por ser una estructura icosaedro. En los cúmulos de Al_nM^- , se tienen valores altos en $n = 6$ (por ser estructuras de capa cerrada con 20 electrones de valencia).

En los cúmulos neutros, para la serie de Al_n se tienen energías **HOMO-LUMO** relativamente altas: el Al_3 y tiene una estructura simétrica, Al_6 es un sistema de capa cerrada (con simetría molecular C_3), el Al_8 (con simetría S_4), Al_{12} (con simetría C_s) y Al_{14} (con simetría C_{3v}). En las series de Al_nM , se pueden observar los picos máximos para la nuclearidad $n = 13$ por ser sistemas de capa cerrada con 40 electrones de valencia y las tres tienen simetrías moleculares C_3 . En los cúmulos catiónicos, en la serie de cúmulos de Al_n^+ se observan valores altos de energías **HOMO-LUMO** para $n = 7$ átomos se tiene un sistema de capa cerrada con 20 electrones de valencia y simetría C_{3v} , siguiéndole en valor el cúmulo de Al_{15}^+ y es un cúmulo con capas electrónicas abiertas pero con una simetría molecular C_{2v} . En las series de cúmulos de Al_nM^+ para Al_8M^+ es un cúmulo con capa electrónica abierta y con simetría molecular C_s (baja simetría); y en los cúmulos de $Al_{12}M^+$ se tienen energías relativamente altas y no se pueden explicar dichos valores porque no son sistemas de capa electrónica cerrada ni tampoco tienen altas simetrías, debido a que las tres estructuras ($Al_{12}M$) cuentan con simetría molecular C_s .

Las tendencias en las energías **HOMO-LUMO** para los cúmulos neutros de Al_n están en acuerdo con lo reportado por Chuang y col.¹⁷ (excepto para $n = 6$ y 10). No se encontraron valores reportados en la literatura para cúmulos de Al_nLi . Matsuzawa y col. reportaron energías **HOMO-LUMO** de cúmulos de Al_nNa (para $n = 2 - 4$)²⁶. En las series de cúmulos de Al_n y Al_nM (con $n = 12 - 14$ átomos) se presenta una tendencia similar a la reportada por Khanna y col.¹⁹ y la tendencia obtenida en el presente trabajo. En resumen, en las curvas, se observan oscilaciones impar-par para la mayoría de los cúmulos. Las más altas energías **HOMO-LUMO** son encontradas para los cúmulos de Al_{13}^- , Al_2Li^- , Al_4Li^- , Al_6Li^- , $Al_{13}Li$, y Al_7^+ , véase la figura 3.18.

Es importante notar que fueron encontrados máximos simultáneos en E_b , ΔE , Δ_2E y en la energías **HOMO-LUMO** para los cúmulos de Al_{13}^- , Al_2M^- , Al_4M^- , Al_6M^- , $Al_{13}M$, y Al_7^+ .

Se ha reportado que los cúmulos de aluminio exhiben estabilidad con respecto de sus vecinos cuando se alcanza la cerradura de capa electrónica (con números mágicos en los electrones de valencia), tales como 8, 18, 20, 34, 40, 58, ...²⁸. En el caso de cúmulos de aluminio dopados con metales alcalinos, debido a la baja energía de ionización de los átomos alcalinos, se espera la transferencia de un electrón desde el átomo alcalino hacia el fragmento de aluminio. En las series de los cúmulos estables aquí analizados, el Al_{13}^- es un cúmulo de capa cerrada estable dentro del modelo de Jellium esférico porque tiene 40 electrones de valencia; adicionalmente, su estructura es un icosaedro cercanamente a un sólido regular Platónico^{52,87,88}. Sin embargo, los cúmulos de Al_2M^- tienen 8 electrones de valencia si asumimos una valencia de 3; el cúmulo aniónico de Al_2Na^- ha sido reportado como un cúmulo de capa cerrada, pero su estabilidad relativa no ha sido confirmada experimentalmente^{27,28}. Visto desde otro punto de vista, los cúmulos aniónicos de Al_4M^- son un caso especial, donde la cerradura de capa electrónica no se alcanza, porque tienen 14 electrones de valencia. Sin embargo, su alta estabilidad ha sido confirmada experimentalmente en los cúmulos de Al_4Li^- y de Al_4Na^- , esta estabilidad inusual ha sido relacionada a la unidad estructural planar del fragmento de Al_4^- , la cual presenta propiedades aromáticas con dos electrones π deslocalizados⁸⁹.

Los cúmulos de Al_6M^- tienen un total de 8 electrones de valencia, si se asume una valencia de 1 para el aluminio, o tiene 20 electrones si se asume una valencia de 3. Dado que el 8 y el 20 tienen cerradura de capa electrónica en el modelo de Jellium esférico, los cúmulos de Al_6M^- tienen el potencial de ser especies con capa cerrada. Experimentalmente, la alta estabilidad relativa no ha sido analizada para los cúmulos de Al_6Na^- , pero la alta energía de ionización del Al_6Na con un electrón faltante para completar la cerradura de capa electrónica habla acerca de la alta estabilidad relativa del cúmulo neutro²⁷. Además, la discusión de la estabilidad relativa de un cúmulo de capa cerrada, tal como el Al_6Na_2 , ha sido extensivamente analizada tanto por métodos experimentales como por cálculos de **DFT**²⁸. Se concluye que el sistema puede ser considerado como una sal de Zintl con una alta estabilidad relativa en el cúmulo de Al_6Na_2 con cerradura de capa electrónica²⁸.

3.3. Propiedades electrónicas

3.3.1. Energía de ionización

En la figura 3.19 se pueden observar las energías de ionización para los sistemas de Al_n ($n = 3 - 15$) y Al_nM ($n = 2 - 14$; $M = Li, Na$ y K). A valores altos de **IP** se sabe que los átomos o moléculas presentan cerradura de capa electrónica (los cúmulos mágicos usualmente se caracterizan por tener alta energía **HOMO-LUMO gap** y gran **IP**¹⁹) y la siguiente apertura de capa electrónica corresponde a una caída discontinua en la **IP**. El modelo de Jellium asume que los cúmulos pueden formar potenciales simétricamente esféricos con sus electrones de valencia que serán llenados. Note que los cúmulos puros tienen mayor energía de ionización que los cúmulos dopados con metal alcalino.

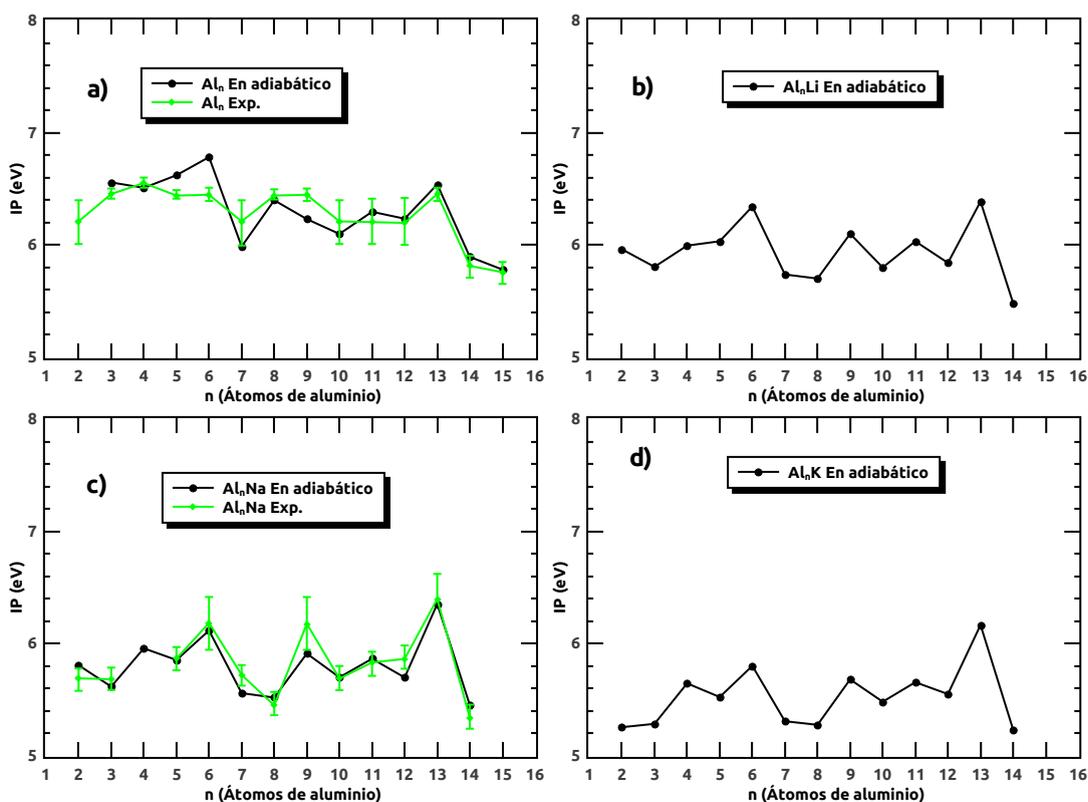


FIGURA 3.19: Valores de **IPs** en función del tamaño del cúmulo para las series de cúmulos: a) Al_n y su comparación con datos experimentales reportados en la literatura⁹⁰, b) Al_nLi , c) Al_nNa y su comparación con datos teóricos reportados en la literatura²⁷, y c) Al_nK .

Se observa en la gráfica 3.19 que para la serie de los cúmulos de Al_n , para $n = 3$, $n = 6$ y $n = 13$ existen picos máximos. En el caso del Al_3 es un sistema que acaba de cerrar su capa con 8 electrones y tiene 1 electrón de valencia en capa abierta (este pico no puede ser explicado mediante el modelo de capa electrónica). En el Al_6 lo anterior ocurre debido a que es un sistema de capa cerrada con 18 electrones y para el Al_{13} tampoco se puede explicar con el modelo de Jellium Esférico, debido a que el cúmulo tiene 39 electrones de valencia y es un sistema de capa abierta (requiere de un electrón más para cerrar la capa electrónica). Dicha estabilidad en el Al_{13} se le atribuye a que en el Al_{12} , Al_{13} y Al_{14} tienen 36, 39 y 42 electrones de valencia, respectivamente; el Al_{13} está más cercano a cerrar su capa electrónica¹⁹.

Se puede apreciar que los cálculos siguen de manera satisfactoria la tendencia en las energías de ionización para los sistemas Al_nNa . En dicha serie, se observa que para $n = 6$, 9 y 13 las **IP** son aparentemente altas comparadas con sus moléculas vecinas²⁷. El modelo del potencial de Woods-Saxon predice que se logran cerraduras en las capas electrónicas para los números de electrones: 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58, 68, 70, ... Para los sistemas Al_6Na y $Al_{13}Na$ existen 19 y 40 electrones de valencia, respectivamente, y corresponden a cerraduras de capas electrónicas $2s$, $2p$ y $3s$. Una caída discontinua en la **IP** se observa al añadirle un átomo a un cúmulo después de cerrar una capa electrónica. Sin embargo, el Al_9Na tiene una **IP** relativamente alta y con el modelo de capa electrónica no se puede explicar este comportamiento. Para los sistemas de Al_nLi y Al_nK , se presenta el mismo comportamiento que para la serie de Al_nNa en los valores para $n = 6$, 9 y 13; y la aparición de dichos máximos se pueden explicar de la misma forma en las series de Al_nLi y Al_nK que para los sistemas Al_nNa . No se encontraron valores reportados en la literatura para las series de cúmulos de Al_nLi ni tampoco para Al_nK . En cambio, en las series de cúmulos de Al_n y Al_nM (para $n = 12 - 14$), se observa la misma tendencia en los cúmulos reportados por Khanna y col.¹⁹ y los reportados en el presente documento.

