

---

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

“ESTUDIO TEÓRICO DE CÚMULOS DE  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  Y DE  
 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$ , CUANDO  $n=1-5$  BASADO EN LA TEORÍA DE  
FUNCIONALES DE LA DENSIDAD”.

T-E-S-I-S  
PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
QUIMICA  
PRESENTA:  
SUSAN LEYVA ACEVEZ

ASESORES: DRA. PATRIZIA CALAMINICI  
DRA. ESTHER AGACINO VALDES

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MÉXICO 2010.



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*A mi amada hermana Anhel Leyva Acevez †.*

---

## *Agradecimientos*

*A Dios por darme la vida, una familia y salud.*

*A mis padres Andrea Acevez Jimenes y José Luis Leyva Márquez quienes en todo momento me han dado su apoyo incondicional, gracias por confiar en mí.*

*A mi querido hermano Luis Ramiro Leyva Acevez quien me ha brindado todo su apoyo y su compañía.*

*A mi esposo Enrique Acevedo González quien le debo una grata compañía cada día y sus palabras de aliento cuando me encontraba desanimada, gracias por todo tu apoyo y compañía, te Amo.*

*A mi amado hijo Jonathan Josafath Acevedo Leyva quien a lo largo de toda esta carrera me acompañó día a día y me impulsó a seguir adelante, aun cuando ya estaba muy cansada, gracias hijo de mi vida.*

*A mi amiga y compañera Hilda Rosa Ramírez Olivares quien en todo momento ha estado conmigo a lo largo de toda la carrera brindandome todo su apoyo incondicional, gracias por estar conmigo en todo momento y por tus consejos.*

\* \* \*

*No hay felicidad posible basada en la ignorancia, hay que ser lúcido para ser fuerte, fuerte para ser útil y útil para ser feliz...<sup>1</sup>*

---

<sup>1</sup>Maki.

# Índice

<b>Objetivos</b>	<b>1</b>
<b>Introducción</b>	<b>2</b>
<b>1. Antecedentes</b>	<b>4</b>
1.1. Antecedentes experimentales . . . . .	4
1.2. Antecedentes teóricos . . . . .	5
<b>2. Metodología</b>	<b>9</b>
2.1. Teoría del funcional de la densidad . . . . .	9
2.2. Aproximación de la densidad local . . . . .	17
2.3. Aproximación de la densidad de espín local . . . . .	20
2.4. Aproximación de gradiente corregido . . . . .	21
<b>3. Detalles Computacionales</b>	<b>22</b>
<b>4. Resultados y Discusión</b>	<b>24</b>
4.1. Geometrías de los sistemas $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ con $n=1-5$ . . . . .	24
4.1.1. Sistema $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_1]^+$ . . . . .	26
4.1.2. Sistema $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ . . . . .	28
4.1.3. Sistema $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ . . . . .	31
4.1.4. Sistema $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ . . . . .	35
4.1.5. Sistema $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ . . . . .	40
4.2. Geometrías de los sistemas $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$ con $n=1-5$ . . . . .	44
4.2.1. Sistema $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_1]^0$ . . . . .	45
4.2.2. Sistema $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ . . . . .	47
4.2.3. Sistema $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3]^0$ . . . . .	48
4.2.4. Sistema $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^0$ . . . . .	49

---

4.2.5. Sistema $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^0$ . . . . .	50
4.3. Frecuencias armónicas . . . . .	51
4.4. Análisis energético . . . . .	60
4.4.1. Energía de enlace . . . . .	60
4.4.2. Energía de formación . . . . .	62
4.5. Potencial de ionización . . . . .	63
<b>Conclusiones</b>	<b>65</b>
<b>Perspectivas</b>	<b>67</b>
<b>Referencias</b>	<b>68</b>

# Objetivos

## Objetivo General

- Realizar un estudio teórico detallado de cúmulos de  $[Na(H_2O)_n]^+$  y  $[Na(H_2O)_n]^0$ ,  $n=1-5$  basado en la teoría del funcional de la densidad DFT (por su siglas en ingles).

## Objetivos particulares

- Determinar las geometrías de los cúmulos bajo estudio.
- Discriminar entre las situaciones de mínimos locales y de estados de transición en las superficies de energía potencial estudiadas.
- Calcular la energía de enlace y comparar los valores calculados con datos experimentales disponibles en la literatura.
- Calcular el potencial de ionización de los sistemas más estables y comparar los resultados obtenidos con los datos experimentales.

# Introducción

La deforestación constituye una de las mayores amenazas para el equilibrio ecológico de todo el planeta. Esta interrumpe el ciclo hidrológico, lo que genera que los niveles de contaminación se incrementen y que se manifiesten periodos de sequía muy prolongados.

Cuando llueve de manera natural se forma lluvia ácida. Esta se da por la presencia de moléculas de dióxido de azufre ( $SO_2$ ) y los óxidos de nitrógeno generados en la ciudades que, una vez suspendidos en la atmósfera se transforman en iones de sulfato ( $SO_4$ )<sup>2-</sup> o de nitrato ( $NO_3$ )<sup>-</sup> y al combinarse con el agua generan ácido sulfúrico y ácido nítrico diluidos. Estos ácidos retornan más tarde al suelo en forma de rocío, llovizna, niebla, nieve o lluvia (ácida).

Por ello se ha buscado desde hace tiempo generar lluvia de forma artificial para limpiar la atmósfera de estos iones y/o para disminuir los períodos de sequía, por lo que ha sido necesario el uso de iones cargados para llevar a cabo el proceso de condensación de las moléculas de agua alrededor de estos, y así desencadenar el proceso de precipitación de la lluvia artificial [1].

Esto a motivado a estudiar complejos del tipo  $[M(H_2O)]$  y  $[M(NH_3)]$  donde M representa los elementos del grupo IA de la tabla periódica los cuales son el ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Sr^+$  y el  $Fr^+$ ) [2] así como elementos de metales nobles de transición como el  $Cu^+$  [3,4],  $Ag^+$  [5],  $Au^+$  [6].

Con los elementos del grupo IA se han desarrollado estudios de nucleación a nivel experimental [2, 7–10] y mediante las técnicas de espectrometría de masas e infrarrojo se han detectado los complejos con el agua ( $H_2O$ ) [7–10] y el amoníaco ( $NH_3$ ) [9], excepto con el  $Fr^+$ .

---

Hasta la fecha los cúmulos obtenidos son  $[Li(H_2O)]^+$  [7,10],  $[Na(H_2O)]^+$  [7,10],  $[Na(H_2O)]^0$  [8,9],  $[Na(NH_3)]^+$  [9],  $[K(H_2O)]^+$  [7],  $[Sc(H_2O)]^+$  [7] y  $[Rb(H_2O)]^+$  [7].

Los experimentos han proporcionado información acerca de parámetros energéticos como, la energía de enlace [7], potencial de ionización [8,9], y la estabilidad de los cúmulos de  $[M(H_2O)_n]$ , con  $n \leq 4$  [10] y  $[M(NH_3)]$  con  $n = 1 - 20$  [9].

Sin embargo los parámetros geométricos, sus correspondientes frecuencias vibracionales, son obtenidos a partir de estudios teóricos [11–13]; del mismo modo se han obtenido teóricamente potenciales de ionización [11,13], energías de enlace [12], análisis de poblaciones de Mulliquen, dinámica molecular a diferentes niveles de teoría.

El propósito de esta tesis es de estudiar teóricamente los cúmulos de sodio hidratados catiónicos  $[Na(H_2O)_n]^+$  y neutros  $[Na(H_2O)_n]^0$  que contienen hasta 5 moléculas de agua. Este estudio se realizó a un nivel de teoría de funcionales de la densidad, (DFT por sus siglas en ingles). Esto con el propósito de tener información más detallada a nivel electrónico acerca de estos sistemas. También se presenta la comparación de estos resultados con otros trabajos tanto teóricos como experimentales.

En el primer capítulo se resumen los antecedentes teóricos y experimentales de este tema, en el segundo capítulo se presenta la metodología empleada, los detalles computacionales se verán de manera breve en el capítulo 3. Los resultados obtenidos se presentan y se discuten en el capítulo 4. Finalmente las conclusiones y las perspectivas se presentan al final de esta tesis.

# Capítulo 1

## Antecedentes

El estudio de la naturaleza de los iones metálicos hidratados constituye uno de los problemas importantes para la física y química contemporáneas, por lo que es necesario estudiar estos iones para entender su comportamiento y su capacidad de nucleación. Por ello existen trabajos experimentales y teóricos que han sido publicados dedicados a este propósito y que se resumen en este capítulo.

### 1.1. Antecedentes experimentales

El primer artículo que hace referencia del estudio de iones alcalinos fue en el año de 1969 por los autores Dzidic y Kebarle quienes determinaron la energía de enlace de los  $[Na(H_2O)_n]^+$  con  $n=1-6$  con valores de 24.0, 19.8, 15.8, 13.8, 12.3 y 10.7 kcal/mol respectivamente. Encontraron que la tendencia a la cuál obedecen estos cúmulos es que hay una disminución de la energía de enlace cuando  $n$  incrementa de 1 a 6 [7].

Años más tarde en un artículo publicado en el año de 1986, Schulz y colaboradores detectaron por espectroscopía de masas las señales que determinan la existencia de los cúmulos de  $[Na(H_2O)_n]$  con  $n$  hasta 12 [8].

Con los datos obtenidos ellos determinaron el potencial de ionización para el cúmulo de  $[Na(H_2O)]$  de  $4.379 \pm 0.02$  eV [8]. Para el  $[Na(H_2O)_3]$  el potencial de ionización se aproxima a un valor de 3.49 eV y para el  $[Na(H_2O)_6]$  le

corresponde un valor de 3.20 eV.

Shultz y colaboradores observaron de manera particular la pronunciada abundancia de estos cúmulos cuando  $n=4$  y atribuyen este fenómeno al hecho que puede existir una gran probabilidad de ionización o fragmentación de cúmulos más grandes.

Posteriormente en el año de 1991, Hertel y colaboradores midieron el potencial de ionización para cúmulos de  $[Na(H_2O)_n]$  y de  $[Na(NH_3)_n]$  cuando  $n=1-20$  [9]. Al graficar los valores obtenidos determinaron que el potencial disminuye rápidamente conforme el tamaño del cúmulo aumenta, este fenómeno solo se aprecia hasta  $n = 4$ , mientras que el potencial de ionización de los sistemas con  $n \geq 4$  se mantiene en un valor constante de 3.17 eV muy cercano al valor de bulto que corresponde a  $n = 20$  [9].

En 1993 se publicó otro artículo en el cual Loepfe y colaboradores obtuvieron un espectro de masas con el que se percataron de la existencia de cúmulos hidratados de  $[Na(H_2O)_n]^+$  y de  $[Li(H_2O)_n]^+$ , sobre todo encontraron que en las señales dominantes correspondían a los cúmulos pequeños [10].

Los autores concluyeron que en estos cúmulos, el ion está localizado el centro de las estructuras [10]. Los 4 primeros cúmulos de  $[Na(H_2O)]^+$  tienen una disposición simétrica de las moléculas de agua para tener la configuración con la energía más baja. Del mismo modo los mismos autores determinaron que los cúmulos de  $[Na(H_2O)_n]^+$  son muy estables cuando  $n \leq 5$  [10].

## 1.2. Antecedentes teóricos

Existen trabajos *ab-initio* que tratan de explicar diversas propiedades de los sistemas de cúmulos de sodio hidratados [11–13]. Tales propiedades son la geometría y la forma de agrupación de los mismos, es decir la tendencia a la cuál estos cúmulos obedecen.

Barnett y colaboradores, realizaron estudios en cúmulos de sodio y agua  $[Na(H_2O)_n]^+$  con  $n = 8$  con la teoría del funcional de la densidad utilizando bases de pseudopotenciales no-locales para el oxígeno y el sodio y uno local

para el hidrógeno [13].

Los autores obtienen resultados que se aproximan con lo obtenido a nivel experimental. La energía de disociación calculada para el  $[Na(H_2O)]^+$  y  $[Na(H_2O)]^0$  es de 1.06 y 0.27 eV, respectivamente. También cabe destacar que teóricamente se reportan las frecuencias vibracionales para el enlace Na-O en los sistemas  $[Na(H_2O)]^+$  y  $[Na(H_2O)]^0$  de 318 y 237  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente.

Se obtuvieron las estructuras optimizadas de los sistemas  $[Na(H_2O)_n]^0$  con  $n=5$  y se notó que las estructuras están cerradas del mismo modo que su correspondientes especies iónicas de  $[Na(H_2O)_n]^+$  con  $n=5$ .

Finalmente calcularon el potencial de ionización para los cúmulos de  $[Na(H_2O)]^+$  con  $n=1-5$  y reportaron valores de 4.62, 4.20, 3.79, 3.35 y 3.12 eV respectivamente para cada cúmulo [13].

Otro trabajo teórico fue presentado por Hashimoto y colaboradores, donde se analizaron las estructuras y la estabilidad del  $[Na(H_2O)_n]^+$  y  $[Na(NH_3)_n]^+$  con  $n=1-6$  empleando el nivel de teoría de HF/3-21G [11].

Las estructuras optimizadas en equilibrio y sus correspondientes energías de enlace para el  $[Na(H_2O)_n]^+$   $n=1-6$  fueron confirmadas al obtener todas las frecuencias vibracionales positivas. Se determinó que el cúmulo de  $[Na(H_2O)_1]^+$  tiene una estructura del tipo  $C_{2v}$ , mientras que el complejo  $[Na(H_2O)_2]^+$  tiene una simetría del tipo  $C_s$ . Para el sistema  $[Na(H_2O)_3]^+$  en la estructura más estable se tiene una simetría del tipo  $C_3$ . Este cúmulo tiene una molécula de agua que aparentemente tiene una interacción más fuerte con otra molécula de agua vía puente de hidrógeno. Cabe destacar que este comportamiento también se observa en el sistema  $[Na(H_2O)_2]^+$ .

Sin embargo para  $[Na(H_2O)_n]^+$   $n \geq 4$  se obtuvieron sólo estructuras cíclicas. Estas geometrías fueron obtenidas por la interacción entre un átomo de Na y cúmulos de agua, para conservar el mayor número de puentes de hidrógeno, encontrándose que, los cúmulos de agua se distorcionan al tratar de establecer la coordinación con el átomo de Na.

Las distancias de enlace de algunos hidrógenos se ven afectados al llevarse

a cabo esta coordinación, unos se elongan, mientras que otros disminuyen la distancia de enlace con el oxígeno.

La energía total de solvatación incrementa de manera lineal de acuerdo al incremento del número de moléculas de agua, pero la pendiente es mayor para los primeros cúmulos de  $Na(H_2O)_n$  con  $n=1-3$ . La energía de enlace está dada por la interacción que se da entre el enlace  $Na-H_2O$  para  $n \leq 4$  [11].