Para los cúmulos de Al_n , las **IP** calculadas son muy cercanas a los valores experimentales. Se observan algunos picos para el Al_6 y el Al_{13} . La alta energía de ionización del Al_6 puede ser debida a la existencia de cerradura de capa electrónica y a su estructura de sólido platónico octaédrica. La alta **IP** del Al_{13} puede ser asociada a la estructura icosaédrica, la cuál también es un sólido platónico, y debido a que le falta un electrón para completar la cerradura de capa electrónica. Para los cúmulos de Al_7 y Al_{14} , el decremento repentino en los valores de las energías de ionización se atribuye a la proximidad en la cerradura de capa electrónica,

respectivamente. Por otro lado, los valores en las **IP** calculados para los cúmulos de Al_nNa están muy cercanos a los valores experimentales reportados en la literatura y siguen la misma tendencia, véase la figura 3.19. Para mejorar la comprensión, se reportan por primera vez los valores teóricos en los **IPs** para los sistemas de Al_nLi y Al_nK ($n = 2 - 14$), y se observó un decremento sistemático en las **IPs** desde el Li hasta el K . Para los cúmulos de Al_nM se observan dos picos en Al_6M y $Al_{13}M$, la alta estabilidad relativa del cúmulo del Al_6M se debe a la falta de un electrón para formar la cerradura de capa electrónica y para el $Al_{13}M$ se debe a que completa su cerradura con $40e^-$. Adicionalmente, se observa un decremento repentino en el valor de la **IP** para $n = 7$ y 14 (Fig. 3.19) para los cúmulos de Al_nM y dicho incremento se atribuye a que tiene un electrón sobrante con respecto de dicha cerradura de la capa electrónica (con 21 electrones de valencia).

3.3.2. Afinidad electrónica

Cuando un cúmulo cerró su capa electrónica y tiene un electrón de más, ese cúmulo tenderá a perder muy fácilmente a ese electrón, de manera similar a un átomo alcalino. Un cúmulo con un electrón faltante para completar su capa electrónica tendrá una alta afinidad electrónica (**EA**), tal como lo hace un halógeno. Las **EAs** calculadas para las series de Al_n y Al_nM se muestran en la figura 3.20 (donde se muestran las **EAs** experimentales en algunos casos). De acuerdo al modelo de Jellium, sistemas con capas cerradas tienen bajas afinidades electrónicas, mientras aquellos con orbitales parcialmente llenos tienen valores altos en las **EA**.

Se puede apreciar que tanto para los cúmulos puros como para los dopados con metal alcalino las **EAs** se incrementan conforme n crece. El modelo de gota líquida (**LDM**, visto en la sección 1.5), predice que se libera más energía al añadir un electrón a un cúmulo grande que a uno pequeño, lo que significa que la **EA** se incrementará con el tamaño del cúmulo. Sin embargo, las curvas mostradas en la figura 3.20 revelan ambas situaciones, una alternación con n y algunos picos de alta intensidad, lo cual no puede ser explicado por el modelo de **LDM**. Esas desviaciones se deben a los efectos cuánticos del tamaño del sistema (los cuales pueden ser tratados con el modelo de **Jellium**). Para cúmulos de aluminio puros, los picos de altas intensidades relativas con sus vecinos cercanos se observan para $n = 6$ y 13 , y eso se debe a que los cúmulos tienen dos y un electrón faltantes para completar la cerradura

de capa electrónica, respectivamente. Para los cúmulos de aluminio dopados se observa la misma tendencia con los tres metales alcalinos, apareciendo máximos para $n = 4, 6$ y 12 . Para los cúmulos de Al_4M , la adición de un electrón generará sus aniones, los cuales tienen alta estabilidad relativa debido a su aromaticidad. Posteriormente, los cúmulos de Al_6M tienen un déficit de un electrón, necesario para cerrar su capa electrónica. Por otro lado, los valores de las alturas relativas entre los picos de $Al_{12}M$ se deben a la existencia de cúmulos muy estables de $Al_{13}M$, los cuales pueden exhibir muy bajos valores de **EAs** con cerradura de capa electrónica con 40 electrones de valencia.

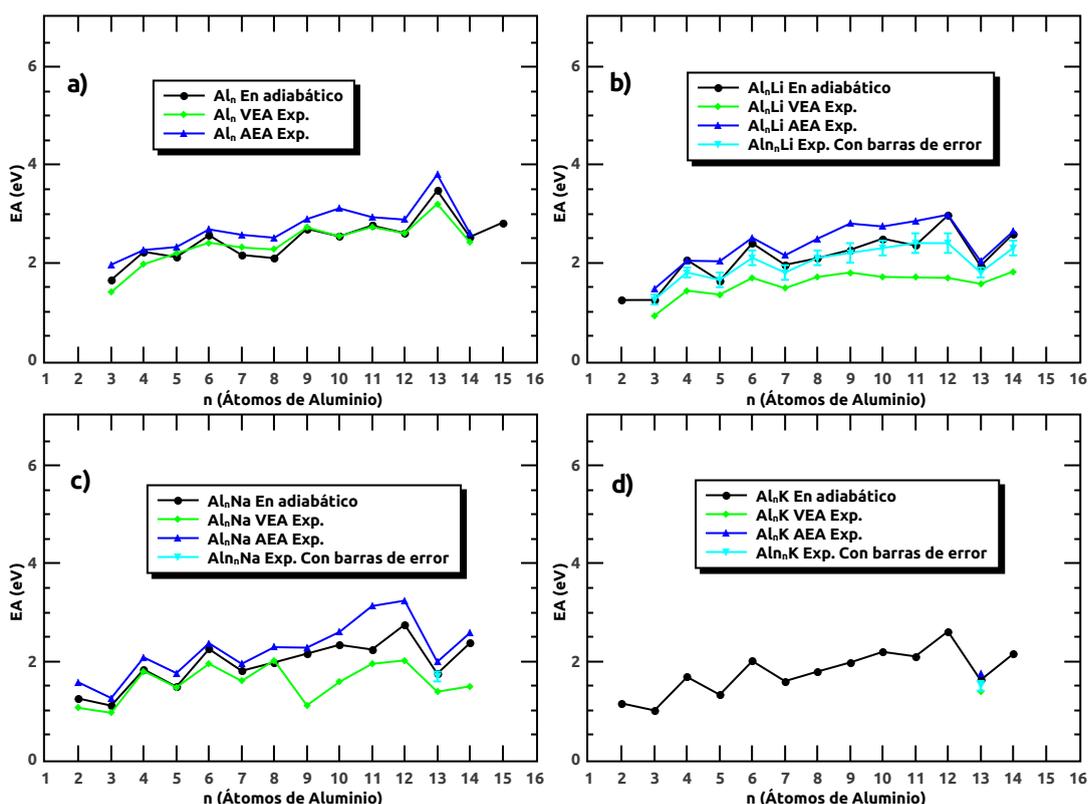


FIGURA 3.20: Afinidades electrónicas de los cúmulos de Al_n y Al_nM .

3.3.3. Electronegatividades y Durezas Químicas

En la figura 3.21, se presentan las electronegatividades de todas las series de cúmulos neutros de Al_n y Al_nM . En la serie de los cúmulos de Al_n se obtuvieron valores de ξ altos para el

cúmulo de Al_6 ; aunque es un sistema de capa cerrada, tiene la capacidad de recibir 2 electrones de valencia para cerrar otra capa de valencia con 20 electrones. También se obtuvo valor alto en ξ para el Al_{13} por ser una molécula con 39 electrones, teniendo la capacidad de recibir 1 electrón extra para completar su capa de valencia con 40 electrones. En las series de cúmulos de Al_6M se obtuvieron valores altos de ξ por ser cúmulos con 19 electrones de valencia; es decir, mediante la pérdida o ganancia de 1 electrón de valencia se convierten en cúmulos con capa cerrada (con 18 y 20 electrones). En cambio, el valor de ξ alto indica que puede recibir un electrón para convertirse en un sistema de capa cerrada con 20 electrones de valencia. Para los cúmulos de $Al_{12}M$ también se obtuvieron valores altos de ξ , pero no se puede explicar el comportamiento desde el punto de vista de cierres de capas electrónicas.

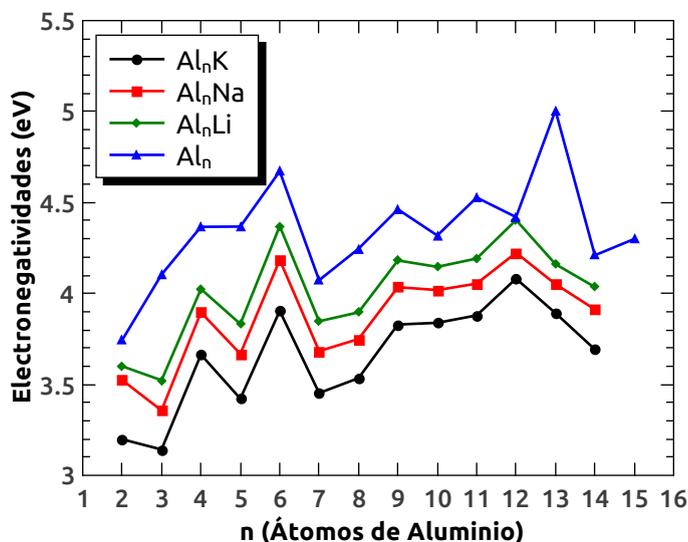


FIGURA 3.21: Electronegatividades de los cúmulos de Al_n y Al_nM .

En la figura 3.22, se presentan las durezas químicas de los sistemas de cúmulos neutros, obteniéndose que para la serie de Al_n se encontraron altos valores de η en los cúmulos de Al_3 , Al_5 , Al_8 y Al_{12} y Al_{14} con respecto de sus vecinos (n). De todos los cúmulos mencionados, coinciden valores altos en η y $\epsilon_{HOMO-LUMO}$ (subsección 3.2.3) para las nuclearidades de $n = 3, 5, 8$ y 12 , lo que está en acuerdo con lo sugerido por Pearson⁶². En las series de cúmulos de Al_nM se tiene que para nuclearidades de aluminio $n = 3, 5, 9, 11$ y 13 existen valores relativamente altos en las η , presentándose el valor máximo en la nuclearidad $n = 13$ ($Al_{13}M$). De lo anterior se concluye que existe coincidencia con valores altos en η y

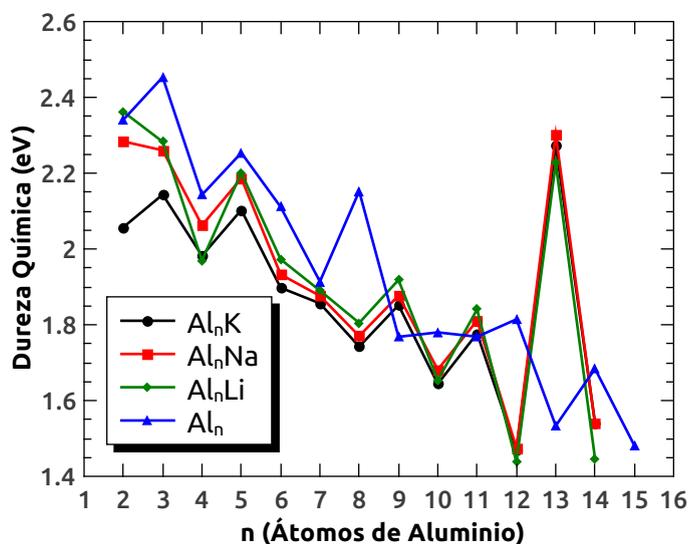


FIGURA 3.22: Dureza química de los sistemas de cúmulos de Al_n y Al_nM .

$\epsilon_{HOMO-LUMO}$ (subsección 3.2.3) para las nuclearidades de $n = 3, 5, 9, 11$ y 13 , la tendencia de altas energías **HOMO-LUMO** corresponde con altas durezas químicas como lo sugiere Pearson⁶².

3.4. Interacciones interatómicas en cúmulos de Al_n y Al_nM

3.4.1. Análisis de poblaciones de Mulliken

En la figura 3.23 se presentan las poblaciones de cargas de Mulliken para los átomos de metal alcalino. Para los cúmulos aniónicos la carga de Mulliken en el metal alcalino (Li, Na o K) tiene el siguiente comportamiento $Q_{Na} < Q_{Li} < Q_K$. En los cúmulos neutros, la carga de Mulliken presenta el siguiente comportamiento $Q_{Na} < Q_{Li} < Q_K$.

En los cúmulos catiónicos la carga de Mulliken presenta la tendencia en carga atómica centrada en el metal alcalino. En general, las cargas Q_{Li} y Q_{Na} tienen valores muy semejantes, mientras que las cargas de los sistemas con K son las mayores para todos los cúmulos en la

serie de los cúmulos catiónicos. También podemos notar que los sistemas aniónicos tienen cargas más bajas que los cúmulos neutros; dicho comportamiento lo sugieren Khanna y col., porque el electrón adicional causa pérdida de carga de Mulliken positiva en el sitio del átomo alcalino¹⁹. Así mismo, los cúmulos neutros tienen cargas más bajas que los catiónicos.

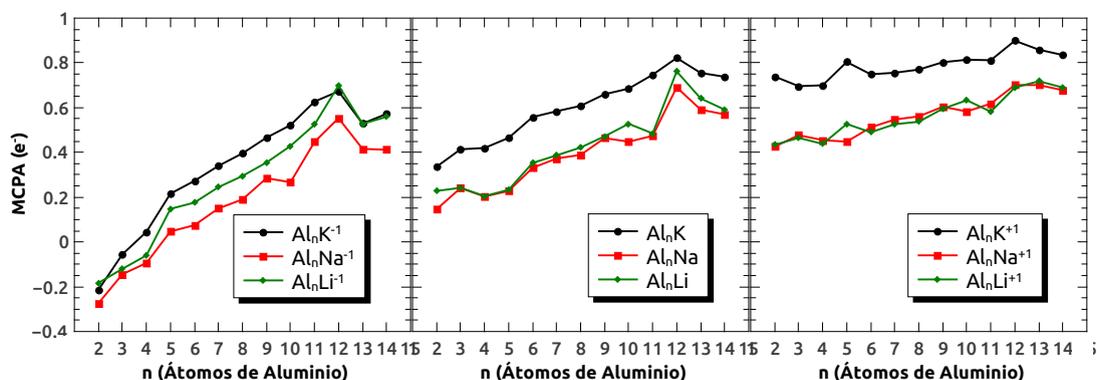


FIGURA 3.23: Análisis de Población de Cargas de Mulliken para las series aniónicas, neutras y catiónicas de Al_nM .

En la figura 3.24, se presentan las poblaciones de espín de Mulliken, observándose a los cúmulos aniónicos, neutros y catiónicos que presentan población de espín electrónico, sugiriendo que pueden presentar cierto magnetismo en el metal alcalino. Los cúmulos mágicos, por ser sistemas de capa electrónica cerrada, teniendo en su estructura a todos los electrones apareados no presentan población de espín.

3.4.2. Teoría cuántica de átomos en moléculas

3.4.2.1. Cúmulo de Al_2Li^-

El cúmulo de Al_2Li^- es un sistema que contiene ocho electrones de valencia (al igual que los cúmulos de Al_2Na^- y Al_2K^-), y es un sistema de capa electrónica cerrada. Este cúmulo contiene 4 puntos críticos nucleares (aunque en sus estructura química solamente se cuentan con tres átomos) y tres puntos críticos de enlace, de lo cual, al emplear la relación de Poincaré-Hopf obtenemos el valor de uno (el cuál siempre se debe cumplir para moléculas

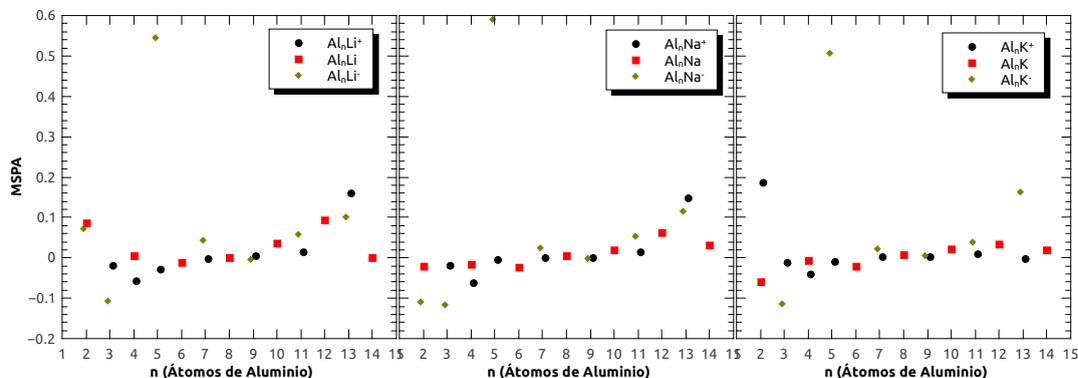
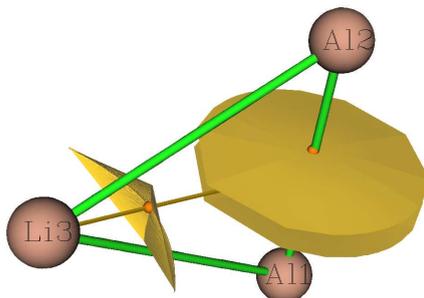


FIGURA 3.24: Análisis de Población de Espín de Mulliken para las series de Al_nM neutras y cargadas.

aisladas, que comprueba que la búsqueda de puntos críticos se realizó "correctamente"). De los siete puntos críticos encontrados (tenemos 4 **NCP** + 3 **BCP**), dos puntos críticos nucleares pertenecen a átomos de aluminio (con una densidad electrónica de 1.27×10^3 ua y con un potencial electrostático total de 0.48×10^8 ua), un punto crítico corresponde al átomo de litio (cuya densidad electrónica obtenida es de 1.23×10^1 ua y con un potencial electrostático de 0.62 ua) y el otro punto crítico nuclear corresponde a una región en el centro entre los dos átomos de aluminio, el cual sugiere que se tiene Al_2^{-2} (considerando que el átomo del litio se encuentra parcialmente ionizado). La densidad electrónica se concentra de manera que al hacer el análisis de **QTAIM** el programa detecta a dicho punto crítico como si fuera un punto nuclear (aunque dicho punto tiene una densidad electrónica de 4.44×10^{-2} ua, que es prácticamente la misma densidad electrónica que se tiene en las interacciones de $Al - Al$ para esta molécula). El mapeo en tres dimensiones del análisis de Bader se muestra en la figura 3.25.

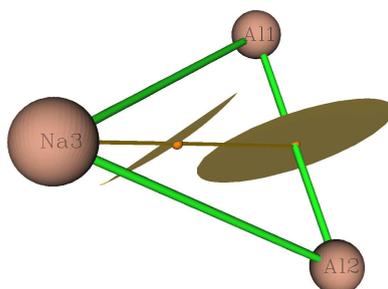
Cremer y Kraka⁹¹ propusieron que el valor de $H(r) < 0$ en el **BCP** significa que existe una interacción covalente, mientras que un valor de $H(r) > 0$ en el **BCP** indica interacciones de capa cerrada; por ejemplo, Van der Waals o puente de hidrógeno. Un valor de $G(r)/\rho < 1$ en el **BCP** indica una interacción covalente, mientras que $G(r)/\rho > 1$ indica la naturaleza iónica del enlace⁹². En lo que respecta al laplaciano, cuando existen valores de $\nabla^2\rho < 0$ se sugieren interacciones covalentes, mientras que cuando existen valores de $\nabla^2\rho > 0$ significa que tenemos empobrecimiento en la densidad electrónica, lo que es indicativo de la existencia de interacciones de capa cerrada⁶⁴ (interacciones iónicas, puentes de hidrógeno o Van der

FIGURA 3.25: Análisis de Bader para el cúmulo de Al_2Li^-

Waals). En base a lo anterior, seguiremos un criterio para poder caracterizar las interacciones en los **B**CPs. De los tres puntos críticos de enlace tenemos dos interacciones covalentes cuyos valores del laplaciano son cercanos a -3.57 ua, la función de localización electrónica es cercana a 7.4×10^{-1} , el valor de $H(r) \approx -0.01875$ ua y $G(r) \approx 0.221$ ua. Además, se encontró la presencia de un enlace iónico por tener un laplaciano de la densidad electrónica de 3.05×10^{-2} , un valor de **ELF** de 1.10×10^{-1} (existe una probabilidad del 11 % de encontrar pares electrónicos en dicho **B**CP, lo que es un valor muy bajo), en $G(r)/\rho \approx 5.11 \times 10^{-1}$ ua y para $H(r) \approx -2.20 \times 10^{-4}$ ua.

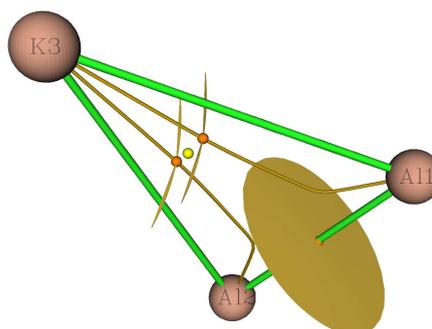
3.4.2.2. Cúmulo de Al_2Na^-

El cúmulo de Al_2Na^- cuenta con cinco puntos críticos, de los cuales, tres son **N**CP y dos son **B**CP, cumpliéndose la relación de Poincaré-Hopf. En lo que respecta a los **N**CP, uno de ellos corresponde al átomo de sodio (tiene una densidad electrónica total de 7.52×10^2 ua y un potencial electrostático de 0.20×10^8 ua) y los otros dos **N**CP corresponden a átomos de aluminio. Siguiendo con el análisis de **Q**TAIM para **B**CPs, se tienen dos tipos de interacciones, una iónica (con valores del laplaciano, **ELF**, $G(r)/\rho$ y $H(r)$ de 2.35×10^{-2} ua, 9.01×10^{-2} , 0.49 y 7.186×10^{-5} , respectivamente) y la otra covalente (cuyos valores del laplaciano, **ELF**, $G(r)/\rho$ y $H(r)$ son -4.44×10^{-2} , 8.69×10^{-1} , 1.47×10^{-1} y -1.767×10^{-2} , respectivamente).

FIGURA 3.26: Análisis de Bader para el cúmulo de Al_2Na^-

3.4.2.3. Cúmulo de Al_2K^-

El cúmulo de Al_2K^- presenta siete puntos críticos, de los cuales tenemos tres **NCP**, tres **BCP** y un **RCP** cumpliéndose así la relación de Poincaré-Hopf. En los **NCPs** tenemos dos de ellos que corresponden a átomos de aluminio (cuyos valores de potencial electrostático son cercanos a 0.42 ua) y el otro punto crítico pertenece al átomo de potasio (con una densidad electrónica de 4.26×10^3 ua y con un potencial electrostático de aproximadamente 0.35 ua). Además, en los **BCPs**, tenemos que uno de ellos corresponde a un enlace covalente (con valores del laplaciano, **ELF**, $G(r)/\rho$ y $H(r)$ de -4.53×10^{-2} , 8.69×10^{-1} , 1.473×10^{-1} ua y -1.789×10^{-2} , respectivamente) y los otros dos pertenecen a interacciones del tipo iónicas (cuyos valores del laplaciano, **ELF**, $G(r)/\rho$ y $H(r)$ son 1.71×10^{-2} ua, 1.01×10^{-1} , 0.40 ua y 4.0×10^{-4} ua, respectivamente).

FIGURA 3.27: Análisis de Bader para el cúmulo de Al_2K^-

3.4.2.4. Cúmulo de Al_4Li^-

Los cúmulos de Al_4M^- son sistemas que cuentan con catorce electrones de valencia y se ha sugerido que son cúmulos con deslocalización electrónica π (para los cúmulos de Al_4^{-2} , Al_4Li^- , Al_4Na^- , Al_4Cu^- y Al_4Mg , de acuerdo con lo discutido por Mandado y col.⁹³). El cúmulo de Al_4Li^- cuenta con cinco **NCPs**, cinco **BCPs** y un **RCP** (con lo que se comprueba la existencia de deslocalización electrónica para este caso), cumpliéndose así la relación de Poincaré-Hopf. De entre los **BCPs** existen 4 interacciones covalentes y 1 del tipo iónica. En la tabla 3.1 se encuentran los valores de las propiedades **QTAIM** y en el último renglón de la tabla se añade la conclusión a la que se llegó después de hacer el análisis de los parámetros de la **QTAIM**, es decir, el tipo de interacción existente para cada **BCP**.

| Número de punto crítico | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Densidad electrónica | 4.15×10^{-2} | 4.15×10^{-2} | 4.15×10^{-2} | 4.15×10^{-2} | 1.57×10^{-2} |
| Densidad de espín | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| G(r) | 6.57×10^{-3} | 6.56×10^{-3} | 6.57×10^{-3} | 6.56×10^{-3} | 5.77×10^{-3} |
| K(r) | 1.57×10^{-2} | 1.57×10^{-2} | 1.57×10^{-2} | 1.56×10^{-2} | 8.80×10^{-4} |
| V(r) | -2.22×10^{-2} | -2.22×10^{-2} | -2.22×10^{-2} | -2.22×10^{-2} | -6.65×10^{-3} |
| E(r) or H(r) | -1.57×10^{-2} | -1.57×10^{-2} | -1.57×10^{-2} | -1.56×10^{-2} | -8.80×10^{-4} |
| Laplaciano de la densidad electrónica | -3.64×10^{-2} | -3.64×10^{-2} | -3.63×10^{-2} | -3.63×10^{-2} | 1.96×10^{-2} |
| ELF | 8.25×10^{-1} | 8.26×10^{-1} | 8.25×10^{-1} | 8.25×10^{-1} | 1.92×10^{-1} |
| LOL | 6.85×10^{-1} | 6.86×10^{-1} | 6.85×10^{-1} | 6.85×10^{-1} | 3.28×10^{-1} |
| RDG | 1.77×10^{-16} | 4.99×10^{-17} | 1.16×10^{-16} | 8.12×10^{-17} | 3.67×10^{-16} |
| Sign(lambda2)*rho | -4.15×10^{-2} | -4.15×10^{-2} | -4.15×10^{-2} | -4.15×10^{-2} | -1.57×10^{-2} |
| Energía de ionización local | 1.31×10^{-1} | 1.31×10^{-1} | 1.31×10^{-1} | 1.31×10^{-1} | 2.18×10^{-1} |
| Elipticidad del enlace | 2.25×10^{-1} | 2.23×10^{-1} | 2.28×10^{-1} | 2.25×10^{-1} | 3.89×10^{-2} |
| índice eta | 8.60 | 8.55 | 8.54 | 8.43 | 5.31×10^{-2} |
| G(r)/rho | 1.58×10^{-1} | 1.57×10^{-1} | 1.58×10^{-1} | 1.58×10^{-1} | 3.67×10^{-1} |
| H(r) | -1.56×10^{-2} | -1.56×10^{-2} | -1.56×10^{-2} | -1.56×10^{-2} | -8.80×10^{-4} |
| Tipo de interacción | covalente | covalente | covalente | covalente | iónica |

TABLA 3.1: Propiedades **QTAIM** para cada **BCP** en el cúmulo de Al_4Li^- .