Pero un cambio repentino ocurre con la interacción energética que se da entre las moléculas de  $H_2O - H_2O$ , esto lleva a que la contribución más importante en la energía de enlace se da cuando  $n$  aumenta.

El potencial de ionización calculado no tiene la misma tendencia que lo reportado experimentalmente, ya que el potencial disminuye hasta  $Na(H_2O)_n$  con  $n=3$  pero con  $n = 4 - 5$  aumenta significativamente para después comenzar a disminuir de manera casi constante [11]. Es posible que este comportamiento sea debido a que en el artículo mencionado, las estructuras de los cúmulos de  $[Na(H_2O)_n]^+$  con  $n=4-6$  son cíclicas, los cuales pueden contener 2 o más puentes de hidrógeno.

Más tarde se publicó un trabajo donde se realizó una comparación entre la superficie y el interior de los complejos de  $Na(H_2O)_n$ ,  $n=1-6$ , analizando los parámetros geométricos, energéticos y la distribución electrónica de cálculos *ab initio* de orbitales moleculares al nivel Hartree Fock (HF/3-21G) [12]. En este trabajo se presentaron las geometrías optimizadas del cúmulo neutro  $[Na(H_2O)_n]^0$  con  $n=1-6$ , las cuales fueron confirmadas al obtener todas las frecuencias vibracionales positivas.

De acuerdo a esto se determinaron los parámetros geométricos del cúmulo de  $[Na(H_2O)_1]$ , el cual tiene una simetría del tipo  $C_{2v}$  con una distancia de enlace de 2.355 Å. El cúmulo  $Na(H_2O)_2$  se obtuvo en simetría  $C_s$ . Esta estructura tiene las dos moléculas de  $H_2O$  a cada lado del átomo de Na, donde el agua logra formar un puente de hidrógeno haciendo que la estructura se flexione con un ángulo de 73.5°.

Para el  $Na(H_2O)_3$  el isómero más estable presenta una simetría del tipo  $C_3$ . Este cúmulo tiene dos puentes de hidrógeno por lo que, su disposición geométrica de este cúmulo se rige por el cúmulo de agua, y las distancias de

enlace que se originan entre el átomo de Na con los oxígenos son equivalentes con un valor de 2.456 Å.

Para el  $Na(H_2O)_4$  se obtuvo una estructura con simetría  $C_4$  para el cúmulo más estable con distancias equivalentes de 2.552 Å. En esta geometría todas las moléculas están unidas por puentes de hidrógeno.

El sistema  $Na(H_2O)_5$  tiene una estructura compleja pero con solo 4 moléculas de agua unidas directamente al átomo de sodio con distancias equivalentes de 2.441 Å y las otras 2 moléculas de agua interaccionan debilmente con el átomo de Na con distancias equivalentes de 3.905 Å.

En el sistema  $Na(H_2O)_6$  se tiene sólo 4 moléculas de agua unidas directamente al átomo de sodio con dos moléculas de agua coordinadas a las cuatro moléculas de agua mediante puentes de hidrógeno.

Finalmente el cúmulo catión de  $[Na(H_2O)_n]^+$  con  $n = 1 - 6$  fué retomado por este equipo de trabajo en el que concluyen de acuerdo con el potencial de ionización calculado que la primer capa de solvatación se cierra cuando  $n=4$  y a que a partir de  $n \geq 5$  el potencial de ionización es constante [12].

# Capítulo 2

## Metodología

### 2.1. Teoría del funcional de la densidad

Los métodos de la Teoría del Funcional de la Densidad, (DFT por sus siglas en inglés), proceden de la mecánica cuántica, concretamente del modelo de Thomas-Fermi-Dirac [14–16] (1920), el cuál es un modelo semiclásico para átomos aislados en términos de la densidad electrónica  $\rho(r)$  del estado fundamental. Dicho modelo acepta la aproximación de un funcional de potencial  $V_{ee}[\rho(r)]$  e incluye la parte clásica  $J[\rho(r)]$  y un funcional de energía de intercambio, así está relacionado con el trabajo fundamental de Slater [17].

El método del funcional de la densidad no intenta calcular la función de onda molecular, si no que calcula de densidad de probabilidad electrónica molecular  $\rho$ , y calcula la energía electrónica molecular a partir de  $\rho$ . La aproximación de la DFT se basa en la estrategia de introducir la correlación electrónica usando funcionales (función de funciones) de la densidad electrónica, estos métodos usan el teorema de Hohenberg-Kohn [18].

El primer teorema prueba que la densidad electrónica determina el operador hamiltoniano  $\hat{H}$  y todas las propiedades del sistema.

*Primer teorema.-* Este teorema de Hohenberg-Kohn demuestra que la función de onda electrónica del estado fundamental,  $\psi_0$ , de una molécula de  $n$ -electrones es una función propia del Hamiltoniano puramente electrónico que esta en unidades atómicas:

$$\hat{H}_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(r_i) + \sum_j \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.1)$$

donde:

$$v(r_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}.$$

La cantidad  $v(r_i)$ , energía potencial de la interacción entre el electrón  $i$  y los núcleos, depende de las coordenadas  $x_i, y_i, z_i$  del electrón  $i$  y de las coordenadas nucleares. Ya que la ecuación electrónica de Schrödinger se resuelve para posiciones fijas de los núcleos, las coordenadas nucleares no son variables para la ecuación electrónica de Schrödinger. Así que  $v(r_i)$  en la ecuación de Schrödinger es una función solo de  $x_i, y_i, z_i$ . En la DFT,  $v(r_i)$  se denomina potencial externo y es un potencial que actúa sobre el electrón  $i$ , ya que está producido por las cargas externas al sistema de electrones. El potencial externo  $v(r_i)$  es una única función de la densidad electrónica  $\rho(r)$  y a su vez este potencial fija el  $\hat{H}$ .

*Segundo teorema.*- La densidad electrónica de un estado fundamental no-degenerado puede ser calculada, en principio de forma exacta, determinando aquella densidad que minimiza la energía del estado fundamental, en donde para cualquier función de densidad electrónica de prueba  $\rho^t(r)$  la energía obtenida es una cota superior de la energía externa en el estado basal:

$$E[\rho(r)] \leq E[\rho^t(r)].$$

Del primer postulado la energía puede expresarse como un funcional de la densidad electrónica del estado base:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho]$$

donde  $T[\rho]$  es la energía cinética de un sistema imaginario cuyos electrones no interactúan,  $V_{ne}$  es la energía potencial generada por la interacción entre

los núcleos y los electrones,  $V_{ee}$  es la energía potencial generada por interacciones electrón-electrón.

En 1965, Kohn y Sham idearon un método práctico para obtener  $\rho_o$  y para obtener  $E_o$  a partir de  $\rho_o$ . Su método es capaz de obtener resultados exactos, pero debido a que las ecuaciones de su método contienen un funcional desconocido que debe aproximarse, la formulación de Kohn-Sham (KS) del DFT da lugar a resultados aproximados.

Kohn y Sham [19] consideraron un sistema de referencia ficticio (denotado mediante el subíndice  $s$  y llamado a menudo sistema no interactuante) de  $N$  electrones no interactuantes que experimentan todos ellos la misma función de energía potencial,  $v_s(\mathbf{r}_i)$ , donde  $v_s(\mathbf{r}_i)$  es tal, que hace que la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental  $\rho_s(\mathbf{r})$ , del sistema de referencia sea igual a la densidad electrónica del estado fundamental exacta,  $\rho_0(\mathbf{r})$  de la molécula en que se está interesado:

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}).$$

Ya que Hohenberg y Kohn probaron que la función de densidad de probabilidad del estado fundamental determina el potencial externo, una vez que  $\rho_s(\mathbf{r}_i)$  está definido por el sistema de referencia, el potencial externo es  $v_s(\mathbf{r}_i)$  y es tal que hace que la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental  $\rho_s(\mathbf{r})$ , del sistema de referencia sea igual a la densidad electrónica del estado fundamental exacta,  $\rho_0(\mathbf{r})$ , de la molécula en la que estamos interesados:  $\rho_s(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$  se sabe que esta unívocamente determinado, pese a que no podríamos saber como obtenerlo realmente. Los electrones no interactúan entre sí en el sistema de referencia, de forma que el Hamiltoniano  $\hat{H}$  del sistema de referencia es:

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \right] \equiv \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^{KS} \quad (2.2)$$

donde

$$\hat{h}_i^{KS} \equiv -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i)$$

$h_i^{KS}$  es el Hamiltoniano de un electrón de Kohn-Sham.

Ahora bien podemos relacionar el sistema de referencia ficticio de Kohn-Sham con la molécula real escribiendo el Hamiltoniano de la siguiente manera:

$$\hat{H}_\lambda \equiv \hat{T} + \sum_i \nu_\lambda(r_i) + \lambda V_{ee}$$

donde el parámetro  $\lambda$  está en el intervalo de 0 a 1 y  $\nu_\lambda$  está definido como un potencial externo que hace que la densidad electrónica del estado fundamental del sistema con Hamiltoniano  $\hat{H}_\lambda$  sea igual al estado fundamental de la molécula real.

Para el estado fundamental de capa cerrada, los electrones están apareados en los orbitales de Kohn-Sham, con dos electrones de espín opuesto que tienen el mismo orbital espacial de Kohn-Sham. Kohn y Sham rescribieron la ecuación de Hohenberg-Kohn de la manera que se presenta a continuación.

Definimos  $\Delta\bar{T}$  como:

$$\Delta\bar{T}[\rho] \equiv \bar{T}[\rho] - \bar{T}_s[\rho] \quad (2.3)$$

donde por conveniencia, el subíndice cero de  $\rho$  se omite en esta y en las siguientes ecuaciones.  $\Delta\bar{T}$  es la diferencia en la energía cinética electrónica media del estado fundamental entre la molécula y el sistema de referencia de electrones no interactuantes con densidad electrónica igual a la de la molécula y se puede representar como:

$$\Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \equiv \bar{V}_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.4)$$

donde  $r_{1,2}$  es la distancia entre los puntos de coordenadas cartesianas entre un átomo 1 a un átomo 2.

La cantidad  $\frac{1}{2} \int \int \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)r_{12}^{-1} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$  es la expresión clásica (en unidades atómicas) de la energía de repulsión electrostática interelectrónica si los electrones están dispersos en una distribución continua de carga con densidad

electrónica  $\rho$ .

Con las definiciones (2.3) y (2.4) se obtiene la siguiente ecuación para la energía total:

$$E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (2.5)$$

Los funcionales  $\Delta\bar{T}$  y  $\Delta\bar{V}_{ee}$  son desconocidos por lo que se define el funcional de la energía de intercambio y correlación,  $E_{ci}[\rho]$ , como:

$$E_{ci}[\rho] \equiv \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (2.6)$$

y tenemos

$$E_0 = E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{ci}[\rho]. \quad (2.7)$$

El motivo para las definiciones (2.3), (2.4) y (2.6) es expresar  $E_v[\rho]$  en términos de tres cantidades, los tres primeros términos del segundo miembro de la ecuación (2.7), se pueden evaluar a partir de  $\rho$  y que incluyen las principales contribuciones de energía del estado fundamental, más una cuarta cantidad, la energía de intercambio y correlación ( $E_{ci}$ ), que pese a que no es fácil de evaluar con precisión, sería un término relativamente pequeño. La clave para efectuar un cálculo con precisión KS DFT (Kohn-Sham Density Functional Theory) de propiedades moleculares es tener una buena aproximación para  $E_{ci}$ .

Antes de evaluar los términos de la ecuación (2.7), se necesita obtener la densidad electrónica del estado fundamental. El sistema ficticio de electrones no interactuantes se define por tener la misma densidad electrónica que en el estado fundamental de la molécula  $\rho_s = \rho_o$ . La densidad de probabilidad electrónica de un sistema de n-partículas cuya función de onda es un determinante de Slater de los espín-orbitales  $u_i^{KS} = \theta_i^{KS} \sigma_i$ , está dado por  $\sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2$ . Por tanto:

$$\rho_o = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2. \quad (2.8)$$

Para evaluar los términos de la ecuación (2.7) se utiliza la ecuación

$$v(r_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$$

en la cuál tenemos que:

$$\int \rho(r) v(r) dr = - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \rho(r_1) r_{1\alpha}^{-1} dr_1$$

que se evalúa de manera más sencilla si  $\rho(r)$  es conocido. El término  $\hat{T}_s$  que proviene de la ecuación (2.7) el cual es la energía cinética del sistema de electrones no interactuantes con función de onda proveniente de  $\psi_{s,0} = |u_1, u_2 \dots u_n|$ , donde  $u_i = \theta_i^{KS}(r_i) \sigma_i$ , igual a un determinante de Slater de espín-orbitales ortonormales de Kohn-Sham. Se tiene la siguiente ecuación:

$$\hat{T}_s[\rho] = -\frac{1}{2} \langle \psi_s | \sum_i \nabla_i^2 | \psi_s \rangle.$$

Las reglas de Slater-Condon<sup>3</sup> y la siguiente ecuación:

---

<sup>3</sup>Levine I. N., *Química Cuántica*. 5<sup>ta</sup>. Prentice Hall 2005 pp 333

$$\langle D | \sum_{i=1}^n \hat{f}_i | D \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \theta_i(1) | \hat{f}_i | \theta_i(1) \rangle$$

dan

$$\hat{T}_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \theta_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \theta_i^{KS}(1) \rangle,$$

así la ecuación 2.7 se convierte en :

$$\begin{aligned} E_0 = & - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{r_{1\alpha}} d\mathbf{r}_1 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \theta_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \theta_i^{KS}(1) \rangle \\ & + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{1,2}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{ci}[\rho] \end{aligned} \quad (2.9)$$

Podemos por tanto, obtener  $E_0$  a partir de  $\rho$  si podemos obtener los orbitales KS  $\theta_i^{KS}$  y si se conoce cuál es el funcional  $E_{ci}$ . La energía electrónica incluyendo la repulsión nuclear se obtiene añadiendo la repulsión internuclear  $V_{NN}$  a la ecuación 2.9.