3.4.2.5. Cúmulo de Al_4Na^-

El cúmulo de Al_4Na^- cuenta con cinco **NCPs**, cinco **BCPs** y un **RCP**, cumpliéndose así la relación de Poincaré-Hopf. De entre los **BCPs** existen 4 interacciones covalentes y 1 del tipo iónica. En la tabla 3.2 se encuentran los valores de las propiedades **QTAIM** y el análisis de las interacciones interatómicas para cada **BCP**.

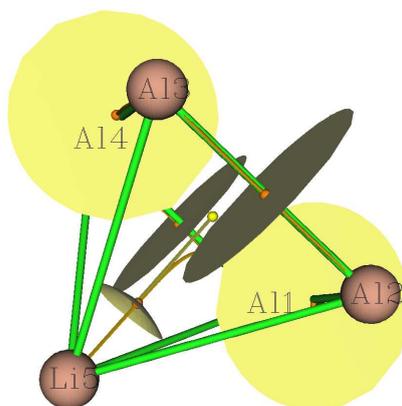


FIGURA 3.28: Análisis de Bader para el cúmulo de Al_4Li^- .

| Número de punto crítico | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Densidad electrónica | 1.27×10^{-2} | 4.13×10^{-2} | 4.14×10^{-2} | 4.14×10^{-2} | 4.13×10^{-2} |
| G(r) | 5.39×10^{-3} | 6.27×10^{-3} | 6.27×10^{-3} | 6.27×10^{-3} | 6.27×10^{-3} |
| K(r) | 1.79×10^{-4} | 1.54×10^{-2} | 1.54×10^{-2} | 1.54×10^{-2} | 1.54×10^{-2} |
| V(r) | -5.57×10^{-3} | -2.17×10^{-2} | -2.17×10^{-2} | -2.17×10^{-2} | -2.17×10^{-2} |
| E(r) or H(r) | -1.79×10^{-4} | -1.54×10^{-2} | -1.54×10^{-2} | -1.54×10^{-2} | -1.54×10^{-2} |
| Laplaciano | 2.08×10^{-2} | -3.66×10^{-2} | -3.67×10^{-2} | -3.67×10^{-2} | -3.66×10^{-2} |
| ELF | 1.19×10^{-1} | 8.36×10^{-1} | 8.36×10^{-1} | 8.36×10^{-1} | 8.36×10^{-1} |
| LOL | 2.69×10^{-1} | 6.93×10^{-1} | 6.94×10^{-1} | 6.94×10^{-1} | 6.93×10^{-1} |
| RDG | 4.15×10^{-16} | 1.28×10^{-16} | 6.43×10^{-17} | 1.17×10^{-16} | 3.54×10^{-17} |
| Sign(lambda2)*rho | -1.27×10^{-2} | -4.13×10^{-2} | -4.14×10^{-2} | -4.14×10^{-2} | -4.13×10^{-2} |
| Elipticidad del enlace | 1.51×10^{-1} | 2.63×10^{-1} | 2.62×10^{-1} | 2.64×10^{-1} | 2.64×10^{-1} |
| Índice eta | 1.75×10^{-2} | 7.86 | 8.05 | 8.00 | 7.86 |
| G(r)/rho | 4.24×10^{-1} | 1.51×10^{-1} | 1.51×10^{-1} | 1.51×10^{-1} | 1.51×10^{-1} |
| H(r) | -1.78×10^{-4} | -1.54×10^{-2} | -1.54×10^{-2} | -1.54×10^{-2} | -1.54×10^{-2} |
| Tipos de interacciones | iónica | covalente | covalente | covalente | covalente |

TABLA 3.2: Propiedades **QTAIM** en cada **BCP** en el cúmulo de Al_4Na^- .

3.4.2.6. Cúmulo de Al_4K^-

El cúmulo de Al_4K^- cuenta con cinco **NCPs**, cinco **BCPs** y un **RCP**, cumpliéndose así la relación de Poincaré-Hopf. De entre los **BCPs** existen 4 interacciones covalentes y 1 del tipo iónica. Los valores promedio se encuentran en la tabla 3.3, donde se encuentran las propiedades **QTAIM** y en el último renglón de la tabla se añade la conclusión del tipo de interacción para cada **BCP**.

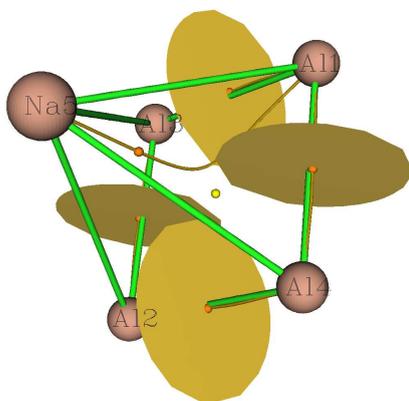


FIGURA 3.29: Análisis de Bader para el cúmulo de Al_4Na^-

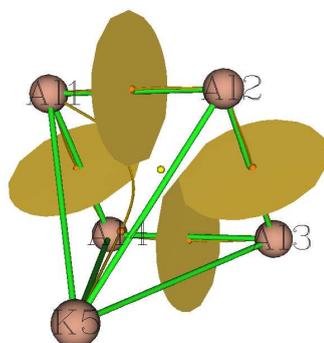
Para mejorar la comprensión, el análisis de los demás cúmulos mágicos se presentará solamente con la función de localización electrónica (se estudiará la **ELF** en la sección 3.5.4).

| Número de punto crítico | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Densidad electrónica | 4.51×10^{-2} | 4.51×10^{-2} | 4.51×10^{-2} | 1.07×10^{-2} | 4.51×10^{-2} |
| G(r) | 6.27×10^{-3} | 6.27×10^{-3} | 6.25×10^{-3} | 3.84×10^{-3} | 6.26×10^{-3} |
| K(r) | 1.56×10^{-2} | 1.56×10^{-2} | 1.56×10^{-2} | -2.89×10^{-4} | 1.56×10^{-2} |
| V(r) | -2.19×10^{-2} | -2.19×10^{-2} | -2.18×10^{-2} | -3.55×10^{-3} | -2.18×10^{-2} |
| E(r) or H(r) | -1.56×10^{-2} | -1.56×10^{-2} | -1.56×10^{-2} | 2.89×10^{-4} | -1.56×10^{-2} |
| Laplaciano | -3.73×10^{-2} | -3.73×10^{-2} | -3.74×10^{-2} | 1.65×10^{-2} | -3.73×10^{-2} |
| ELF | 8.38×10^{-1} | 8.38×10^{-1} | 8.39×10^{-1} | 1.31×10^{-1} | 8.38×10^{-1} |
| LOL | 6.95×10^{-1} | 6.95×10^{-1} | 6.95×10^{-1} | 2.80×10^{-1} | 6.95×10^{-1} |
| RDG | 1.37×10^{-16} | 2.23×10^{-17} | 8.18×10^{-17} | 2.65×10^{-16} | 7.37×10^{-17} |
| Sign(lambda2)*rho | -4.15×10^{-2} | -4.15×10^{-2} | -4.15×10^{-2} | -1.07×10^{-2} | -4.15×10^{-2} |
| Elipticidad del enlace | 2.46×10^{-1} | 2.47×10^{-1} | 2.44×10^{-1} | 1.78×10^{-1} | 2.45×10^{-1} |
| Índice eta | 8.87 | 8.95 | 8.95 | 5.32×10^{-3} | 8.82 |
| G(r)/rho | 1.51×10^{-1} | 1.51×10^{-1} | 1.50×10^{-1} | 3.58×10^{-1} | 1.50×10^{-1} |
| H(r) | -1.55×10^{-2} | -1.56×10^{-2} | -1.55×10^{-2} | 2.89×10^{-4} | -1.55×10^{-2} |
| Tipo de interacción | covalente | covalente | covalente | iónica | covalente |

TABLA 3.3: Propiedades **QTAIM** en cada **BCP** para el cúmulo de Al_4K^- .

3.5. Mapeos tridimensionales de varias propiedades

Khanna y col. graficaron superficies de isodensidad para cúmulos de Al_{13} , $Al_{13}K$ y Al_{14} , donde dicen que la densidad de carga del átomo de K permanece casi esférica y existe muy poca densidad electrónica en el traslape entre el K y el fragmento de Al_{13} , y sugieren que esto es característico de ser un enlace iónico¹⁹. En el presente trabajo se realizaron mapeos

FIGURA 3.30: Análisis de Bader para el cúmulo de Al_4K^-

de orbitales **HOMO** y **LUMO**, mapeos de densidades electrónicas (**ED**), función de Fukui de ataque electrofílico (**FEA**), funciones de Fukui de ataque nucleofílico (**FNA**) y funciones de Fukui de ataque por radicales (**FRA**) para los cúmulos de Al_6 , Al_6M^- (para $M = Li$, Na y K) en la figura 3.31, Al_7^+ en la figura 3.32 y por último los mapeos de Al_{13}^- y $Al_{13}M$ (para $M = Li$, Na y K) en la figura 3.33, respectivamente. Dichos mapeos se eligieron por ser las estructuras moleculares más estables entre todos los sistemas de cúmulos aniónicos, neutros y catiónicos. Dicha estabilidad se puede complementar con la gráfica de 3.17, la cual indica en los cúmulos neutros que los cúmulos de $Al_{13}Li$, $Al_{13}Na$ y $Al_{13}K$ son cúmulos mágicos.

3.5.1. Mapeos del cúmulo de Al_6 y Al_6M^-

En la figura 3.31 se encuentran los mapeos de las propiedades enunciadas en la sección 3.5 para los cúmulos de Al_6 y $[Al_6M]^-$. En el cúmulo de Al_6 se mapearon diversas propiedades y se encuentran representadas en la figura 3.31, el orbital **HOMO** se extiende en todo el cúmulo de Al_6 , indicando que el último electrón de valencia (el que completa la capa electrónica), se esparce en todo el cúmulo. Además, si entrara un electrón para convertir a la molécula de Al_6 en Al_6^- , dicho electrón se introduciría en el orbital **LUMO**; además, la densidad de probabilidad del electrón también se distribuiría en todo el cúmulo de Al_6 . Por otro lado, la densidad electrónica de la molécula neutra (sin recibir ni liberar a ningún electrón), se encuentra cubriendo a todo el cúmulo produciendo una nube en forma de "racimo de uvas", lo que sugiere que en todo el cúmulo no existen enlaces iónicos dentro de su estructura molecular. En lo que respecta a los parámetros de reactividad analizados mediante las funciones

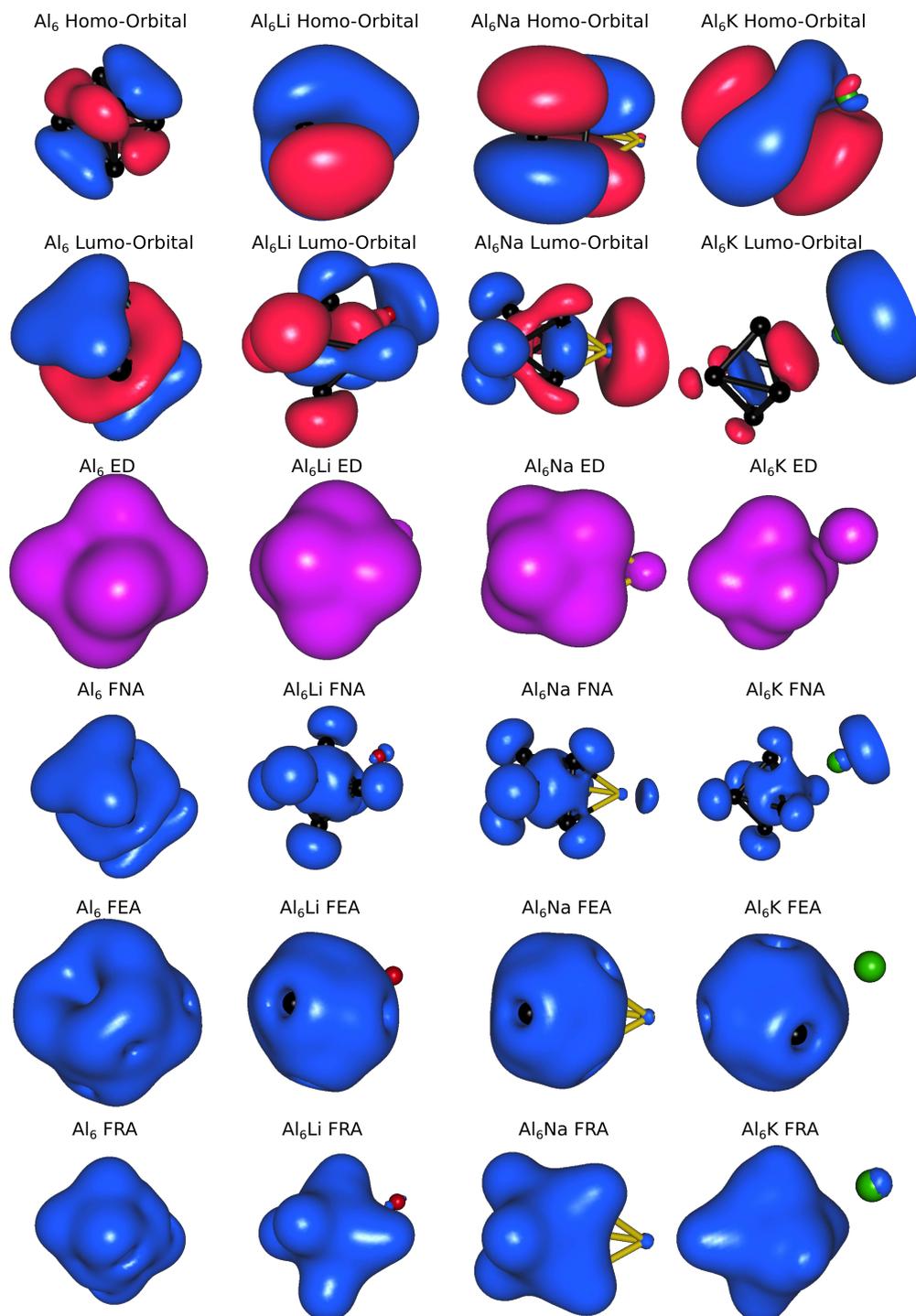


FIGURA 3.31: Mapeos de orbital **HOMO**, orbital **LUMO**, **ED**, **FEA**, **FNA** y **FRA** para el cúmulo de Al_6 y Al_6M^- .

de Fukui, tenemos que la **FEA**, **FNA** y **FRA** se distribuyen en toda la estructura del cúmulo de Al_6 , lo nos sugiere que en esta molécula no existen zonas preferenciales de ataque electrofílico, nucleofílico ni por radicales, respectivamente.

Para el cúmulo de Al_6Li^- , podemos observar de la figura 3.31 que los orbitales **HOMO** y **LUMO** se encuentran localizados en todo el cúmulo de Al_6Li^- . Esto sugiere que en todo el fragmento Al_6 no existen enlaces iónicos y que las interacciones entre el átomo del litio con los aluminios pudieran ser ligeramente iónicas. En lo que respecta al análisis de reactividad localizada, en las funciones de **FEA**, **FNA** y **FRA**, las regiones mapeadas se distribuyen en toda la estructura del fragmento de Al_6 . Lo anterior indica que el fragmento de aluminio es la zona preferencial de ataque electrofílico, nucleofílico y por radicales. Además, en el átomo de litio no existe dicho mapeo en la función de **FEA**, sugiriendo que no existen probabilidades de que el átomo de litio sea susceptible de ataque electrofílico. Sin embargo, en lo que respecta a las funciones de **FNA** y **FRA**, si existe una pequeña nube en el átomo de litio, indicando que dicho átomo es susceptible de ser atacado nucleofílicamente y por radicales.

En la figura 3.31 se presentan los mapeos del Al_6Na^- , se observa que el orbital **HOMO** se distribuye en todo el cúmulo de Al_6Na^- , aunque en el sodio existe una región con una proporción menor que con respecto al fragmento de Al_6 . En el mapeo del orbital **LUMO** también se puede observar que la nube electrónica se extiende en todo el cúmulo, pero en el átomo de sodio dicha nube se presenta en una proporción mayor que con respecto del orbital **HOMO**, lo que es indicativo de que si entrara un electrón más se distribuiría en todo el cúmulo de Al_6Na^- . En lo que respecta al mapeo de la densidad electrónica, dicho mapeo se encuentra en el fragmento de Al_6^- , con una protuberancia (en el átomo de sodio) y un pequeño espacio vacío entre el átomo de sodio y el fragmento de Al_6 . Lo que sugiere que en todo el fragmento de Al_6^- no existen enlaces iónicos, pero la presencia de dicha interacción iónica puede ser observada en el espacio vacío que se encuentra ubicado entre las nubes de densidad electrónica del átomo de sodio y del fragmento de Al_6 . Al analizar los mapeos realizados para las funciones de Fukui **FEA**, **FNA** y **FRA**, podemos observar que dichas funciones se distribuyen en toda la estructura del cúmulo de Al_6^- y que dicho fragmento de aluminio es la zona preferencial de ataques electrofílico, nucleofílico y por radicales, respectivamente. Aún así, podemos notar que el átomo de sodio también es susceptible de ataque electrofílico, nucleofílico y por radicales, pero en una proporción menor en comparación del fragmento de Al_6 .

En la figura 3.31 se presentan los mapeos realizados en la molécula de Al_6K^- . Se puede observar que los mapeos en los orbitales **HOMO** y **LUMO** se extienden en todo el cúmulo de Al_6K^- . En lo que respecta al mapeo de la densidad electrónica, podemos notar que dicho mapeo se encuentra cubriendo a todo el cúmulo formando una figura en forma de "racimo de uvas tendiente a una esfera" (hablando del fragmento de Al_6) con una protuberancia (que es el átomo de potasio) y un espacio vacío entre el átomo de potasio y el fragmento de Al_6 , lo que sugiere que en el fragmento de aluminio no existen enlaces iónicos dentro de su estructura molecular, mientras que para las interacciones del átomo del potasio con los átomos de aluminio, se presentan interacciones con carácter iónico. Finalmente, del análisis de Fukui de las funciones de **FEA**, **FNA** y **FRA**, se distingue claramente que los mapeos se distribuyen en toda la estructura del fragmento de Al_6 , que es la zona preferencial de ataques electrofílico, nucleofílico y por radicales, respectivamente. El átomo de potasio no presenta región mapeada en la función de **FEA** indicando que dicho átomo no es susceptible de ataque electrofílico. Sin embargo, para las funciones de **FNA** y **FRA** si se presenta una pequeña región mapeada, lo que sugiere que dicho átomo si es susceptible de ser atacado nucleofílicamente y por radicales.

3.5.2. Mapeos del cúmulo de Al_7^+

En los mapeos que se realizaron en el cúmulo de Al_7^+ que se encuentran en la figura 3.32 se observó que todas las propiedades se extienden en todo el cúmulo, sin existir zonas preferenciales.

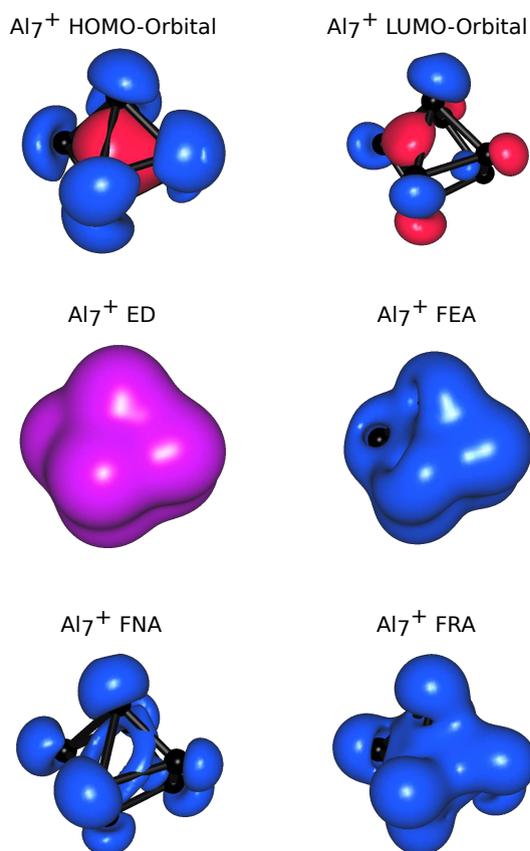


FIGURA 3.32: Mapeos de orbitales **HOMO**, **LUMO**, **ED**, **FEA**, **FNA** y **FRA** para el cúmulo de Al_7^+ .

3.5.3. Mapeos del cúmulo de Al_{13}^- y $Al_{13}M$

En la figura 3.33 se mapearon orbitales moleculares **HOMO** y **LUMO**, **ED**, **FEA**, **FNA** y **FRA** para los cúmulos de Al_{13}^- y de $Al_{13}M$. En dicha figura se observó que para el cúmulo de Al_{13}^- los orbitales **HOMO** y **LUMO**, la densidad electrónica y todas las funciones de Fukui se extienden en todo el cúmulo.

En el cúmulo de $Al_{13}Li$ el mapeo de las propiedades (véase la figura 3.33) mostró que los orbitales **HOMO** y **LUMO** se extienden en prácticamente todo el cúmulo. Mientras que la **ED** tiene una forma similar a la del cúmulo de Al_{13}^- con una pequeña protuberancia en el átomo de litio. Al mapear las mismas propiedades para el cúmulo de $Al_{13}Na$, que se encuentran en la figura 3.33. Se encontró que el orbital **HOMO** se extiende en el fragmento