Se puede demostrar que los orbitales de Kohn-Sham que minimizan la expresión 2.9 para la energía molecular del estado fundamental satisfacen la ecuación:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} dr_2 + \nu_{ci}(1) \right] \theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(1) \quad (2.10)$$

Donde la función  $\nu_{ci}(1)$  está definida por:

$$\nu_{ci}(r) \equiv \frac{\delta E_{ci}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}.$$

y a partir de la ecuación:

$$\hat{h}_i^{KS} \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}$$

con la ecuación 2.2, son formas alternativas de escribir la ecuación 2.10 son:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 + \nu_s(1)\right]\theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(1), \quad (2.11)$$

$$\hat{h}^{KS} \theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(1). \quad (2.12)$$

El potencial de correlación de intercambio,  $\nu_{ci}$ , se obtiene como la derivada del funcional de la energía de correlación de intercambio,  $E_{ci}$ , la cual está dada por la ecuación:

$$\nu_{ci}(r) \equiv \frac{\delta E_{ci}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}. \quad (2.13)$$

La siguiente fórmula permite obtener la derivada del funcional en DFT. Para un funcional definido por:

$$F[\rho] = \int_e^f \int_c^d \int_a^b g(x, y, z, \rho, \rho_x, \rho_y, \rho_z) dx dy dz, \quad (2.14)$$

donde  $\rho$  es una función de  $x$ ,  $y$  y  $z$  que desaparece en los límites de la integral, y donde  $\rho_s = (\partial/\partial \rho)_{y,z, \dots}$ . Se puede demostrar que la derivada del funcional está dada por:

$$\begin{aligned} \delta F / \delta_{rho} = & \partial g / \partial \rho - (\partial / \partial x)(\partial g / \partial \rho_x) - \\ & (\partial / \partial y)(\partial g / \partial \rho_y) - (\partial / \partial z)(\partial g / \partial \rho_z). \end{aligned} \quad (2.15)$$

Pero existe sólo un problema a la hora de usar el método de Kohn-Sham para obtener  $\rho$  y  $E_0$ . No se sabe cuál es el funcional correcto  $E_{ci}[\rho]$ .

Para una molécula de capa cerrada, cada energía de un orbital ocupado de Hartree-Fock es una buena aproximación y corresponde al valor negativo de la energía necesaria para arrancar un electrón de ese orbital, sin embargo, esto no se puede aplicar para las energías orbitales de Kohn-Sham. Se han usado varios funcionales aproximados a  $E_{ci}[\rho]$  en cálculos de funcionales de la densidad (DF por sus siglas del inglés) a nivel molecular.

Ahora bien para estudiar la precisión de un funcional  $E_{ci}[\rho]$  aproximado, se usa éste en cálculos DFT y se comparan las propiedades moleculares calculadas con las experimentales. La falta de un procedimiento sistemático para mejorar  $E_{ci}$  y, por tanto, para mejorar las propiedades moleculares calculadas es el principal inconveniente del método DF.

En la DFT se trata solamente con la densidad electrónica (una función de tres variables), y no con orbitales y se busca directamente la densidad que minimiza a  $E_\nu[\rho]$ . Debido a que el funcional  $E_\nu$  es desconocido, en su lugar se usa el método de Kohn-Sham, que calcula un orbital para cada electrón.

## 2.2. Aproximación de la densidad local

Hohenberg y Kohn demostraron que si  $\rho$  varía de forma extremadamente lenta con la posición, entonces  $E_{ci}[\rho]$  está dada con precisión por la siguiente ecuación:

$$E_{ci}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{ci}(\rho)d\mathbf{r}, \quad (2.16)$$

donde la integral se extiende a todo el espacio,  $d\mathbf{r}$  representa el elemento infinitesimal de volumen  $dx$ ,  $dy$  y  $dz$ , y  $\epsilon_{ci}(\rho)$  es la energía de intercambio y correlación para el electrón en un gas de electrones homogéneo con densidad electrónica  $\rho$ .

Tomando la derivada del funcional de  $E_{ci}^{LDA}$ , se obtiene:

$$v_{ci}^{LDA} = \frac{\delta E_{ci}^{LDA}}{\delta \rho} = \epsilon_{ci}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_{ci}(\rho)}{\partial \rho}. \quad (2.17)$$

Kohn y Sham sugirieron el uso de 2.16 y 2.17 como aproximaciones a  $E_{ci}$  y  $v_{ci}$  en la ecuación 2.9 y en la 2.10, un procedimiento que se denomina la aproximación de densidad local (LDA), en la cual se puede demostrar que  $\epsilon_{ci}$  se puede escribir como la suma de las partes de intercambio y de correlación:

$$\epsilon_{ci}(\rho) = \epsilon_i(\rho) + \epsilon_c(\rho), \quad (2.18)$$

donde:

$$\epsilon_i(\rho) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} [\rho(\mathbf{r})]^{\frac{4}{3}}. \quad (2.19)$$

La parte de correlación  $\epsilon_c(\rho)$  ha sido calculada, y los resultados han sido expresados como una función muy complicada  $\epsilon_c^{VWN}$  de  $\rho$  por Vosko, Wilk y Nusair (VWN) [20]. Así:

$$\epsilon_c(\rho) = \epsilon_c^{VWN}(\rho), \quad (2.20)$$

donde  $\epsilon_c^{VWN}$  es una función. A partir de (2.13), (2.15), (2.16), (2.18) y (2.19) obtenemos:

$$v_{ci}^{LDA} = v_i^{LDA} + v_c^{LDA}, \quad v_i^{LDA} = -[(3/\pi)\rho(\mathbf{r})]^{1/3}, \quad v_c^{LDA} = v_c^{VWN} \quad (2.21)$$

$$E_i^{LDA} \equiv \int \rho \epsilon_i d\mathbf{r} = -(3/4)(3/\pi)^{1/3} \int [\rho(\mathbf{r})]^{4/3} d\mathbf{r}. \quad (2.22)$$

En la práctica, los orbitales KS que se obtienen son más bien muy parecidos a los orbitales Hartree-Fock, la energía de intercambio DFT es próxima a la energía de intercambio Hartree-Fock.

Para la realización de los cálculos del funcional de la densidad de Kohn-Sham, primero se elige una  $\rho$ , que usualmente se obtiene por suposición de las densidades electrónicas calculadas por los átomos individuales para la geometría molecular seleccionada. Apartir de la elección inicial de  $\rho(\mathbf{r})$ , se obtiene una estimación inicial de  $\nu_{ci}(\mathbf{r})$  la cuál se usa en las ecuaciones de Kohn-Sham (2.17) y (2.21), y esta  $\nu_{ci}(\mathbf{r})$  se usan en las ecuaciones de Kohn-Sham (2.10), que se resuelven para la estimación inicial de los orbitales KS. Resolviendo la ecuación (2.10), las  $\theta_i^{KS}$  se desarrollan, usualmente, en términos de una serie de funciones base,  $\chi_r(\theta_i^{KS} = \sum_{r=1}^b c_{ri}\chi_r)$ , para dar lugar a ecuaciones que se parecen a las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan (2.23) y  $\mathbf{FC} = \mathbf{SC}_\epsilon$ , excepto en que los elementos de matriz de Fock  $F_{rs} = \langle \chi_r | \hat{F} | \chi_s \rangle$  se reemplazan por los elementos de matriz de Kohn-Sham  $h_{rs}^{KS} = \langle \chi_r | \hat{h}^{KS} | \chi_s \rangle$ , donde  $\hat{h}^{KS}$  es la de las ecuaciones (2.11) y (2.12). Así en lugar de la ecuación:

$$\sum_{s=1}^b C_{si}(F_{rs} - \epsilon_i S_{rs}) = 0, r = 1, 2, \dots, b. \quad (2.23)$$

en DFT KS con un desarrollo en una base de los orbitales, se resuelven las ecuaciones:

$$\sum_{s=1}^b C_{si}(h_{rs}^{KS} - \epsilon_i^{KS} S_{rs}) = 0, r = 1, 2, \dots, b. \quad (2.24)$$

Las funciones de base más comunmente usadas en cálculos DFT KS moleculares son gaussianas contraídas, pero algunos programas que se basan en la DFT usan STO (Slater Type Orbitals) u otras funciones base.

Las  $\theta_i^{KS}$  obtenidas inicialmente se usan en la ecuación (2.8) para obtener la densidad electrónica y una  $\nu_{ci}$  mejorada. Una vez que se ha alcanzado la convergencia en el cálculo, la energía en el estado fundamental  $E_0$  en la ecuación (2.10) se obtiene a partir de los valores a los que convergen de  $\rho$  y  $E_{ci}^{LDA}$ .

## 2.3. Aproximación de la densidad de espín local

Para moléculas de capa abierta y geometrías moleculares próximas a la disociación, la aproximación de la densidad de espín local (LSDA) da mejores resultados que la (LDA). Mientras que en LDA, los electrones con espín opuesto, apareados entre sí, tienen el mismo orbital espacial KS, la LSDA permite que los electrones tengan diferentes orbitales espaciales KS,  $\theta_{i\alpha}^{KS}$  y  $\theta_{i\beta}^{KS}$ . Los teoremas de Hohenberg, Kohn y Sham no requieren usar diferentes orbitales para electrones con diferentes espines, y si el funcional exacto  $E_{ci}[\rho]$  fuera conocido no se haría así. Con los funcionales aproximados  $E_{ci}$  que se usan en los cálculos DFT-KS, es ventajoso permitir la posibilidad de orbitales diferentes para electrones con diferentes espines; de esta manera se mejoran las propiedades calculadas para especies de capa abierta y especies con geometrías cercanas a la disociación.

La generalización de la teoría de funcionales de la densidad que permite emplear diferentes orbitales para electrones con diferentes espines se denomina teoría del funcional de la densidad espín. En la DFT espín, se tratan separadamente la densidad electrónica  $\rho^\alpha(r)$  debido a los electrones de espín  $\alpha$ , y la densidad  $\rho^\beta(r)$  de los electrones con espín  $\beta$  y funcionales tales como  $E_{ci}$ , se convierten en funcionales de estas dos cantidades:  $E_{ci} = E_{ci}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ .

Para especies con todos los electrones apareados y geometrías moleculares en la región de la geometría de equilibrio, podemos esperar que  $\rho^\alpha = \rho^\beta$ , y el DFT espín se reduciría a la forma ordinaria de la DFT.

Los funcionales del gradiente corregido e híbridos, los LDA y LSDA están basados en un modelo apropiado para un sistema en el que  $\rho$  varía suavemente con la posición. El integrando de la expresión (2.16) para  $E_{ci}^{LDA}$  es función solamente de  $\rho$ , y el integrando de  $E_{ci}^{LSDA}$ , persiguen corregir la LSDA para la variación de la densidad electrónica con la posición.

## 2.4. Aproximación de gradiente corregido

Las correcciones mencionadas en la sección anterior se hacen incluyendo los gradientes de  $\rho^\alpha$  y  $\rho^\beta$  en el integrando. Así queda la siguiente ecuación:

$$E_{ci}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(\mathbf{r}), (\rho^\beta(\mathbf{r}), \nabla\rho^\alpha(\mathbf{r}), \nabla\rho^\beta(\mathbf{r}))\mathbf{dr} \quad (2.25)$$

donde  $f$  es una función de las densidades de espín y sus gradientes. Las letras GGA significan *aproximación del gradiente generalizado*. También se usa el término de *funcional del gradiente corregido*.  $E_{ci}^{GGA}$  usualmente se desdobra en partes de intercambio y correlación, que se modelan separadamente:

$$E_{ci}^{GGa} = E_{ci}^{GGA} + E_c^{GGA}. \quad (2.26)$$

Se desarrollaron funcionales aproximados de energía de intercambio y energía de correlación de gradiente corregido usando consideraciones teóricas tales como el comportamiento conocido de los funcionales verdaderos (pero desconocidos)  $E_i$  y  $E_c$  en varias situaciones límite. Algunos funcionales de intercambio de gradiente corregido,  $E_i$  empleados son el funcional de Perdew y Wang de 1986 el cuál no contiene parámetros empíricos y fué designado como PW86 o PWx86 o el de 1991 los cuales fueron designados como PWx91.

Los funcionales de correlación de gradiente corregido comúnmente usados,  $E_c$ , son entre otros el funcional de Lee-Yang-Parr (LYP), el funcional de Perdew (P86 o Pc86), el funcional de correlación libre de parámetros Perdew-Wang (PW91 o PWc91).

El funcional de intercambio y correlación de Perdew-Burke-Ernzerhof [21] (PBE) no tiene parámetros empíricos.

Cualquier funcional de intercambio se puede combinar con cualquier funcional de correlación.

# Capítulo 3

## Detalles Computacionales

Todos los cálculos se realizaron con el programa deMon2k [22], el cuál se basa en teoría del funcional de la densidad. Con este programa se llevaron a cabo los cálculos de optimización de las geometrías y los análisis de frecuencias vibracionales de los cúmulos de  $[Na(H_2O)_n]^+$  y  $[Na(H_2O)_n]^0$ , cuando  $n = 1 - 5$ , así como todos los cálculos de propiedades energéticas.

Los cálculos se realizaron con el funcional de intercambio y correlación de Perdew-Burke-Ernzerhof [21] (PBE por sus siglas en inglés). Para realizar los cálculos se emplearon las bases orbitales doble zeta de capa de valencia (DZVP) [23] y la doble zeta de capa de valencia de gradiente corregido (DZVP-GGA) [24]. Con ambas bases se empleó la función auxiliar GEN-A2, la cual incluye los orbitales s,p y d. Esta función auxiliar se genera automáticamente a partir de la base orbital que es empleada.

Para el cálculo de la energía se empleó el método de campo autoconsistente (SCF) con un criterio de convergencia de  $10^{-5}$  unidades atómicas (u.a) y una tolerancia de  $10^{-7}$  para la integración numérica de la malla.

La convergencia en el procedimiento de la optimización se basó en los gradientes cartesianos y vectores de desplazamiento con una exactitud de  $10^{-7}$  u.a. con ambas bases.

Las frecuencias vibracionales se calcularon para poder discriminar entre los sistemas de mínima energía y los estados de transición en las diferentes superficies de energía potencial. Las segundas derivadas se calcularon por di-

---

ferenciación numérica (dos puntos de diferencia finita del gradiente energético de la energía usando un desplazamiento de 0.002 u.a. El criterio de convergencia de energía fué de  $10^{-8}$  u.a.

# Capítulo 4

## Resultados y Discusión

### 4.1. Geometrías de los sistemas $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ con $n=1-5$

En este apartado se analizan los resultados de los parámetros geométricos de los sistemas  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  con  $n=1-5$  [26]. Estos fueron obtenidos empleando el programa deMon2k [22].

A nivel experimental [7–10] hay evidencia de los sistemas  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  y los  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$ , mientras que a nivel teórico [11–13], se reportan las estructuras de los cúmulos con sus correspondientes parámetros geométricos y energéticos. Dentro de estos estudios están los realizados a nivel de teoría HF/6-31+G(d) [11, 12], MP2/6-31+g(d) [11, 12] y KS/LSD [13], en donde se reportan las geometrías de los sistemas catiónicos y neutros de los complejos hidratados de sodio.

Usando los datos de los antecedentes previos se realiza una comparación teórica de los parámetros geométricos de este tipo de sistemas, tomando en consideración los ángulos de enlace, las distancias y los resultados de las frecuencias vibracionales obtenidas con la DFT.