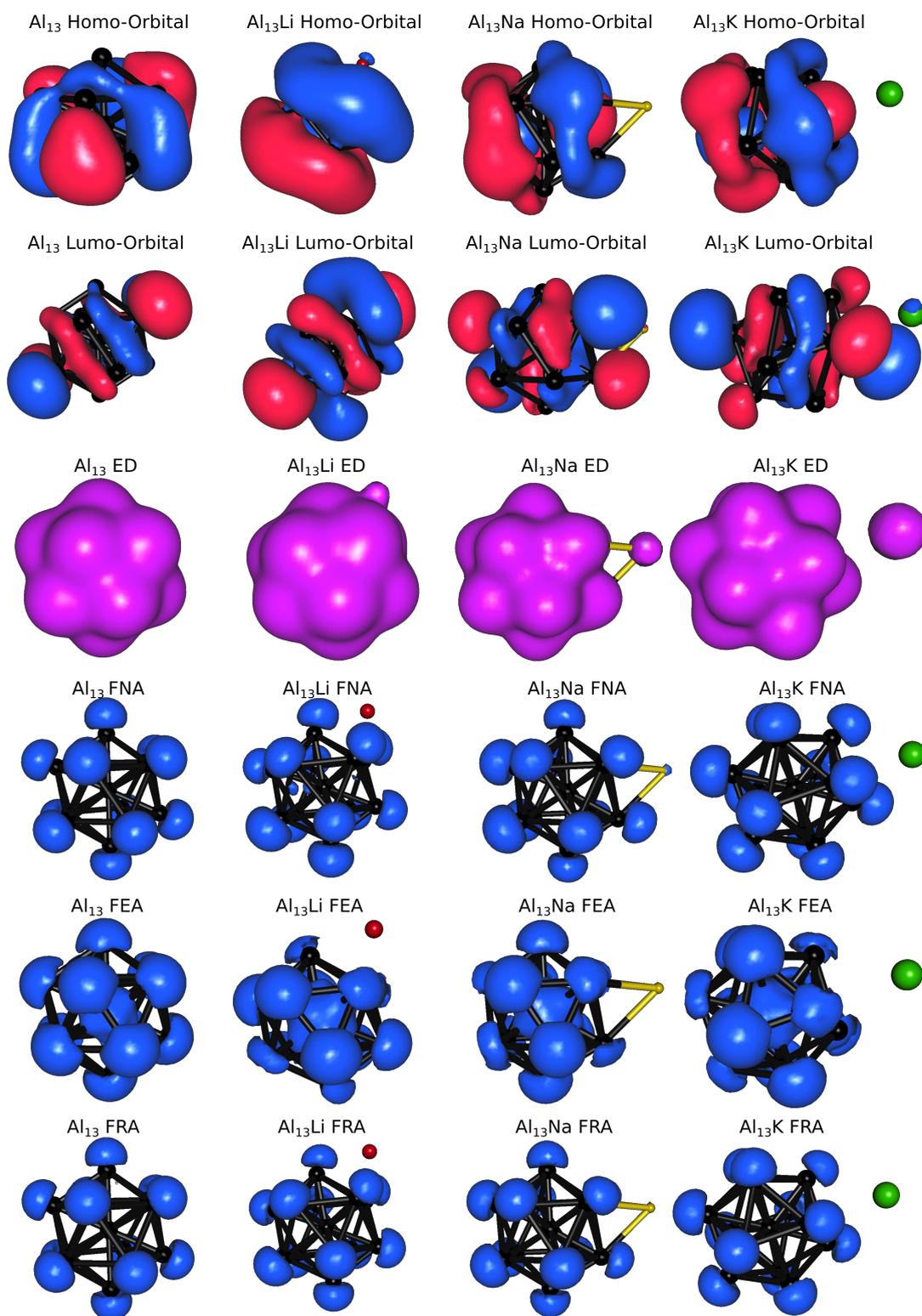


FIGURA 3.33: Mapeos de orbitales **HOMO**, **LUMO**, **ED**, **FEA**, **FNA** y **FRA** para los cúmulos de Al_{13}^- y $Al_{13}M$.

de Al_{13}^- y el orbital **LUMO** se presenta en todo el cúmulo. Mientras que la **ED** tiene una forma similar a la del $Al_{13}Li$ pero la protuberancia correspondiente a la ubicación del litio se deforma (cuando se cambia litio por sodio) y dicha protuberancia se desagrupa de la nube electrónica en forma parecida a un "racimo de uvas casi esférico" indicando que aumenta el grado de ionicidad debido al incremento del radio atómico del sodio, en comparación con el radio atómico del litio. En lo que respecta a las propiedades en el cúmulo de $Al_{13}K$ (en la figura 3.33) se muestra que el orbital **HOMO** se extiende en el fragmento de Al_{13}^- en el cúmulo de $Al_{13}K$. Mientras que el mapeo del orbital **LUMO** muestra que el electrón entrante se distribuiría en su mayoría en el fragmento de Al_n^- . La **ED** tiene una forma similar que la **ED** en el cúmulo de $Al_{13}Na$ pero el átomo del K^+ está más separado del fragmento de Al_{13}^- en comparación de los átomos de Na^+ y Li^+ , indicando que se incrementa el grado de ionicidad en la interacción entre el metal alcalino y el fragmento de Al_{13}^- , lo que se puede comprobar con las cargas de Mulliken sobre el metal alcalino (ver figura 3.23).

En resumen, se encontró que los mapeos de las funciones de Fukui de ataques nucleofílico, electrofílico y por radicales tiene su zona preferencial en el fragmento de Al_{13} en cada uno de los cúmulos de $Al_{13}M$. Indicando que esa es la región de la molécula que puede ser expuesta ante cualquier tipo de ataque químico (donde se añadirán los hidrógenos moleculares o las moléculas de dióxido de carbono).

3.5.4. Mapeos de la función de localización electrónica

En la figura 3.34 se presenta la función de localización electrónica (**ELF**) para el cúmulo de Al_{13}^- . Dicha **ELF** es una aproximación a la probabilidad que existe de encontrarse un par electrónico en cierta región del espacio (*par enlazante o par libre*). La ELF está escalada entre 0 y 1 indicando el cero (color azul) que existe una probabilidad de 0% de encontrar a un par electrónico y el uno (color rojo) que existe una probabilidad del 100% de encontrar un par electrónico en dicha región. En este caso, como se sabe que existe interacción entre los átomos de aluminio que se aglomeran; al comprobar por medio de la teoría cuántica de átomos en moléculas al momento de calcular los puntos críticos que si existe dicha interacción, lo que nos sugiere la gráfica de **ELF** en la región verde, es que existe un gas electrónico dentro y en la superficie del cúmulo con una probabilidad cercana al 60%, lo que indica que existe un gas de electrones y que el cúmulo es metálico. En la región que está entre amarilla

y roja, la interacción se considera covalente, debido a que existe una probabilidad muy alta de encontrar pares electrónicos en esa zona. Mientras que la región que se encuentra mapeada en los colores entre azul cielo y azul marino se disminuye la probabilidad de encontrar pares electrónicos, lo que da como resultado una interacción de tipo iónica entre los átomos interactuantes (dentro de los cúmulos).

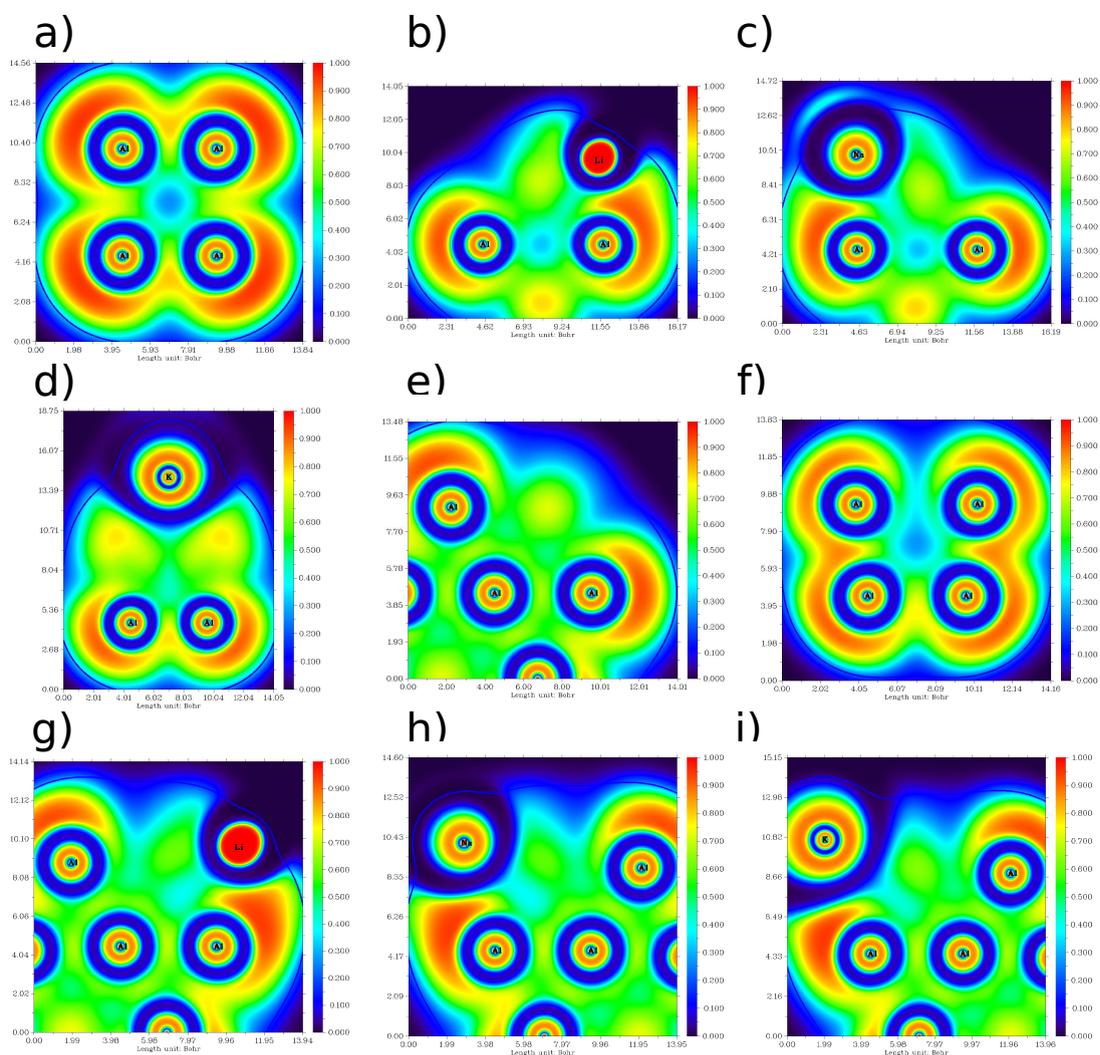


FIGURA 3.34: Función de localización electrónica para el cúmulo de: a) Al_6 , b) Al_6Li^- , c) Al_6Na^- , d) Al_6K^- , e) Al_{13}^- , f) Al_7^+ , g) $Al_{13}Li$, h) $Al_{13}Na$ e i) $Al_{13}K$.

En la figura 3.34-a), se observa que existe una interacción con cierto grado de covalencia y metálico (en el cúmulo de Al_6). En la figura 3.34-b), se presenta una interacción de tipo iónico entre el átomo de litio y el fragmento de Al_6 (en el cúmulo de Al_6Li^-). En la figura

3.34-c), se ilustra interacción de tipo iónico entre el átomo de sodio y el fragmento de Al_6 (en el cúmulo de Al_6Na^-). En la figura 3.34-d), se observa una interacción de tipo iónico entre el átomo de potasio y el fragmento de Al_6 (en el cúmulo de Al_6K^-). En la figura 3.34-e), se puede observar que existe una interacción de tipo metálica entre los átomos de aluminio dentro del cúmulo (en el Al_{13}^-). En la figura 3.34-f), se puede apreciar que la interacción entre los átomos de aluminio está entre metálica y covalente (en el Al_7^+). En la figura 3.34-g), se distingue que la interacción entre los átomos de aluminio dentro del fragmento de Al_{13}^- es de tipo metálica, mientras que la interacción entre el átomo de Li^+ y los primeros vecinos de aluminio localizados dentro del fragmento de Al_{13}^- tiene cierto grado de ionicidad (en el cúmulo de $Al_{13}Li$). En la figura 3.34-h), es presentada la **ELF** para el cúmulo de $Al_{13}Na$. En dicha figura se observa que la interacción entre los átomos de aluminio en el fragmento de Al_{13}^- es de tipo metálica, mientras que la interacción entre el átomo de Na^+ y los primeros vecinos más cercanos (que son los átomos de aluminio que están en la frontera del fragmento de Al_{13}^-) es de tipo iónica por no existir pares electrónicos entre el átomo de sodio y los átomos de aluminio. En la figura 3.34-i), se puede observar la **ELF** para el cúmulo de $Al_{13}K$. En esta estructura, la interacción entre los átomos de aluminio contenidos en el fragmento de Al_{13}^- es de tipo metálica, mientras que la interacción entre el átomo de K^+ y sus primeros vecinos en el fragmento de Al_{13}^- es de tipo iónica.

En resumen, para los cúmulos de Al_n , los cúmulos pequeños tienen interacciones $Al - Al$ del tipo covalente para los átomos, mientras que los cúmulos grandes $n > 9$ tienen interacciones tendientes a las metálicas. Y para los cúmulos de Al_nM , cuando son pequeños, tienen interacciones $Al - Al$ del tipo covalente e interacciones $Al - M$ con cierto carácter iónico; mientras que para cúmulos grandes de Al_nM las interacciones $Al - Al$ tienden a aumentar su carácter metálico, y las interacciones $Al - M$, para cúmulos grandes, tienden a ser más iónicas. Además, en general, el carácter iónico se incrementa conforme aumenta el radio del metal alcalino y el tamaño del fragmento de Al_n .