En las siguientes secciones se analizan los resultados obtenidos para los sistemas catiónicos y neutros de sodio con hasta 5 moléculas de agua. Los cálculos se realizaron con el funcional PBE en combinación con las bases DZVP y DZVP-GGA y la función auxiliar GEN-A2\*.

Los resultados obtenidos con las bases DZVP-GGA se presentan en paréntesis. Los enlaces están expresados en Å y los ángulos en grados. En las figuras se representa el átomo de sodio con el color violeta, el oxígeno con la esfera de color rojo y finalmente los átomos de hidrógeno son representados por las esferas de color gris.

En las superficies de energía potencial estudiadas todas las estructuras presentadas en esta sección son mínimos. Los resultados de las energías totales y del análisis vibracional se presenta más adelante en la sección 4.3.

Los resultados presentados en esta sección son relativos a las estructuras optimizadas en baja multiplicidad. También se realizaron cálculos en superficies de energía potencial de multiplicidad más alta pero obteniéndose como resultado estructuras mucho menos estables comparadas con las de más baja multiplicidad.

### 4.1.1. Sistema $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_1]^+$

A nivel experimental, este sistema  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_1]^+$  se forma y es estable. Este cúmulo fué detectado por espectrometría de masas (time of flight mass spectrometer (TOF-MS)) [7–10]. Los parámetros energéticos obtenidos son la energía de enlace con un valor de 24.00 kcal/mol [7] y el potencial de ionización igual a  $4.38 \pm 0.03$  eV [8].

Las estructura optimizada del sistema  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_1]^+$  obtenida con las bases DZVP y DZVP-GGA, respectivamente, se ilustran en la Figura 1.



Figura 1: Estructuras optimizadas para el cúmulo de  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_1]^+$ . Los calculos se realizaron con el funcional PBE y las bases DZVP (izquierda) y la DZVP-GGA (derecha). Los ángulos están expresados en grados distancias en Å.

Como se puede observar en la Figura 1 con ambas bases se obtiene una estructura con simetría  $C_{2v}$ , que presenta el átomo de sodio directamente unido al átomo de oxígeno de la molécula de agua. Estas estructuras se encuentran en la superficie de energía potencial de singulete y fueron confirmadas como estructuras de mínimos en la superficie de energía potencial al obtener todas las frecuencias vibracionales positivas reales, como se demuestra más adelante en la sección 4.3.

Para realizar una comparación de los resultados del sistema  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_1]^+$  con las bases DZVP y DZVP-GGA y los datos existentes en la literatura se presenta a continuación la Tabla 1, donde se resumen los parámetros geométricos (ángulo y distancias).

**Tabla 1:** Comparación de los parámetros geométricos del sistema  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_1]^+$  obtenidos en esta tesis con los datos reportados en la literatura.

Parámetros	DZVP*	DZVP-GGA*	Reportado
$d_{\text{Na}-\text{O}}$ [Å]	2.244	2.247	2.230 [12]
$\angle_{\text{H}_2\text{O}}$ [°]	104	104	106 [12]

\*Datos obtenidos en este trabajo.

De los resultados resumidos en la Tabla 1 se puede notar con más detalle que las dos bases empleadas dan los mismos resultados en términos de ángulos y distancias. También es posible observar que los parámetros geométricos obtenidos en esta tesis son muy parecidos a los reportados en la literatura a nivel de teoría de HF/6-31+G(d) y MP2/6-31+g(d) [12].

La diferencia existente del ángulo reportado y lo obtenido en este análisis es de solo 2°. Del mismo modo al observar las distancias de enlace entre el sodio y el oxígeno es posible ver que las diferencias entre los resultados aquí obtenidos con las bases DZVP y la DZVP-GGA comparados con lo reportado en la literatura son de 1 y 2 picómetros, respectivamente.

### 4.1.2. Sistema $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$

Las estructuras optimizadas del sistema  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  obtenidas con las bases DZVP y la DZVP-GGA se ilustran en la Figura 2, respectivamente. También se reporta la estabilidad energética relativa entre el estado basal y el mínimo a más alta energía encontrado.

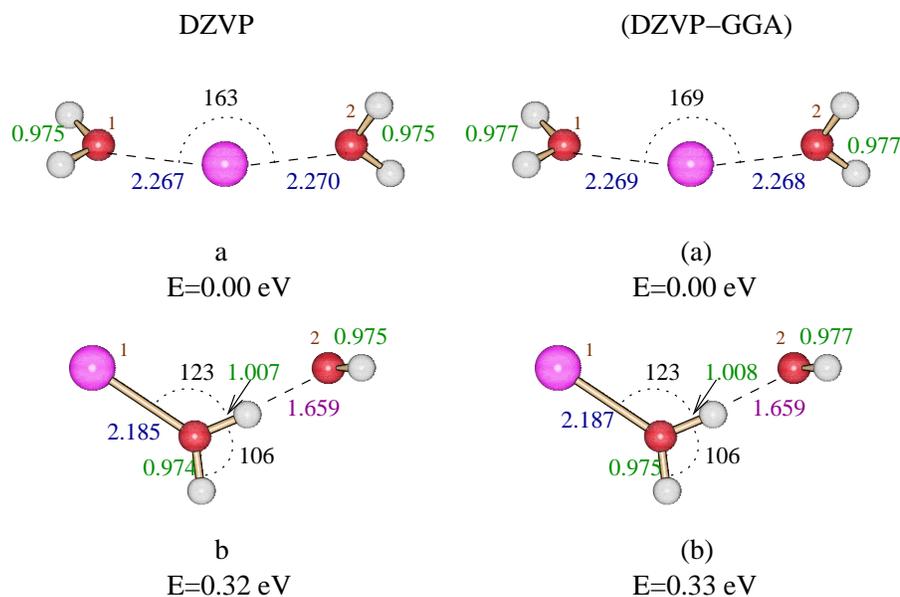


Figura 2: Estructuras optimizadas para el cúmulo  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ . Los cálculos se realizaron con el funcional PBE y las bases DZVP (izquierda) y la DZVP-GGA (derecha). Los ángulos están expresados en grados, las distancias en Å y la estabilidad en eV.

Se tiene conocimiento de este cúmulo a nivel experimental, encontrándose que este sistema tiene una estructura muy estable [7–10].

A nivel teórico [11–13] se ha tratado de buscar las posibles estructuras que pueden presentarse para este sistema. Se ha obtenido una estructura con simetría  $C_1$  correspondiente al isómero **a** y otra geometría, isómero **b**, con baja coordinación, que forma un enlace por puente de hidrógeno entre una

molécula de agua y la molécula de agua que esta unida directamente al ion metálico Na (ver Figura 2). Como se puede observar en la Figura 2 el estado basal para este cúmulo presenta las dos moléculas de agua unidas directamente al ion metálico Na formando un enlace  $\text{Na}^+\text{-O}$ .

En este apartado se analizarán los dos isómeros que se presentan para el sistema  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ , isómeros *a* y *b*.

El isómero *a* del cúmulo  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  isómero **a** se obtuvo en el análisis con ambas bases. Los parámetros geométricos obtenidos en el presente estudio son comparados con lo existente en la literatura (ver Tabla 2).

**Tabla 2:** Comparación de los parámetros geométricos del isómero **a** correspondiente al sistema  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  y los datos disponibles en la literatura .

Parámetros	DZVP*	DZVP-GGA*	Reportado
$d_{\text{Na}-\text{O}_1}[\text{Å}]$	2.267	2.269	2.249 [12]
$d_{\text{Na}-\text{O}_2}[\text{Å}]$	2.270	2.268	2.249 [12]
$d_{\text{O}-\text{H}}[\text{Å}]$	0.975	0.975	0.952 [12]
$\angle_{\text{H}_2\text{O}}[^\circ]$	104	104	106 [12]

\*Datos obtenidos en el presente trabajo.

Se puede observar que no hay discrepancias entre las bases DZVP y DZVP-GGA en relación al ángulo de enlace que se forma en las moléculas de agua. Al comparar con el ángulo reportado se puede observar que existe una diferencia de sólo 2 grados. La estructura de este sistema tiene distancias muy similares entre los dos enlaces que forma el  $\text{Na}^+$  con los dos oxígenos. Hay que mencionar que las distancias que se reportan en la literatura son más cortas comparadas con las distancias obtenidas con la teoría del funcional de la densidad.

Para el isómero **b** se tiene una simetría  $C_1$ , con una estructura de baja coordinación, es decir que el sistema solo tiene una molécula de agua unida al ion metálico, mientras que la segunda molécula de agua forma un enlace por puente de hidrógeno con la molécula de agua que está unida al ion Na. Analizando las estructuras obtenidas se puede apreciar que tienen la misma simetría y que los parámetros geométricos de este sistema son equivalentes

con ambas bases.

Como se mencionó, de acuerdo a los datos que se han reportado previamente se determina a nivel experimental que este sistema  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  existe y es muy abundante pero sobre todo estable [7–10]. A nivel teórico se han determinado los parámetros geométricos y energéticos del cúmulo  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  [11–13] pero la estructura que se analiza en esta tesis es de baja coordinación y no se reporta previamente.

### 4.1.3. Sistema $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$

Para el sistema  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  las geometrías obtenidas se presentan en la figura 3. Las estructuras se optimizaron en la superficie de energía potencial de singulete. Los isómeros obtenidos van desde la de alta coordinación a la de coordinación más baja. También es reportada la estabilidad como se muestra en la Figura 3.

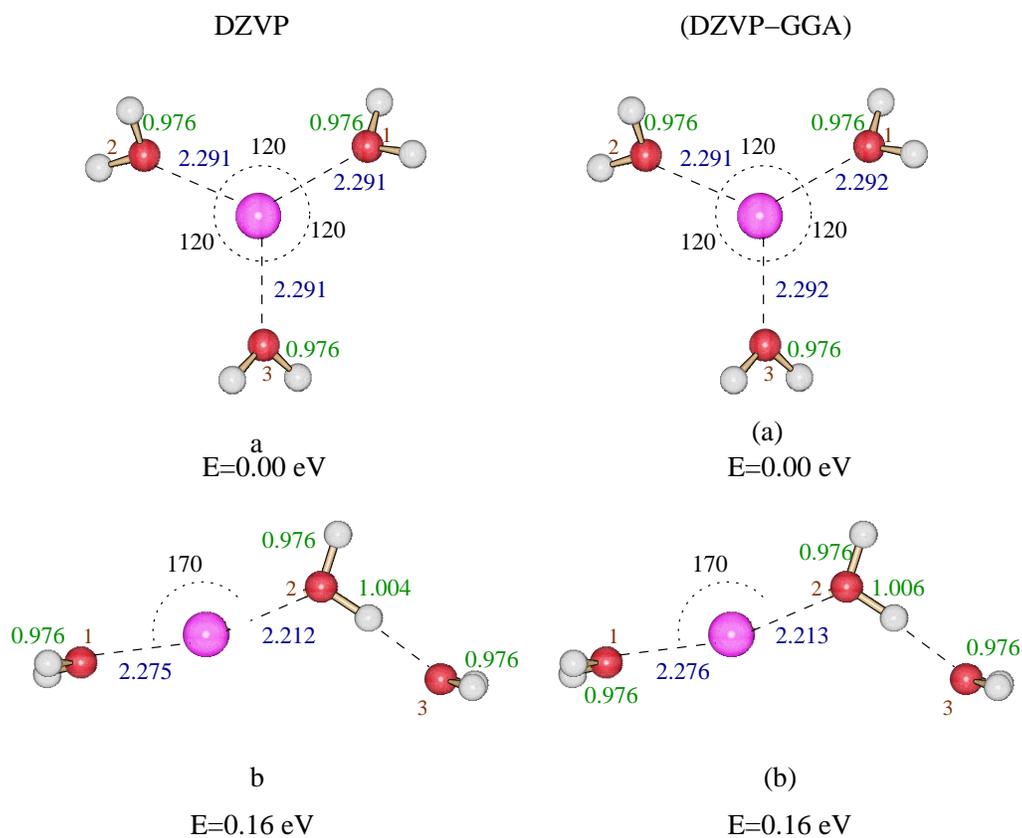
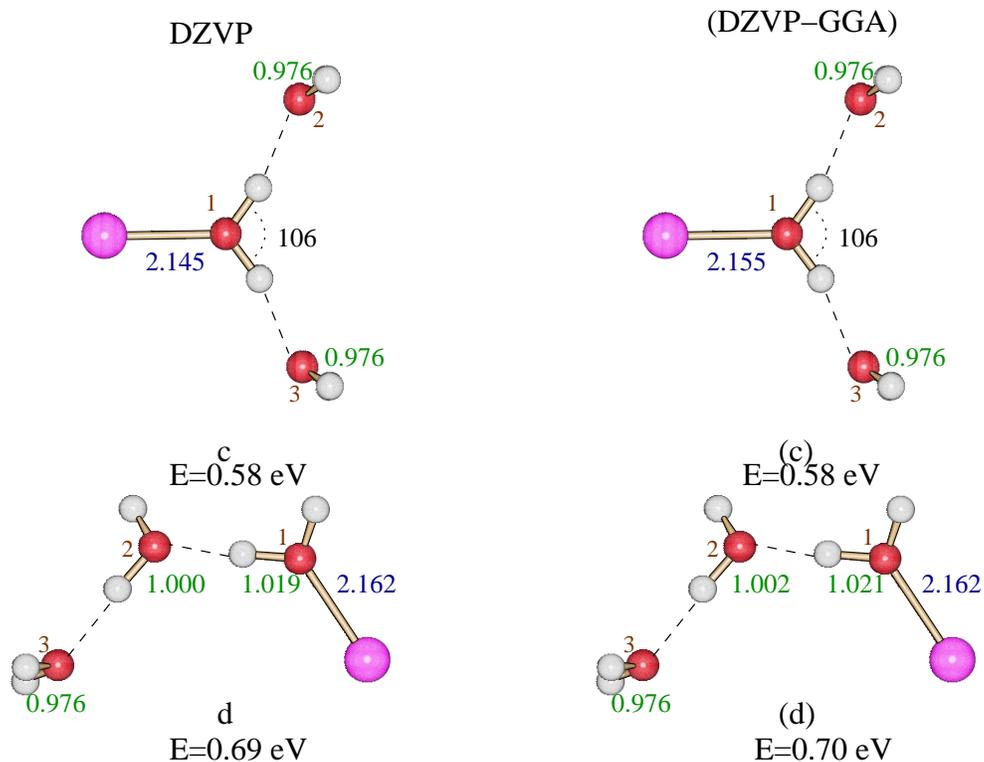


Figura 3: Estructuras optimizadas para el cúmulo  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ . Los cálculos se realizaron con el funcional PBE y las bases DZVP (izquierda) y la DZVP-GGA (derecha). Los ángulos están expresados en grados, las distancias en Å y la estabilidad en eV.



Continuación de la Figura 3: Estructuras optimizadas para el cúmulo  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ . Los cálculos se realizaron con el funcional PBE y las bases DZVP (izquierda) y la DZVP-GGA (derecha). Los ángulos están expresados en grados, las distancias en Å y la estabilidad en eV.

Como se puede observar en la Figura 3 con ambas bases se obtienen 4 isómeros distintos para el sistema  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ .

Para analizar cada sistema se presenta a continuación un análisis detallado, en donde serán analizados los parámetros geométricos.

**Tabla 3:** Distancias de enlace del isómero **a** del sistema  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ . Los datos reportados en la literatura se reportan también para su comparación.

Parámetros	DZVP*	DZVP-GGA*	Teórico
$d_{\text{Na}-\text{O}_1}[\text{Å}]$	2.291	2.292	2.277 [12]
$d_{\text{Na}-\text{O}_2}[\text{Å}]$	2.291	2.291	2.277 [12]
$d_{\text{Na}-\text{O}_3}[\text{Å}]$	2.291	2.292	2.277 [12]

\*Datos obtenidos en este trabajo.

El isómero **a** del cúmulo  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  corresponde al estado basal. Esta es una estructura con alta coordinación en donde todas las moléculas de agua interactúan directamente con el ión metálico  $\text{Na}^+$ , a través del enlace metálico  $\text{Na}^+-\text{O}$ . Esta geometría presenta un equilibrio entre las moléculas de agua y el ion metálico (ver Figura 3).

Esta geometría presenta ángulos de enlace entre los átomos de O y  $\text{Na}^+$  de 120 grados y las distancias que se obtienen son muy próximas en el estudio realizado con las dos bases. Sin embargo al comparar con los resultados reportados en la literatura por Hashimoto y Morokuma [12], se encuentran diferencias muy pequeñas para los enlaces de Na-O de alrededor en 0.13 Å. Por lo tanto las estructuras del estado basal del sistema  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  las cuales fueron obtenidas en el presente estudio son muy similares a lo que se ha reportado previamente. A nivel experimental se sabe que se forma este cúmulo, pero la abundancia es muy pequeña [8].

La geometría del isómero **b** se obtiene a partir del estado basal del sistema con dos moléculas de agua unidas directamente con el ion metálico Na y la molécula de agua restante se une a una de estas dos moléculas de agua a través de un puente de hidrógeno (ver Figura 3). Al analizar la estabilidad, este isómero resulta ser 0.16 eV menos estable con respecto al estado basal con las dos bases empleadas.

No existe nada reportado en la literatura para este tipo de cúmulo, ya que su estado es de baja coordinación. La estructura es abierta y permite la formación de puentes de hidrógeno ya que no está completa la capa de solvatación. Esta disposición permite la formación de conglomerados mucho

más grandes.

El isómero **c** es menos estable con respecto al estado basal de 0.58 eV con las dos bases. Esta disposición geométrica está en equilibrio y tiene baja coordinación, es decir que solo una molécula de agua se une directamente al ion sodio (ver Figura 3).

Al analizar el isómero **d** se encuentra que este tiene una simetría del tipo  $C_1$ , con una estructura de cadena en donde solo una molécula de agua se encuentra unida directamente al ion metálico  $\text{Na}^+$  y las moléculas restantes se unen a esta moléculas de agua mediante enlaces por puentes de hidrógeno. Al analizar la estabilidad se encuentra que este isómero es 0.69 eV menos estable respecto al estado basal con la base DZVP y 0.70 eV con la DZVP-GGA, respectivamente.

Nuevamente esta geometría no ha sido reportada con anterioridad, pero se extiende el estudio de este tipo de sistemas en el presente trabajo.

Se puede observar que para el sistema  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  a menor coordinación la distancia de enlace  $\text{Na}^+\text{-O}$  se ve afectada al reducirse aproximadamente 0.1 Å del isómero **a** al isómero **d** (ver Figura 3).

4.1.4. Sistema  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 

Para el sistema  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  las geometrías obtenidas se encuentran en la superficie de energía potencial de singulete. Para este cúmulo se obtuvieron cinco diferentes isómeros. Las estructuras, los parámetros geométricos y la estabilidad energética en eV de cada isómero se presentan en la Figura 4.

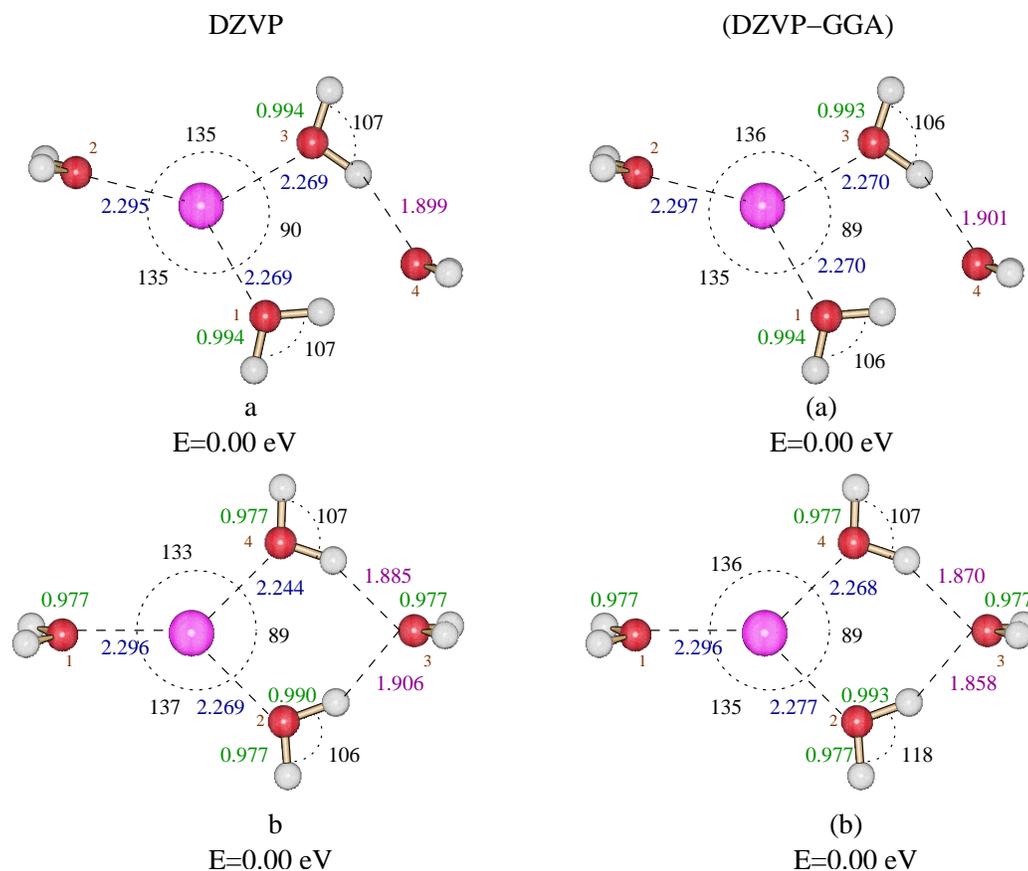
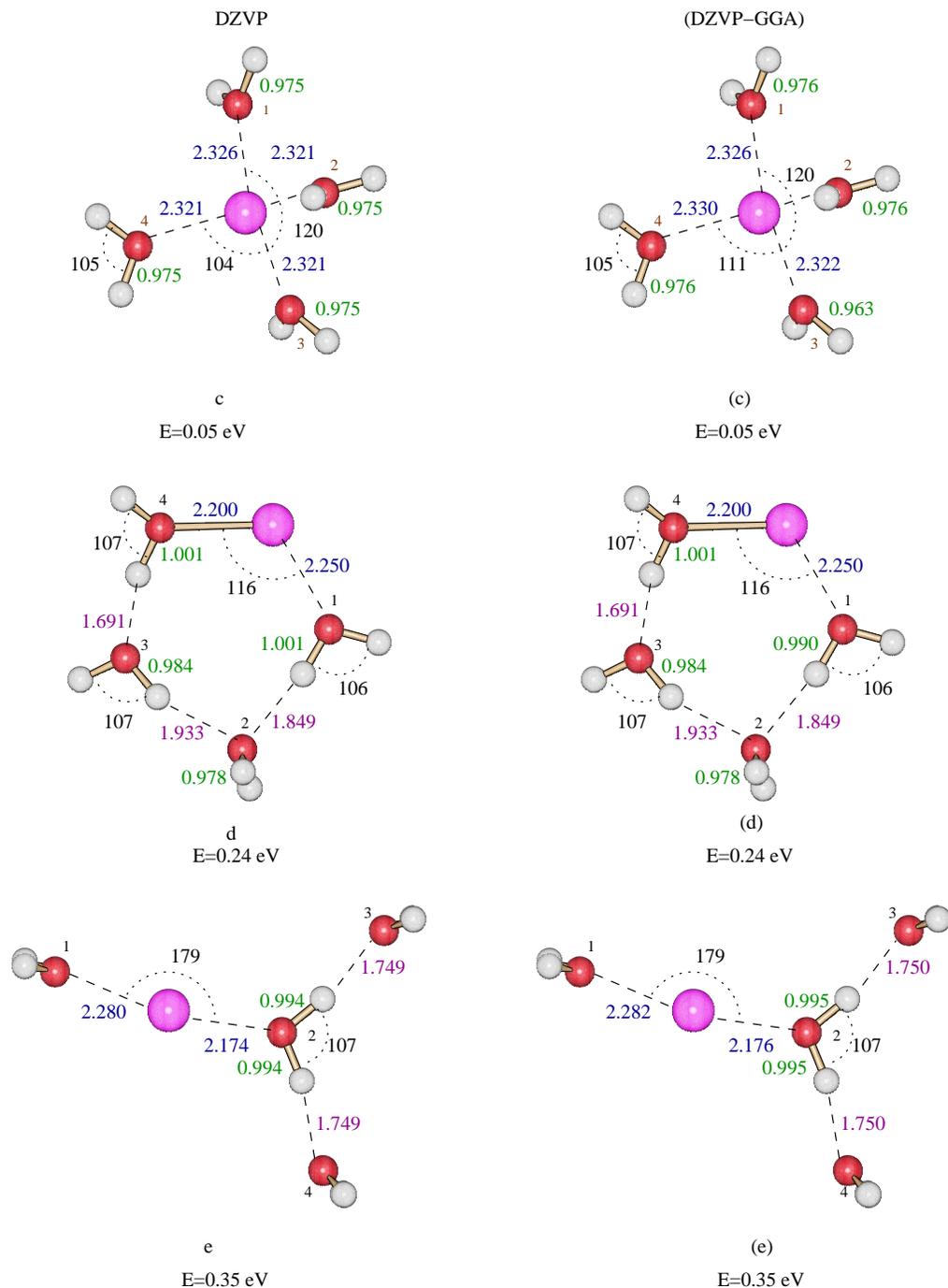


Figura 4: Estructuras optimizadas para el cúmulo  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ . Los cálculos se realizaron con el funcional PBE y las bases DZVP (izquierda) y la DZVP-GGA (derecha). Los ángulos se expresan en grados, las distancias en Å y la estabilidad en eV.



Continuación de la Figura 4: Estructuras optimizadas para el cúmulo  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ . Los cálculos se realizaron con el funcional PBE y las bases DZVP (izquierda) y la DZVP-GGA (derecha). Los ángulos se expresan en grados, las distancias en Å y la estabilidad en eV.

En este estudio se examina la geometría de cada uno de los isómeros obtenidos para el sistema de  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ , analizando en detalle las distancias relativas que se presentan en cada molécula de agua y la estabilidad.

Comparando las energías de los isómeros **a**, **b** y **c**, es difícil concluir cuál es la estructura del estado basal. De hecho, como se puede observar en la estabilidad que se reporta para estos cúmulos se tienen 3 estructuras que son estables en un rango muy pequeño de energía de solo 0.05 eV. Esto demuestra que la superficie de energía potencial de este sistema es muy plana y por lo tanto diferentes isómeros con mínima energía existen en rangos de energía muy pequeños.

El isómero **a** tiene una geometría en donde son tres moléculas de agua las que interaccionan directamente con el ion metálico  $\text{Na}^+$ . Las distancias relacionadas a los  $\text{O}_1$  y  $\text{O}_3$  son equivalentes y comparando entre las dos bases son muy cercanas entre sí. La distancia relacionada al  $\text{O}_2$  es un poco más grande respecto a las distancias de los  $\text{O}_1$  y  $\text{O}_3$ , este hecho se presenta en los dos análisis realizados con ambas bases. Es posible observar que en el análisis con ambas bases los resultados son muy cercanos. Este isómero no es posible compararlo con ningún trabajo previamente, dado que no se ha reportado en la literatura.

La geometría obtenida para el isómero **b** es muy cercana a la geometría del isómero **a**, pero en el caso de este cúmulo el ciclo ya está cerrado. En términos energéticos es difícil discernir cuál es el estado basal ya que los dos presentan la misma estabilidad.

Para analizar la geometría del isómero **c** se resumen y se comparan los datos aquí obtenidos con los reportados por otros autores, ya que esta estructura se reportó previamente. Los parámetros geométricos se reportan en la Tabla 4.

**Tabla 4:** Comparación de los parámetros geométricos del isómero **c** del cúmulo  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  con los datos disponibles en la literatura.

Parámetros	DZVP*	DZVP-GGA*	Reportado
$d_{\text{Na}-\text{O}_1} [\text{Å}]$	2.326	2.326	2.305 [12]
$d_{\text{Na}-\text{O}_2} [\text{Å}]$	2.321	2.321	2.305 [12]
$d_{\text{Na}-\text{O}_3} [\text{Å}]$	2.321	2.322	2.305 [12]
$d_{\text{Na}-\text{O}_4} [\text{Å}]$	2.321	2.330	2.305 [12]
$d_{\text{O}-\text{H}} [\text{Å}]$	0.975	0.976	0.951 [12]

\*Datos obtenidos en este trabajo.

Al analizar el isómero **c**, se observa que tiene la característica de tener alta coordinación y tener simetría del tipo  $C_1$  es decir todas las moléculas de agua están unidas directamente al ion metálico con distancias equivalentes y ángulos muy próximos entre sí. Como mencionó anteriormente, este isómero resulta ser 0.05 eV menos estable respecto al estado basal con ambas bases.