Capítulo 4

Conclusiones

Las geometrías de equilibrio, propiedades electrónicas y estructurales de cúmulos de Al_n^q ($n = 3 - 15$; $q = -1, 0$ o 1) y de Al_nM^q ($n = 2 - 14$; $M=Li, Na$ o K ; $q = -1, 0$ o 1), fueron sistemáticamente investigadas empleando **DFT**. Se encontraron 14 cúmulos estables (que son los cúmulos con cerradura de capa electrónica y los cúmulos aromáticos de la forma Al_4M); conforme el valor de n se incrementa en Al_n y Al_nM , las **BEs** tienden a incrementarse y a ser constantes, y las energías **BEs** de los cúmulos se acercan a las de la estructura en *bulk*. Además, las gráficas de las **DEs** indican que los cúmulos de $Al_{13}M$ requirieron energías más grandes para perder a un átomo de aluminio, esta cantidad de energía fue superior que la necesaria para separar a un átomo de metal alcalino de los cúmulos de Al_nM , típico del comportamiento de las sales de Zintl (con interacciones electrostáticas). La inserción de los metales alcalinos en los cúmulos de Al_n afectó drásticamente las propiedades electrónicas conforme el radio atómico de los átomos alcalinos se incrementa en los sistemas de Al_nM . De hecho, la **EA** se incrementa en general conforme la nuclearidad de átomos de aluminio (n) se incrementa, y sigue perfectamente el modelo **LDM** (y el comportamiento en zig-zag se explicó desde el punto de vista del modelo de Jellium). Se ha demostrado que el nivel de teoría de **DFT** con el funcional **PBE** provee valores adiabáticos de las **EAs** y las **IPs** comparables con valores experimentales reportados en la literatura.

Finalmente, los resultados para las energías **HOMO-LUMO gap**, sugieren que los cúmulos de Al_{13}^- , Al_nM ($n = 13$; $M=Li, Na$ o K) y Al_7^+ son químicamente estables. En consecuencia, sus reactividades químicas deberían ser bajas. Cúmulos con números de átomos de aluminio impares en los sistemas de Al_n , Al_nM , Al_n^+ y Al_nM^+ tuvieron valores mínimos de energías

HOMO-LUMO, esto sugiere que dichos sistemas tienen baja estabilidad, y por lo tanto, alta reactividad química.

Al conocer que de los cúmulos mágicos bimetálicos, su componente reactiva es el fragmento de aluminio, podemos determinar que esos fragmentos serán las zonas preferenciales de ataque electrofílico, nucleofílico y por radicales (es la región donde se anclarán hidrógenos moleculares o moléculas de dióxido de carbono).

Cursos, seminarios, congresos, publicaciones y talleres realizados

- Se participó en el *"Primer Seminario Regional de Energía Solar Coahuila Sureste"* en la Corporación Mexicana de Investigación en Materiales, S. A. de C. V. (**COMIMSA**), con una duración de 16 horas (con fecha del 12-14 de Septiembre del 2012).
- Se participó como conferencista la *"20ª Semana Nacional de Ciencia y Tecnología"* con la exposición *"Cálculo y Diseño de Nanodispositivos"*, organizada por el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional Campus Saltillo (**CINVESTAV-Saltillo**); en el mes de Octubre del año 2013.
- Se participó como conferencista en el *"Primer Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología Aplicada"*, por parte de la Universidad Tecnológica de Matamoros (**UTM**), en la ciudad de H. Matamoros, Tam., México. Reconocimiento con fecha del día 23 de Mayo del 2014.
- Se participó en la *"Escuela de Modelación y Métodos Numéricos: Cómputo Paralelo y Algunas Aplicaciones"*, del 25-28 de Junio del 2014. En el Centro de Investigación en Matemáticas, A. C. (**CIMAT**).
- Se participó en el evento *"6th. Meeting on Molecular Simulations"* por parte de la Universidad Autónoma Metropolitana (**UAM**). Del 8-10 de Diciembre del 2014. Y se presentaron dos posters: Uno acerca de estructuras y propiedades de cúmulos de aluminio y cúmulos de alumimnio con metales alcalinos (con Li, Na y K), y el otro, acerca de ciclocompuestos de C_nH_n con Sc, Ti o V; a los sistemas organometálicos se les añadieron ligantes (H , OH , CH_3 , NH_2 y F), además de agregarles entre 0-5 H_2 .
- Se participó en el evento *"7th. Meeting on Molecular Simulations"* por parte de la Universidad Autónoma Metropolitana (**UAM**). Del 7-9 de Diciembre del 2015. Y se

presentaron otros dos posters: Uno acerca de estructuras y propiedades de cúmulos de aluminio y cúmulos de aluminio con metales alcalinos (con Li, Na y K), y el otro, acerca de ciclocompuestos de C_nH_n con Sc, Ti o V; a los sistemas organometálicos se les añadieron ligantes (H , OH , CH_3 , NH_2 y F), además de agregarles entre 0-5 H_2 . A diferencia de los posters del evento del año anterior, se realizaron cálculos de propiedades distintas de las que se habían presentado.

- Se participó en un seminario en la Universidad Nacional Autónoma de México (**UNAM en PUNTA el 01/03/2016**). El título de la exposición que se realizó es *"Estudio de Estabilidad y Reactividad Química de Confórmeros Neutros, Aniónicos y Catiónicos de Cúmulos de $Al_{n-1}M$ ($n = 3 - 15$; $M = Li, Na$ y K) mediante la Teoría de los Funcionales de la Densidad"*.
- Se realizó la publicación: *"Evolution of the structural and electronic properties of small alkali metal-doped aluminum clusters"*. En la revista Computational and Theoretical Chemistry. Volumen 1099, 1 de Enero del 2017, Páginas 55–63.

Bibliografía

1. BD Leskiw and AW Castleman. The interplay between the electronic structure and reactivity of aluminum clusters: model systems as building blocks for cluster assembled materials. *Chemical Physics Letters*, 316(1):31–36, 2000.
2. Fuyuki Shimojo, Satoshi Ohmura, Rajiv K Kalia, Aiichiro Nakano, and Priya Vashish-ta. Molecular dynamics simulations of rapid hydrogen production from water using aluminum clusters as catalyzers. *Physical review letters*, 104(12):126102, 2010.
3. Satoshi Ohmura, Fuyuki Shimojo, Rajiv K Kalia, Manaschai Kunaseth, Aiichiro Nakano, and Priya Vashishta. Reaction of aluminum clusters with water. *The Journal of chemical physics*, 134(24):244702, 2011.
4. Oliver D Häberlen, Sai-Cheong Chung, Mauro Stener, and Notker Rösch. From clusters to bulk: A relativistic density functional investigation on a series of gold clusters Au_n , $n= 6, \dots, 147$. *The Journal of chemical physics*, 106(12):5189–5201, 1997.
5. Ladir Candido, JN Teixeira Rabelo, Juarez LF Da Silva, and Guo-Qiang Hai. Quantum monte carlo study of small aluminum clusters Al_n ($n = 2 - 13$). *Physical Review B*, 85(24):245404, 2012.
6. Reinhart Ahlrichs and Simon D Elliott. Clusters of aluminium, a density functional study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1(1):13–21, 1999.
7. Jaakko Akola, Matti Manninen, Hannu Häkkinen, Uzi Landman, Xi Li, and Lai-Sheng Wang. Aluminum cluster anions: Photoelectron spectroscopy and ab initio simulations. *Physical Review B*, 62(19):13216, 2000.
8. K Manninen, J Akola, and M Manninen. Close packing of clusters: Application to al 100. *Physical Review B*, 68(23):235412, 2003.

9. Xi Li, Hongbin Wu, Xue-Bin Wang, and Lai-Sheng Wang. s-p hybridization and electron shell structures in aluminum clusters: A photoelectron spectroscopy study. *Physical review letters*, 81(9):1909, 1998.
10. David J Henry, Adrian Varano, and Irene Yarovsky. Performance of numerical basis set **DFT** for aluminum clusters. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(40):9835–9844, 2008.
11. Atsushi Nakajima, Kuniyoshi Hoshino, Katsura Watanabe, Yuji Konishi, Tsuyoshi Kurikawa, Suehiro Iwata, and Koji Kaya. Photoionization electronic spectroscopy of alna. *Chemical physics letters*, 222(4):353–357, 1994.
12. Yasuyuki Ishikawa. Ab initio study of the structure and ionization potential of aluminum—sodium bimetallic cluster, Al₂Na. *Chemical Physics Letters*, 213(5):527–530, 1993. doi: 10.1016/0009-2614(93)89154-A.
13. Hiroyuki Shimada and Hidenori Matsuzawa. Theoretical study of geometric and electronic structures, and anion PES of the (n=5–11; m=1–3) clusters. *Chemical Physics Letters*, 500(4-6):302–308, 2010. doi: 10.1016/j.cplett.2010.10.044.
14. Hidenori Matsuzawa, Toshiyuki Hanawa, Kazunori Suzuki, and Suehiro Iwata. Theoretical study of aluminum-sodium bimetallic clusters. i. geometrical and electronic structures of Al_nNa (n= 1-4). *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 65(10):2578–2588, 1992.
15. René Fournier. Trends in energies and geometric structures of neutral and charged aluminum clusters. *Journal of chemical theory and computation*, 3(3):921–929, 2007.
16. MD Deshpande, DG Kanhere, Igor Vasiliev, and Richard M Martin. Ab initio absorption spectra of Al_n (n = 2 – 13) clusters. *Physical Review B*, 68(3):035428, 2003.
17. Feng-chuan Chuang, CZ Wang, and KH Ho. Structure of neutral aluminum clusters Al_n (2 ≤ n ≤ 23): Genetic algorithm tight-binding calculations. *Physical Review B*, 73(12): 125431, 2006.
18. BK Rao and P Jena. Evolution of the electronic structure and properties of neutral and charged aluminum clusters: A comprehensive analysis. *The Journal of chemical physics*, 111(5):1890–1904, 1999.
19. SN Khanna, BK Rao, and P Jena. Electronic signature of the magicity and ionic bonding in Al₁₃X (x= li-k) clusters. *Physical Review B*, 65(12):125105, 2002.

20. Sang H Yang, David A Drabold, James B Adams, and Amit Sachdev. First-principles local-orbital density-functional study of al clusters. *Physical Review B*, 47(3):1567, 1993.
21. Hai-Ping Cheng, RN Barnett, and Uzi Landman. Energetics and structures of aluminum-lithium clusters. *Physical Review B*, 48(3):1820, 1993.
22. S Chacko, DG Kanhere, and VV Paranjape. Evolution of the structural and bonding properties of aluminum-lithium clusters. *Physical Review A*, 70(2):023204, 2004.
23. OC Thomas, WJ Zheng, TP Lippa, SJ Xu, SA Lyapustina, KH Bowen, et al. In search of theoretically predicted magic clusters: Lithium-doped aluminum cluster anions. *Journal of Chemical Physics*, 114(22):9895–9900, 2001.
24. Vijay Kumar. $\text{Al}_{10}\text{Li}_8$: A magic compound cluster. *Physical Review B*, 60(4):2916, 1999.
25. Rajendra R Zope, SA Blundell, C Guet, Tunna Baruah, and DG Kanhere. Density-functional study of electronic structure and related properties of aluminum-doped sodium clusters. *Physical Review A*, 63(4):043202, 2001.
26. Hidenori Matsuzawa, Kazuhiro Sato, Takuji Hirata, Koichi Ui, and Nobuyuki Koura. Equilibrium geometries and structural stability of the Al_mNa_n ($m= 2-4$; $n= 1-8$) clusters. *Journal of chemical theory and computation*, 3(5):1818–1829, 2007.
27. Atsushi Nakajima, Kuniyoshi Hoshino, Takashi Naganuma, Yasutomo Sone, and Koji Kaya. Ionization potentials of aluminum–sodium bimetallic clusters (Al_nNa_m). *The Journal of chemical physics*, 95(10):7061–7066, 1991.
28. Haopeng Wang, Xinxing Zhang, Yeon Jae Ko, Andrej Grubisic, Xiang Li, Gerd Ganteför, Hansgeorg Schnöckel, Bryan W Eichhorn, Mal-Soon Lee, Puru Jena, et al. Aluminum zintl anion moieties within sodium aluminum clusters. *The Journal of chemical physics*, 140(5):054301, 2014.
29. WJ Zheng, OC Thomas, TP Lippa, SJ Xu, and KH Bowen. The ionic KAl_{13} molecule: A stepping stone to cluster-assembled materials. *Journal of Chemical Physics*, 124(14):144304–144304, 2006.
30. Omar López-Estrada and Emilio Orgaz. Theoretical study of the spin competition in small-sized al clusters. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119(49):11941–11948, 2015.