Como se puede observar en relación a las distancias que se presentan entre el  $\text{Na}^+$ -O con las dos bases no existe una gran diferencia en los datos resultantes. Este isómero presenta un ángulo de enlace que se forma entre el  $\text{O}_1$ - $\text{Na}^+$ - $\text{O}_3$  de 120 grados. A nivel teórico esta geometría ha sido obtenida al fijar la simetría de un cúmulo de sodio hidratado con cuatro moléculas de agua, en donde las estructuras fueron optimizadas a nivel de teoría de HF/6-31+G(d) y MP2/6-31+g(d) [12].

Para el isómero **d** solo 2 moléculas de agua interaccionan directamente con el ion metálico  $\text{Na}^+$  y las otras dos moléculas de agua restantes forman tres puentes de hidrógeno formando un ciclo con cuatro moléculas de agua y el sodio (Figura 4).

El ángulo de enlace  $\text{O}_1$ - $\text{Na}$ - $\text{O}_4$  es de 115 grados y las distancias de enlace para el  $\text{O}_1$ - $\text{Na}^+$  es de 2.250 Å para la base DZVP y de 2.200 Å para la DZVP-GGA, respectivamente. Este sistema se encuentra a 0.24 eV respecto al estado basal con ambas bases.

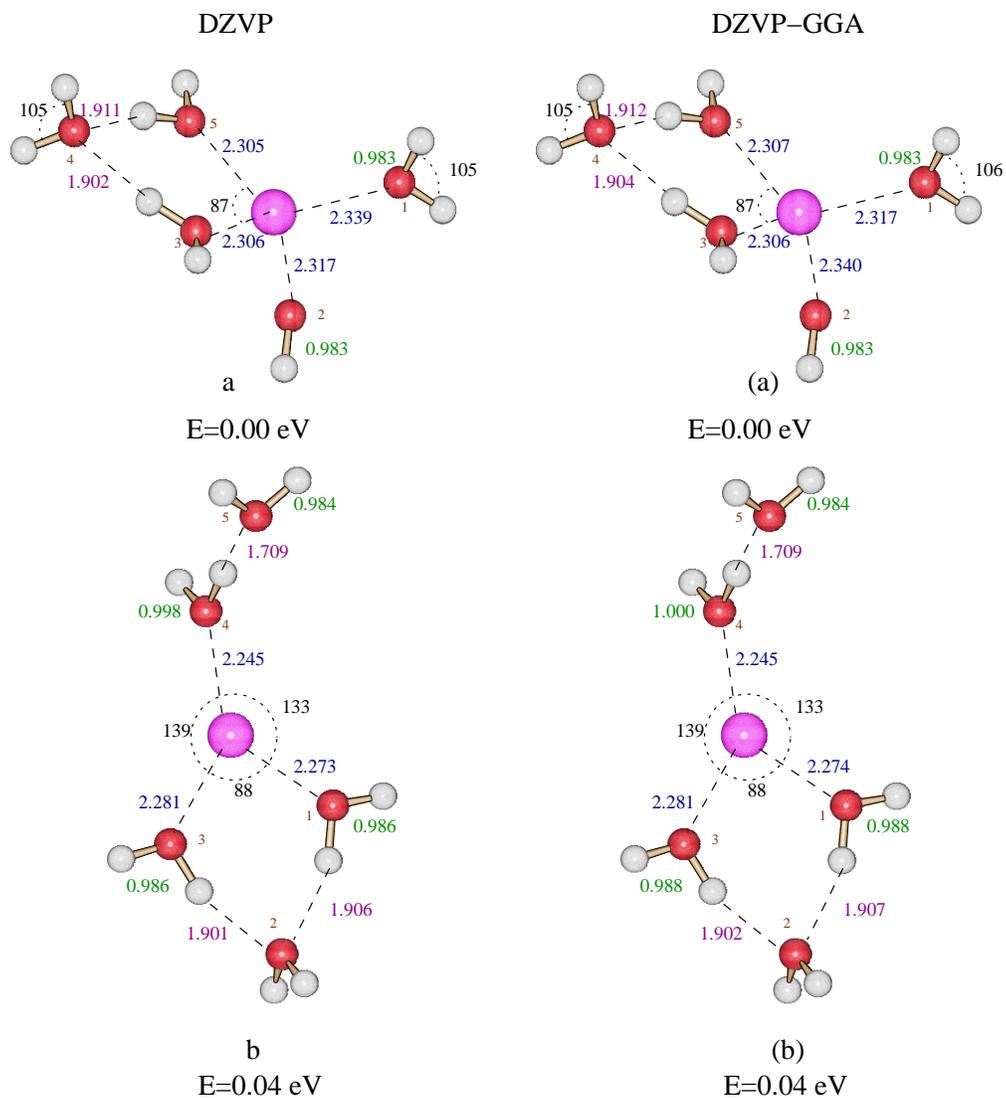
Las distancias de los hidrógenos se ven afectados por la formación de los puentes de hidrógeno, los cuáles tienen la característica de que estos se elongan, mientras que los hidrógenos que no participan en este tipo de enlace

permanecen con las mismas distancias equivalentes entre sí. Este comportamiento se presenta en el análisis con las dos bases (Figura 4).

El isómero **e** tiene una geometría de baja coordinación en la cuál dos moléculas de agua se pegan directamente al ion metálico  $\text{Na}^+$  (Figura 4). Esta geometría tiene una estructura abierta y ramificada con distancias entre el  $\text{Na}^+$ -O más pequeñas que el isómero anterior. Esta estructura se encuentra a 0.35 eV con respecto al estado basal con ambas bases. Por otro lado no hay nada reportado para este isómero en la literatura. Por esta razón este es el primer trabajo en el cuál se presentan los datos estructurales y geométricos de este isómero para el sistema  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ .

### 4.1.5. Sistema $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$

Para el sistema  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  las geometrías optimizadas se encuentran en la superficie de energía potencial de singulete. Para este sistema se obtuvieron 5 diferentes isómeros. En la Figura 5 se presentan las diferentes estructuras obtenidas junto con los parámetros geométricos optimizados usando las bases DZVP (izquierda) y la DZVP-GGA (derecha).



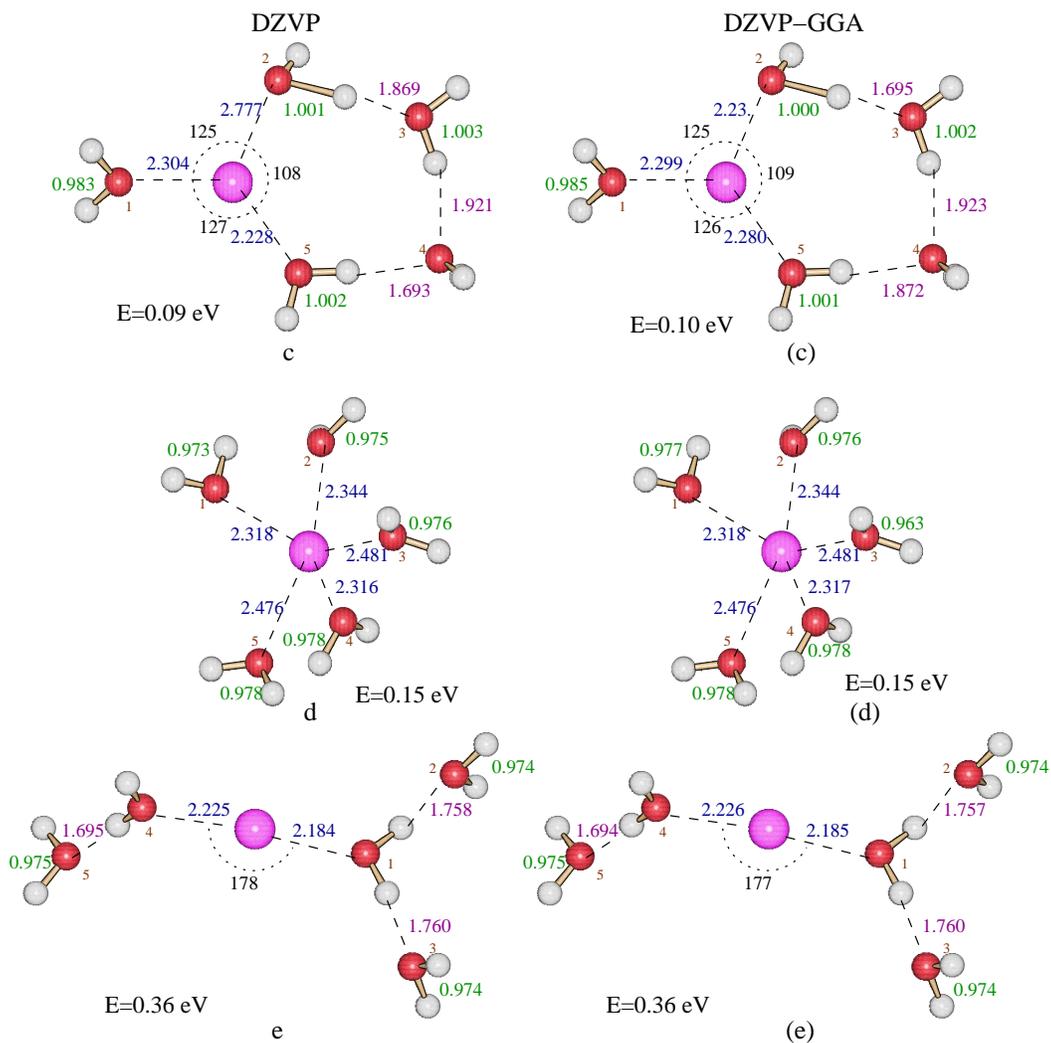


Figura 5: Estructuras optimizadas para el cúmulo  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ . Los cálculos se realizaron con el funcional PBE y las bases DZVP (izquierda) y la DZVP-GGA (derecha). Los ángulos están expresados en grados, las distancias en Å y la estabilidad en eV.

Se tiene evidencia a nivel experimental del sistema  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  [7–10], Dzidic y Kebarle reportaron la existencia de este tipo de sistemas [7], mien-

tras que Schultz y colaboradores determinaron un IP de 3.49 eV [8] para  $n=5$ . Por otro lado el equipo de trabajo de Hertel determinó un IP constante para cúmulos de  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  para  $n= 4-20$  de 3.17 eV [9]. Del mismo se reporta en otro artículo que para sistemas  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  con  $n=5$  estos cúmulos se forman pero son inestables en su estructura, ya que estos tienden a fraccionarse para formar cúmulos de menor tamaño y mayor estabilidad [10]. A nivel teórico solo se ha reportado una geometría para el sistema  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  [11, 12]. Además se proponen 4 geometrías más obtenidas en el presente trabajo.

El isómero **a** es el más estable de los isómeros encontrados. Tiene la coordinación con 4 moléculas de agua, y la otra molécula restante está unida a dos moléculas de agua mediante dos puentes de hidrógeno formando un ciclo con tres moléculas de agua (ver Figura 5). Cabe destacar que la geometría de este isómero es el estado basal para el sistema  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  con ambas bases.

Se ha reportado una geometría parecida al isómero aquí estudiado, pero finalmente no hay correspondencia geométrica, por tanto no es posible comparar con los datos existentes en la literatura.

Para el segundo, el isómero **b**, la coordinación disminuye respecto al isómero en el estado basal. En el isómero **a** la estructura presenta solo dos puentes de hidrógeno, mientras que en el isómero **b** presenta tres puentes de hidrógeno.

Para discutir los resultados obtenidos de este sistema es necesario analizar los datos que se obtuvieron en el presente trabajo, destacando que no existe nada reportado en relación a este isómero. Por lo tanto en este trabajo de tesis es la primera vez que se reportan datos estructurales y energeticos acerca de el.

En relación a la estabilidad se encuentra que este isómero es 0.04 eV menos estable respecto al estado basal con ambas bases y por lo tanto muy cercano al estado basal obtenido.

En cuanto al isómero **c**, se presenta una geometría que tiene en un extremo un ciclo formado por cuatro moléculas de agua y la molécula restante interacciona directamente con el ion metálico  $\text{Na}^+$ .

Considerando las diferencias en las distancias que presenta esta geometría al ser comparadas las dos bases, se encuentran que son muy pequeñas (ver Figura 5).

En relación a la estabilidad, este isómero es 0.09 eV menos estable respecto al estado basal con la base DZVP y 0.10 eV para la DZVP-GGA respectivamente. Nuevamente no existe nada reportado respecto a esta geometría.

El isómero **d** es una estructura con alta coordinación la simetría es de tipo  $C_1$ . Todas las moléculas interactúan directamente con el ion metálico. Este isómero presenta una topología de estrella la cuál se puede observar en la Figura 5.

Como se puede observar en relación a las distancias que se presentan entre el Na-O con las dos bases no existe una gran diferencia en los datos resultantes. Este isómero es 0.15 eV menos estable respecto al estado basal con ambas bases.

A nivel teórico [11] se reporta un complejo en donde las cinco moléculas de agua interactúan directamente con el ion metálico sodio, pero no hay correspondencia con lo obtenido en el presente estudio.

En el isómero **e**, la coordinación cambia notablemente, pues las moléculas que interactúan directamente con el ion metálico son solo dos. Esta ahora no es una estructura cíclica sino una estructura ramificada en donde las moléculas están unidas entre sí mediante puentes de hidrógeno. Al analizar la estabilidad se encuentra que es 0.36 eV menos estable respecto al estado basal con ambas bases.

Del mismo modo que en los casos anteriores no hay nada reportado para esta geometría y por lo tanto este trabajo de tesis es el primer trabajo donde se reportan datos teóricos acerca de este cúmulo.

## 4.2. Geometrías de los sistemas $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$ con $n=1-5$

En este apartado se analizan los resultados de los parámetros geométricos de los sistemas neutros  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$  con  $n=1-5$  [26].

A nivel experimental se reporta la formación de los sistemas neutros para los cuales se ha determinado el potencial de ionización [8] y a nivel teórico [11–13] se reportan las estructuras de los cúmulos con sus correspondientes parámetros geométricos y energéticos [12].

Usando los datos de los antecedentes previos se realiza una comparación teórica de los parámetros geométricos de este tipo de sistemas, tomando en consideración los ángulos de enlace, las distancias y los resultados de las frecuencias vibracionales obtenidas con la DFT.

Es importante señalar que existen diferencias estructurales al comparar los sistemas cationicos con los sistemas neutros. Se pueden notar importantes diferencias estructurales, por ejemplo, la orientación de las moléculas de agua es diferente respecto a los sistemas catiónicos. En estos últimos las moléculas de agua generalmente tienen los hidrógenos orientados hacia el exterior, mientras que en los sistemas neutros las moléculas de agua están orientados con los hidrógenos hacia el ion metálico  $\text{Na}^+$ .

El estudio de estos sistemas neutros se realizó con el fin de poder calcular el potencial de ionización adiabático de los sistemas estudiados.