31. Daniel Spence, Elspeth Latimer, William York, Adrian Boatwright, Cheng Feng, Shengfu Yang, and Andrew M Ellis. Formation of aluminium clusters in helium nanodroplets. *International Journal of Mass Spectrometry*, 365:86–88, 2014.
32. Turbasu Sengupta and Sourav Pal. Radical attached aluminum nanoclusters: an alternative way of cluster stabilization. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(31):21746–21759, 2016.
33. Turbasu Sengupta, Susanta Das, and Sourav Pal. Oxidative addition of the c–i bond on aluminum nanoclusters. *Nanoscale*, 7(28):12109–12125, 2015.
34. Patrick J Roach, W Hunter Woodward, AW Castleman, Arthur C Reber, and Shiv N Khanna. Complementary active sites cause size-selective reactivity of aluminum cluster anions with water. *Science*, 323(5913):492–495, 2009.
35. Jerzy Moc. Theoretical investigation of the reaction paths of the aluminum cluster cation with water molecule in the gas phase: A facile route for dihydrogen release. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119(32):8683–8691, 2015.
36. Susanta Das, Sourav Pal, and Sailaja Krishnamurty. Dinitrogen activation by silicon and phosphorus doped aluminum clusters. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(34):19869–19878, 2014.
37. Turbasu Sengupta, Susanta Das, and Sourav Pal. Transition metal doped aluminum clusters: An account of spin. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(18):10027–10040, 2016.
38. JU Reveles, Tunna Baruah, and Rajendra R Zope. Al₁₂Cu superatom as stable building block of ionic salts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(9):5129–5137, 2015.
39. Xiaodong Xing, Jingjing Wang, Xiaoyu Kuang, Xinxin Xia, Cheng Lu, and George Maroulis. Probing the low-energy structures of aluminum–magnesium alloy clusters: a detailed study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(37):26177–26183, 2016.
40. Shaoyuan Huang, Kuntian Liao, Bin Peng, and Qiong Luo. On the potential of using the Al₇ superatom as an excess electron acceptor to construct materials with excellent nonlinear optical properties. *Inorganic chemistry*, 55(9):4421–4427, 2016.
41. Shaikat Debnath, Suhana Mohd Said, Franck Rabilloud, Abhijit Chatterjee, Mohammad Mamunur Rashid, and Azizah Mainal. Al–x and cu–x [x= li, na] nano-alloys: a

- low cost alternative to silver and gold nanoparticles for plasmonic applications. *RSC Advances*, 5(72):58128–58135, 2015.
42. Chiaki Ishibashi and Hidenori Matsuzawa. Theoretical study on the relationship between the geometric change and the s-p hybridization formation of LiAl_n^- clusters ($n = 3 - 13$). *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 87(12):1391–1401, 2014.
43. Ling Lin, Yuki Kita, Taro Udagawa, Shogo Sakai, and Minh Tho Nguyen. Electronic structure of the mixed aluminum and sodium cluster Al_2Na . *Chemical Physics Letters*, 476(4):236–239, 2009.
44. Chaoyong Mang, Caiping Liu, Jun Zhou, Zhengui Li, and Kechen Wu. Relative stabilities of all-metal clusters ($M = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+$). *Chemical physics letters*, 438(1):20–25, 2007.
45. R Pal, Li-Feng Cui, Satya Bulusu, Hua-Jin Zhai, Lai-Sheng Wang, and Xiao Cheng Zeng. Probing the electronic and structural properties of doped aluminum clusters: MAl_{12}^- ($m = \text{li, cu, and au}$). *The Journal of chemical physics*, 128(2):024305, 2008.
46. Aleksey E Kuznetsov, Alexander I Boldyrev, Hua-Jin Zhai, Xi Li, and Lai-Sheng Wang. Al_{62}^- -fusion of two aromatic Al_3^- units. a combined photoelectron spectroscopy and ab initio study of $\text{M}^+ [\text{Al}_{62}^-]$ ($m = \text{li, na, k, cu, and au}$). *Journal of the American Chemical Society*, 124(39):11791–11801, 2002.
47. BK Rao and P Jena. Alkalization of aluminum clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 113(4), 2000.
48. Hiroyuki Shimada and Hidenori Matsuzawa. Theoretical study of geometric and electronic structures, and anion pes of the ($n = 5 - 11$; $m = 1 - 3$) clusters. *Chemical Physics Letters*, 500(4):302–308, 2010.
49. Yeon Jae Ko, Anisha Shakya, Haopeng Wang, Andrej Grubisic, Weijun Zheng, Matthias Gotz, Gerd Gantefor, Kit H Bowen, Puru Jena, and Boggavarapu Kiran. Electronic structure and properties of isoelectronic magic clusters: Al_{13}X ($x = \text{h, au, li, na, k, rb, cs}$). *The Journal of chemical physics*, 133, 2010.
50. Nicolás Otero, Christian Van Alsenoy, Panaghiotis Karamanis, and Claude Pouchan. Electric response properties of neutral and charged Al_{13}X ($x = \text{li, na, k}$) magic clusters. a comprehensive ab initio and density functional comparative study. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1021:114–123, 2013.

51. Xiulin An, Hongying Zhuo, Wenkai Tian, Qingzhong Li, Wenzuo Li, and Jianbo Cheng. Novel non-covalent interactions involved with the $Al_{13}M$ cluster ($m = \text{li, na, k, cu, ag, au}$). *Molecular Physics*, 112(22):2954–2962, 2014.
52. BK Rao, SN Khanna, and P Jena. Isomers of Al_{13} clusters and their interaction with alkali atoms. *Physical Review B*, 62(7):4666, 2000.
53. Roy L. Johnston. *Atomic and Molecular Clusters*. CRC Press, 2002. doi: 10.1201/9781420055771.
54. Marcelo Mario Mariscal, Oscar Alejandro Oviedo, and Ezequiel Pedro Marcos Leiva. *Metal Clusters and Nanoalloys: From Modeling to Applications*. Springer Science & Business Media, 2012.
55. PW Fowler, RWA Havenith, and E Steiner. Ring current and electron delocalisation in an all-metal cluster, Al_{42}^- . *Chemical physics letters*, 359(5):530–536, 2002.
56. Kwang S Kim, P Tarakeshwar, and Jin Yong Lee. Molecular clusters of π -systems: theoretical studies of structures, spectra, and origin of interaction energies. *Chemical reviews*, 100(11):4145–4186, 2000.
57. Peter W Atkins and Ronald S Friedman. *Molecular quantum mechanics*. Oxford university press, 2011.
58. David Sholl and Janice A Steckel. *Density functional theory: a practical introduction*. John Wiley & Sons, 2009.
59. Frank Neese. The orca program system. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2(1):73–78, 2012.
60. Ajeeta Dhavale, DG Kanhere, SA Blundell, and Rajendra R Zope. Density-functional investigation of the size dependence of the electronic structure of mixed aluminum-sodium clusters. *Physical Review B*, 65(8):085402, 2002.
61. Yifang Ouyang, Peng Wang, Peng Xiang, Hongmei Chen, and Yong Du. Density-functional theory study of Al_n and $Al_{n-1}Mg$ ($n = 2 - 17$) clusters. *Computational and Theoretical Chemistry*, 984:68–75, 2012.
62. Ralph G Pearson. Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 83(22):8440–8441, 1986.

63. Elias P Gyftopoulos and George N Hatsopoulos. Quantum-thermodynamic definition of electronegativity. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 60(3):786–793, 1968.
64. Axel Becke, Chérif F Matta, and Russell J Boyd. *The quantum theory of atoms in molecules: from solid state to DNA and drug design*. John Wiley & Sons, 2007.
65. TA Lu and A Multiwfn. Multifunctional wavefunction analyzer, software manual of version 3.3.8. 2015.
66. Roger Fletcher. *Practical methods of optimization*. John Wiley & Sons, 2013.
67. Stephen Boyd and Lieven Vandenberghe. *Convex optimization*. Cambridge university press, 2004.
68. Jorge Nocedal and Stephen Wright. *Numerical optimization*. Springer Science & Business Media, 2006.
69. Xiangjing Lai, Ruchu Xu, and Wenqi Huang. Geometry optimization of bimetallic clusters using an efficient heuristic method. *The Journal of chemical physics*, 135(16):164109, 2011.
70. Andrés Aguado and Oleg Kostko. First-principles determination of the structure of nan and nan- clusters with up to 80 atoms. *The Journal of chemical physics*, 134(16):164304, 2011.
71. Lee Collins. *Monte Carlo Simulations of Structure and Melting Transition of Small Ag Clusters*. A PROJECT submitted to Oregon State University University Honors College, 2011.
72. Jonathan PK Doye. Identifying structural patterns in disordered metal clusters. *Physical Review B*, 68(19):195418, 2003.
73. Nicholas T Wilson, Mark S Bailey, and Roy L Johnston. Atom ordering in cuboctahedral ni–al nanoalloys. *Inorganica chimica acta*, 359(11):3649–3658, 2006.
74. S Nouemo, F Tchoffo, JMB Ndjaka, and S Domngang. Global minima of iron clusters described by gupta potential. *Journal of Taibah University for Science*, 2015.
75. John T Titantah and Mikko Karttunen. Multiphase density functional theory parameterization of the interatomic potential for silver and gold. *The European Physical Journal B*, 86(6):1–8, 2013.

76. Krishnan Raghavachari and JS Binkley. Structure, stability, and fragmentation of small carbon clusters. *The Journal of chemical physics*, 87(4):2191–2197, 1987.
77. David J Wales and Jonathan PK Doye. Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of lennard-jones clusters containing up to 110 atoms. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(28):5111–5116, 1997.
78. Yibing Li, Estela Blaisten-Barojas, and DA Papaconstantopoulos. Structure and dynamics of alkali-metal clusters and fission of highly charged clusters. *Physical Review B*, 57(24):15519, 1998.
79. Andrés Aguado and José M López. Structure determination in 55-atom li-na and na-k nanoalloys. *The Journal of chemical physics*, 133(9):094302, 2010.
80. John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18):3865, 1996.
81. Ansgar Schäfer, Hans Horn, and Reinhart Ahlrichs. Fully optimized contracted gaussian basis sets for atoms li to kr. *The Journal of Chemical Physics*, 97(4):2571–2577, 1992.
82. Ansgar Schäfer, Christian Huber, and Reinhart Ahlrichs. Fully optimized contracted gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms li to kr. *The Journal of Chemical Physics*, 100(8):5829–5835, 1994.
83. Frank Neese. An improvement of the resolution of the identity approximation for the formation of the coulomb matrix. *Journal of computational chemistry*, 24(14):1740–1747, 2003.
84. Karin Eichkorn, Oliver Treutler, Holger Öhm, Marco Häser, and Reinhart Ahlrichs. Auxiliary basis sets to approximate coulomb potentials. *Chemical physics letters*, 240(4):283–290, 1995.
85. Denis E Bergeron, A Welford Castleman, Tsuguo Morisato, and Shiv N Khanna. Formation of Al_{13}I^- : Evidence for the superhalogen character of Al_{13} . *Science*, 304(5667):84–87, 2004.
86. Tian Lu and Feiwu Chen. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of Computational Chemistry*, 33(5):580–592, 2012.

87. Ligen Wang and Maija M Kuklja. First-principles study of small aluminum clusters: Oxygen adsorptions, oxidation and phase stability. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71(2):140–144, 2010.
88. Robert L Hettich. Structural investigations of aluminum cluster ions, Al_n^- ($n = 3 - 50$). *Journal of the American Chemical Society*, 111(23):8582–8588, 1989.
89. Xi Li, Aleksey E Kuznetsov, Hai-Feng Zhang, Alexander I Boldyrev, and Lai-Sheng Wang. Observation of all-metal aromatic molecules. *Science*, 291(5505):859–861, 2001.
90. J Akola, H Häkkinen, and M Manninen. Ionization potential of aluminum clusters. *Physical Review B*, 58(7):3601, 1998.
91. Dieter Cremer and Elfi Kraka. Chemical bonds without bonding electron density—does the difference electron-density analysis suffice for a description of the chemical bond? *Angewandte Chemie International Edition in English*, 23(8):627–628, 1984.
92. Debajyoti Bhattacharjee, Bhupesh Kr Mishra, Arup Kr Chakrabartty, and Ramesh Ch Dekka. Dft and qctaim studies on structure and stability of beryllium doped gold clusters. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1034:61–72, 2014.
93. Marcos Mandado, Alisa Krishtal, Christian Van Alsenoy, Patrick Bultinck, and JM Hermida-Ramón. Bonding study in all-metal clusters containing Al_4 units. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(46):11885–11893, 2007.