Los resultados obtenidos en esta sección son relativos a las estructuras optimizadas en baja multiplicidad. También se realizaron cálculos en superficies de energía potencial de multiplicidad más alta, obteniéndose como resultado estructuras mucho menos estables comparadas con las de más baja multiplicidad. Estos estudios no se presentaran en el presente trabajo.

### 4.2.1. Sistema $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_1]^0$

La estructura optimizada para este sistema  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_1]^0$  con las bases DZVP y la DZVP-GGA se ilustra en la Figura 6.



Figura 6: Parámetros geométricos para el cúmulo  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_1]^0$ . Los cálculos se realizaron con el funcional PBE y las bases DZVP (izquierda) y la DZVP-GGA (derecha). Los ángulos están expresados en grados y las distancias en Å.

La geometría optimizada de este cúmulo se encuentra en simetría  $C_{2v}$ . La orientación de los hidrógenos esta dirigida parcialmente hacia el ion metálico Na.

Existen parámetros geométricos que han sido reportados previamente y los cuales pueden ser comparados con los aquí obtenidos para este tipo de cúmulo. La comparación se presenta en la siguiente tabla.

**Tabla 5:** Parámetros geométricos y energéticos del sistema  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_1]^0$ .

Parámetros	DZVP*	DZVP-GGA*	Reportado
$\angle_{\text{H}_2\text{O}} [^\circ]$	105	105	106.9 [12]
$d_{\text{Na-O}} \text{ \AA}$	2.341	2.341	2.355 [12]
$d_{\text{O-H}_1} \text{ \AA}$	0.980	0.982	0.950 [12]

\*Datos obtenidos en este trabajo.

Como es posible observar en la Tabla 5 los parámetros geométricos obtenidos con ambas bases son equivalentes entre sí. Sin embargo al comparar las distancias entre el ion metálico sodio y el oxígeno en la molécula de agua con lo que se reporta se encuentra una diferencia de 0.014 Å con ambas bases.

En el cúmulo neutro la distancia entre el ion metálico y la molécula de agua es más grande respecto a la distancia de enlace que se presenta en el cation. Para el cation la distancia es de 2.244 Å y de 2.247 Å para las bases DZVP y DZVP-GGA respectivamente, mientras que para el neutro se tiene una distancia enlace de 2.341 Å con ambas bases. La diferencia es de 0.097 Å y de 0.094 Å para las bases DZVP y la DZVP-GGA respectivamente.

Se ha determinado la existencia de este cúmulo a nivel experimental con una frecuencia vibracional correspondiente al enlace  $Na^+-O$  de  $305 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  y un IP de  $4.379 \pm 0.002 \text{ eV}$  [8]. Se ha realizado un estudio teórico en el cual se han calculado los parámetros geométricos del mismo [12]. Estos parámetros geométricos teóricos han sido comparados previamente.

### 4.2.2. Sistema $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]^0$

La estructura optimizada para el sistema  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]^0$  se ilustra en la Figura 7.

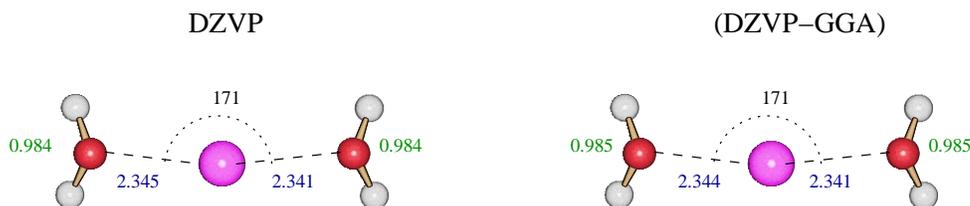


Figura 7: Parámetros geométricos para el cúmulo  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ . Los cálculos se realizaron con el funcional PBE y las bases DZVP (izquierda) y la DZVP-GGA (derecha). Los ángulos están expresados en grados y las distancias en Å.

Para este cúmulo no es posible comparar los datos obtenidos con lo reportado anteriormente ya que la geometría obtenida en este estudio no ha sido reportada previamente. La geometría reportada corresponde a una estructura del tipo de  $C_s$  que se forma con dos moléculas de agua a los extremos del ion  $\text{Na}^+$  con un ángulo de enlace de  $73.5^\circ$  [12].

Los parámetros geométricos obtenidos con las dos bases tienen poca discrepancia entre sí. Sin embargo al realizar una comparación con las distancias de enlace entre el sistema catiónico y el neutro se encuentra que para el catión la distancia de enlace es menor respecto al sistema neutro de aproximadamente  $0.07 \text{ \AA}$ .

### 4.2.3. Sistema $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3]^0$

La estructura optimizada para este sistema se ilustra en la Figura 8.

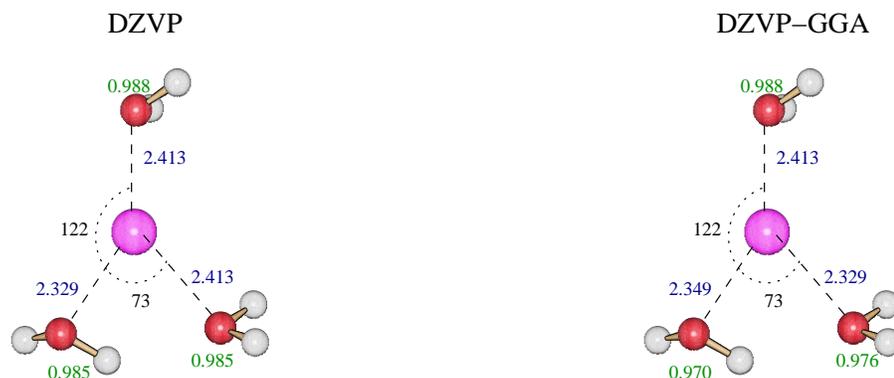


Figura 8: Parámetros geométricos para el cúmulo  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3]^0$ . Los cálculos se realizaron con el funcional PBE y las bases DZVP (izquierda) y la DZVP-GGA (derecha). Los ángulos están expresados en grados y las distancias en Å.

Para este sistema  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3]^0$  se tiene una geometría en simetría  $C_1$ . Los ángulos de enlace son equivalentes al comparar las dos bases. Es posible ver que las distancias de enlace obtenidas con la base DZVP-GGA son más grandes respecto a lo que se obtiene con la base DZVP. La disposición geométrica de las moléculas de agua es la misma con ambas bases (Figura 8).

Al comparar este sistema neutro con lo que se obtuvo con el caso catiónico, se encuentra que las distancias de enlace son de aproximadamente de 0.1 Å más grande en el sistema neutro. Esta diferencia en las distancias de enlace se debe a la orientación de los hidrógenos presentes en las moléculas de agua. En el sistema neutro los hidrógenos están orientados hacia un lado del cúmulo, mientras que en el sistema catiónico los hidrógenos están orientados hacia el exterior del cúmulo (ver Figura 8). La estructura reportada no tiene correspondencia geométrica con lo que se obtuvo en este trabajo.

#### 4.2.4. Sistema $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^0$

La estructura optimizada para este sistema se ilustra en la Figura 9.

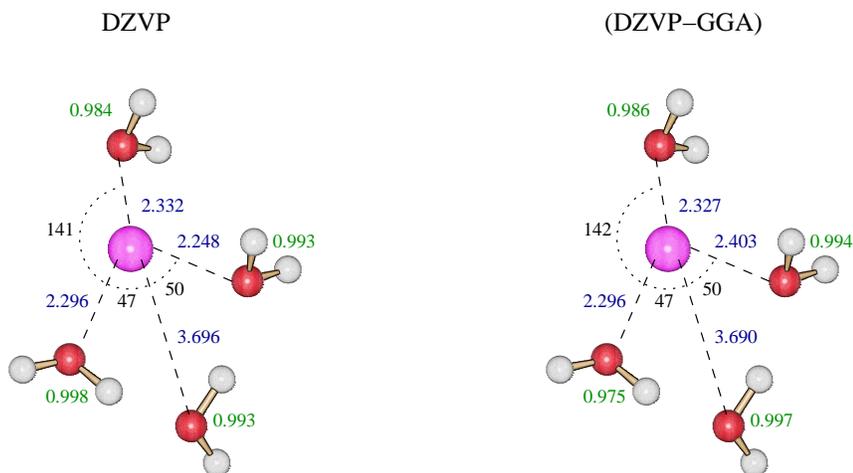


Figura 9: Parámetros geométricos para el cúmulo  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^0$ . Los cálculos se realizaron con el funcional PBE y las bases DZVP (izquierda) y la DZVP-GGA (derecha). Los ángulos están expresados en grados y las distancias en Å.

La estructura obtenida en el presente trabajo es una estructura de alta coordinación pues que las cuatro moléculas de agua están directamente enlazados al ion metálico.

Las diferencias de los parámetros geométricos obtenidos con las dos bases empleadas en este estudio son pequeñas (Figura 9). Para la base DZVP se tiene una distancia entre el Na-O<sub>3</sub> de 3.696 Å y para la DZVP-GGA tiene una distancia 3.690 Å, con una diferencia de 0.006 Å.

Es importante mencionar que lo que se reporta en la literatura [12] es una estructura muy parecida a la aquí obtenida en donde el sodio es rodeado por las 4 moléculas de agua a una distancia equivalente de 2.552 Å entre cada molécula de agua. Sin embargo no hay correspondencia geométrica.

### 4.2.5. Sistema $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^0$

La estructura optimizada para este sistema se ilustra en la Figura 10.

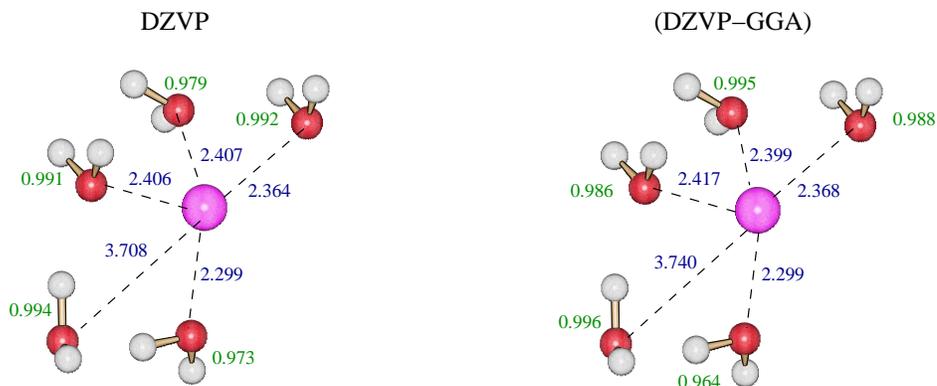


Figura 10: Parámetros geométricos para el cúmulo  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]^0$ . Los cálculos se realizaron con el funcional PBE y las bases DZVP (izquierda) y la DZVP-GGA (derecha). Los ángulos están expresados en grados y las distancias en Å.

Para este cúmulo se obtuvo una estructura de alta coordinación con simetría  $C_1$  en donde todas las moléculas de agua están interaccionando directamente con el ion metálico Na.

En la geometría obtenida de este sistema se tiene una distancia equivalente entre las dos bases de 2.299 Å. Para las distancias restantes existen diferencias pequeñas entre las mismas.

Es importante mencionar que lo que se reporta en la literatura es una estructura en donde el sodio es rodeado por las 5 moléculas de agua, cuatro de ellas están unidas directamente al ion metálico Na a una distancia equivalente de 2.441 Å, mientras que la molécula restante está unida a dos moléculas de agua mediante un puente de hidrógeno [12].

Por lo tanto en este trabajo se reporta una nueva disposición geométrica respecto a lo que se reporta en la literatura.

### 4.3. Frecuencias armónicas

En esta sección se presentan los resultados del análisis de frecuencias. Este estudio se realizó con el propósito de discriminar si las estructuras reportadas en la sección previa son mínimos o estados de transición en la superficie de energía potencial estudiadas. También son reportados las energías totales obtenidas para cada cúmulo.

Los resultados son presentados en tablas para los sistemas cationicos y neutros para cada isómero de cada cúmulo de  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})]^+$  y  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$  con  $n=1-5$ . Las energías están expresadas en a.u y las frecuencias están dados en  $\text{cm}^{-1}$ . Los resultados obtenidos con la base DZVP-GGA están reportadas en paréntesis.

**Tabla 6:** Frecuencias vibracionales en ( $\text{cm}^{-1}$ ) para los cúmulos catiónicos

Sistema	Isómero	Energía Total (a.u)	Frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ )			
[Na(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> ] <sup>+</sup>	a	-238.340347	299 (299)	344 (342)		
		(-238.323053)	437 (435)	1644 (1639)		
			3715 (3715)	3797 (3797)		
[Na(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	a	-314.744380	49 (43)	77 (73)		
		(-314.722146)	95 (101)	221 (221)		
			330 (334)	336 (335)		
			340 (341)	437 (437)		
			438 (439)	1638 (1633)		
			1639 (1635)	3715 (3712)		
			3716 (3714)	3807 (3802)		
			3808 (3804)			
		b		-314.732474	45 (50)	158 (155)
				(-314.710140)	243 (239)	250 (248)
	303 (303)			326 (324)		
	369 (368)			569 (564)		
	891 (889)			1603 (1597)		
	1659 (1656)			3179 (3171)		
	37274 (3727)			3792 (3792)		
	3821 (3821)					
[Na(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	a	-391.138978	86 (86)	89 (91)		
		(-391.111651)	93 (107)	114 (126)		
			155 (151)	158 (167)		
			202 (203)	301 (302)		
			307 (308)	317 (320)		
			326 (328)	332 (335)		
			383 (389)	391 (394)		
			397 (399)	1638 (1633)		
			1639 (1634)	1641 (1635)		
			3717 (3717)	3718 (3718)		
			3719 (3719)	3806 (3806)		
			3807 (3807)	3808 (3808)		
		b		-391.133109	20 (26)	31 (49)
(-391.105809)	141 (146)			149 (150)		
	165 (175)			201 (203)		
	268 (268)			285 (302)		
	307 (310)			337 (336)		
	367 (375)			390 (393)		

Continuación de la Tabla 6:

Sistema	Isómero	Energía Total (a.u)	Frecuencias (cm <sup>-1</sup> )	
[Na(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>			416 (422)	626 (631)
			823 (820)	1603 (1597)
			1635 (1630)	1640 (1636)
			3177 (3178)	3716 (3716)
			3717 (3718)	3790 (3785)
			3801 (3800)	3820 (3820)
			c	
70 (70)	72 (85)			
119 (124)	175 (175)			
217 (236)	269 (273)			
275 (275)	299 (303)			
318 (321)	403 (396)			
686 (676)	713 (717)			
835 (840)	1592 (1588)			
1610 (1605)	1631 (1629)			
3294 (3292)	3354 (3350)			
3717 (3717)	3722 (3721)			
3821 (3820)	3828 (3825)			
d		-391.113443 (-391.085929)		
			51 (53)	137 (130)
			159 (173)	215 (214)
			305 (307)	317 (340)
			334 (361)	370 (390)
			400 (433)	500 (496)
			622 (619)	834 (837)
			1008 (1009)	1590 (1578)
			1615 (1605)	1657 (1646)
			2952 (2953)	3321 (3337)
			3681 (3683)	3778 (3778)
			3807 (3811)	3839 (3832)
			[Na(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	a
36 (36)	70 (70)			
95 (96)	147 (147)			
205 (204)	211 (211)			
224 (224)	225 (225)			
245 (244)	270 (269)			
275 (275)	306 (306)			
328 (329)	394 (394)			
409 (408)	512 (510)			

Continuación de la Tabla 6:

Sistema	Isómero	Energía Total (a.u)	Frecuencias (cm <sup>-1</sup> )	
[Na(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>			555 (552)	645 (643)
			697 (695)	1606 (1600)
			1611 (1606)	1635 (1630)
			1651 (1645)	3509 (3511)
			3548 (3549)	3701 (3703)
			3726 (3725)	3799 (3800)
			3803 (3804)	3805 (3806)
			3816 (3816)	
	b	-467.521706 (-467.489177)	24 (29)	29 (34)
			36 (44)	74 (72)
			95 (96)	147 (147)
			205 (211)	211 (225)
			224 (229)	225 (246)
			245 (272)	275 (276)
			306 (305)	328 (329)
			394 (389)	409 (405)
			512 (507)	555 (548)
			645 (643)	697 (695)
			1606 (1600)	1611 (1605)
			1635 (1628)	1651 (1644)
			3509 (3509)	3548 (3548)
			3701 (3701)	3726 (3721)
			3799 (3798)	3803 (3802)
			3805 (3804)	3816 (3814)
	c	-467.519786 (-467.487335)	24 (24)	34 (35)
			38 (38)	49 (49)
			60 (55)	64 (62)
			115 (114)	140 (143)
			178 (177)	197 (197)
			245 (247)	261 (260)
			268 (268)	341 (331)
			356 (344)	373 (350)
			390 (384)	403 (390)
			408 (412)	437 (417)
			472 (433)	1620 (1611)
			1623 (1616)	1634 (1618)
			1633 (1626)	3714 (3713)
			3723 (3721)	3724 (3723)
			3744 (3750)	3829 (3829)
			3831 (3832)	3840 (3841)
			3841 (3842)	

Continuación de la Tabla 6:

Sistema	Isómero	Energía Total (a.u)	Frecuencias (cm <sup>-1</sup> )	
[Na(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	d	-467.512953 (-467.480328)	18 (15)	40 (34)
			61 (59)	79 (78)
			143 (137)	158 (156)
			187 (173)	196 (192)
			204 (196)	253 (245)
			271 (269)	292 (289)
			296 (295)	354 (355)
			406 (397)	494 (488)
			556 (552)	605 (600)
			627 (621)	718 (716)
			786 (786)	1602 (1594)
			1616 (1610)	1653 (1646)
			1656 (1649)	3272 (3273)
			3457 (3460)	3579 (3585)
			3694 (3699)	3787 (3793)
			242 (242)	249 (250)
			257 (261)	276 (273)
			286 (283)	296 (297)
			342 (341)	355 (355)
			393 (395)	492 (493)
			535 (535)	627 (626)
686 (685)	1603 (1597)			
1611 (1605)	1623 (1617)			
3791 (3795)	3805 (3809)			
3810 (3815)				
	e	-467.508739 (-467.476252)	18 (9)	22 (24)
			23 (23)	45 (45)
			46 (47)	58 (58)
			140 (133)	148 (142)
			168 (167)	226 (221)
			256 (256)	267 (264)
			276 (271)	281 (274)
			284 (275)	310 (306)
			404 (403)	406 (406)
			703 (698)	795 (789)
			815 (806)	1599 (1593)
			1612 (1606)	1636 (1630)
			1652 (1646)	3383 (3395)
			3414 (3424)	3721 (3723)
			3724 (3727)	3725 (3728)
			3811 (3812)	3831 (3833)
3832 (3834)				

Continuación de la Tabla 6:

Sistema	Isómero	Energía Total (a.u)	Frecuencias (cm <sup>-1</sup> )	
[Na(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	a	-543.907248 (-543.869671)	6 (8)	28 (28)
			29 (30)	45 (44)
			62 (62)	72 (73)
			98 (98)	146 (145)
			153 (154)	188 (187)
			198 (198)	202 (203)
			217 (217)	223 (226)
			1625 (1619)	1651 (1645)
			3530 (3531)	3568 (3567)
			3707 (3706)	3728 (3730)
			3733 (3733)	3866 (3805)
			3809 (3808)	3811 (3811)
			3824 (3825)	3829 (3830)
	b	-543.905753 (-543.868136)	8 (10)	19 (18)
			40 (39)	48 (47)
			78 (78)	98 (98)
			136 (132)	147 (147)
			202 (200)	204 (204)
			219 (218)	220 (219)
			229 (226)	240 (239)
			250 (247)	268 (268)
			270 (270)	274 (275)
			285 (283)	357 (358)
			396 (394)	497 (495)
			542 (542)	549 (547)
			635 (635)	691 (690)
			834 (832)	1603 (1597)
			1604 (1598)	1608 (1602)
			1648 (1642)	1652 (1646)
			3319 (3318)	3522 (3521)
3559 (3558)	3702 (3704)			
3726 (3728)	3797 (3798)			
3801 (3802)	3804 (3805)			
3806 (3807)	3833 (3834)			
	c	-543.903817 (-543.866149)	11 (13)	18 (19)
			29 (28)	42 (40)
			52 (54)	65 (65)
			73 (72)	138 (139)
			159 (159)	185 (183)
			187 (186)	201 (201)
			223 (221)	226 (225)

Continuación de la Tabla 6:

Sistema	Isómero	Energía Total (a.u)	Frecuencias (cm <sup>-1</sup> )	
[Na(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>			269 (267)	286 (284)
			290 (289)	303 (304)
			332 (333)	374 (374)
			385 (386)	477 (477)
			530 (529)	580 (584)
			632 (630)	701 (700)
			802 (796)	1595 (1590)
			1611 (1605)	1630 (1625)
			1649 (1644)	1651 (1648)
			3282 (3275)	3493 (3493)
			3576 (3579)	3697 (3700)
			3729 (3727)	3796 (3796)
			3797 (3797)	3808 (3807)
			3812 (3812)	3820 (3820)
	d	-543.901631 (-543.864065)	14 (10)	18 (16)
			23 (22)	34 (34)
			57 (56)	82 (81)
			92 (91)	107 (98)
			126 (123)	157 (156)
			161 (160)	170 (166)
			195 (194)	204 (204)
			232 (233)	247 (245)
			250 (250)	274 (273)
			311 (310)	330 (329)
			342 (340)	350 (350)
			358 (357)	364 (363)
			415 (416)	466 (466)
			480 (480)	1575 (1581)
			1577 (1583)	1616 (1623)
			1617 (1624)	1619 (1625)
			1681 (1680)	3690 (3680)
			3718 (3690)	3721 (3719)
			3729 (3721)	3816 (3729)
			3819 (3817)	3825 (3820)
			3826 (3826)	3827 (3827)
	e	-543.894059 (-543.856486)	9 (1)	17 (8)
			24 (21)	43 (43)
			50 (50)	53 (52)
			67 (70)	127 (138)
			131 (142)	139 (148)
			165 (165)	210 (209)
			230 (226)	232 (230)

Continuación de la Tabla 6:

Sistema	Isómero	Energía Total (a.u)	Frecuencias (cm <sup>-1</sup> )	
[Na(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>			254 (258)	258 (261)
			261 (262)	262 (263)
			270 (270)	287 (289)
			309 (310)	414 (416)
			566 (563)	697 (700)
			781 (781)	803 (802)
			849 (848)	1600 (1592)
			1603 (1597)	1611 (1605)
			1651 (1647)	1655 (1648)
			3286 (3280)	3395 (3396)
			3446 (3446)	3729 (3725)
			3730 (3727)	3732 (3729)
			3795 (3797)	3833 (3831)
3835 (3835)	3837 (3836)			

**Tabla 7:** Frecuencias vibracionales en (cm<sup>-1</sup>) para los cúmulos neutros

Sistema	Energía Total (a.u)	Frecuencias (cm <sup>-1</sup> )		
[Na(H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> ] <sup>0</sup>	-238.508439	225 (225)	238 (238)	339 (339)
	(-238.491242)	1585 (1585)	3585 (3585)	3704 (3704)
[Na(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>0</sup>	-314.884196 (-314.862106)	35 (28)	94 (82)	127 (139)
		177 (178)	267 (257)	276 (277)
		322 (323)	326 (338)	371 (338)
		1554 (1548)	1582 (1574)	3471 (3495)
		3537 (3538)	3609 (3616)	3623 (3627)
[Na(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>0</sup>	-391.269782 (-391.242815)	18 (8)	44 (37)	62 (77)
		112 (117)	165 (176)	175 (185)
		204 (203)	219 (216)	253 (263)
		287 (294)	310 (319)	332 (335)
		352 (347)	368 (375)	532 (530)
		1554 (1549)	1567 (1562)	1587 (1582)
		3445 (3445)	3512 (3510)	3539 (3538)
3563 (3562)	3602 (3600)	3743 (3739)		
[Na(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>0</sup>	-467.647420 (-467.615287)	10 (7)	32 (36)	45 (48)
		73 (76)	94 (94)	116 (164)
		191 (189)	199 (198)	227 (226)
		239 (238)	262 (259)	266 (261)
		297 (296)	305 (307)	352 (356)

Continuación de la Tabla 7:

Sistema	Energía Total (a.u)	Frecuencias (cm <sup>-1</sup> )		
[Na(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>0</sup>		369 (368)	407 (401)	451 (450)
		507 (507)	704 (702)	913 (908)
		1527 (1521)	1570 (1566)	1618 (1611)
		1640 (1634)	3194 (3196)	3339 (3346)
		3389 (3401)	3444 (3447)	3506 (3509)
		3589 (3589)	3751 (3751)	3780 (3778)
[Na(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>0</sup>	-544.028330 (-543.991069)	19 (16)	31 (27)	50 (47)
		70 (65)	77 (77)	117 (117)
		172 (165)	185 (181)	193 (184)
		202 (202)	219 (217)	235 (232)
		243 (235)	249 (250)	264 (261)
		280 (280)	285 (284)	315 (314)
		333 (336)	356 (346)	375 (372)
		418 (417)	457 (452)	505 (504)
		589 (588)	722 (718)	920 (913)
		1510 (1511)	1535 (1534)	1595 (1588)
		1619 (1612)	1644 (1635)	3180 (3146)
		3210 (3265)	3295 (3330)	3391 (3387)
		3434 (3437)	3535 (3541)	3568 (3570)
		3708 (3707)	3753 (3754)	3785 (3793)

Como es posible observar de la Tabla 6 y 7, todas las frecuencias obtenidas de los sistemas cationicos y neutros son positivas, indicando que los sistemas bajo estudio son mínimos en la superficie de energía potencial estudiadas. En cuanto a los valores obtenidos usando las dos bases estas tienen diferencias relativamente pequeñas.

Las frecuencias vibracionales reportadas en el presente trabajo, indican la flexibilidad del enlace. En el sistema  $[Na(H_2O)_1]^+$  se determinó una primer frecuencia de 299 cm<sup>-1</sup> con ambas bases, que están en buen acuerdo con el valor experimental reportado que es de 305±cm<sup>-1</sup> [8]. Por lo tanto podemos esperar que las frecuencias vibracionales aquí calculadas son muy proximas a los de los sistemas reales en los cúmulos conteniendo con más de una molécula de agua.

Debido a la buena comparación entre el resultado teórico y el experimental del sistema  $[Na(H_2O)_1]^+$ , los valores de frecuencias armónicas aquí calculadas pueden servir de guía a futuros experimentos.

## 4.4. Análisis energético

En esta sección se analizan los valores de las energías de enlace y las energías de formación en kcal/mol. Los cálculos se realizaron con el funcional PBE en combinación con las bases DZVP y DZVP-GGA y la función auxiliar GEN-A2\*.

Se realiza también una comparación de los datos obtenidos en el presente estudio con lo que se reporta a nivel experimental [7] para este tipo de sistemas. La energía de enlace y la energía de formación son calculadas con las energías de los sistemas catiónicos que resultaron ser mínimos en la superficie de energía potencial.

La energía de la molécula de agua es de -76.361136 a.u y de -76.356127 a.u con las bases DZVP y la DZVP-GGA respectivamente. La energía del ion metálico Na<sup>+</sup> es de -161.937076 a.u para la DZVP y de -161.924885 a.u. para la DZVP-GGA.

### 4.4.1. Energía de enlace

La energía de enlace es la energía necesaria para eliminar la moléculas de agua más debilmente pegada al sistema. Esta se calcula con la siguiente fórmula:

$$BE = (E_{[Na(H_2O)_n]^+} - E_{(Na)} - nE_{(H_2O)})/n$$

donde  $E_{[Na(H_2O)_n]^+}$  es el sistema al que se le determinará la energía de enlace, la  $E_{(Na)}$  corresponde a la energía del ion sodio y finalmente  $E_{(H_2O)}$  es la energía de la molécula de agua optimizada.

Debido a que en este trabajo para los sistemas con  $n=2,3,4$  y 5 moléculas de agua se obtuvieron diferentes mínimos en un campo muy pequeño de energía (menor a 0.8 eV) y que por lo tanto todos ellos pueden existir en el experimento, el calculo de la energía de enlace se realizó promediando las energía de enlace obtenidas con los diferentes mínimos.

Estos resultados se reportan en la Tabla 8 y están expresados en kcal/mol, junto con los correspondientes datos experimentales, para su comparación.

**Tabla 8:** Energía de enlace para los sistemas  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  ( $n=1-5$ ) obtenidos con las dos bases empleadas y los datos experimentales expresados en kcal/mol.

n	DZVP* [kcal/mol]	DZVP-GGA* [kcal/mol]	Experimental [kcal/mol]
1	26.44	26.38	24.00 [7]
2	26.68	24.78	19.80 [7]
3	24.78	21.97	15.80 [7]
4	21.97	21.18	13.80 [7]
5	20.64	20.00	12.30 [7]

\*Datos obtenidos en este trabajo.

De la comparación con los datos experimentales se puede ver que las energías de enlace calculadas están en muy buen acuerdo con los datos experimentales. La diferencia entre los datos calculados y los que se reportan es aproximadamente de solo 8.0 kcal/mol.

Aquí hay que aclarar que las contribuciones como la energía de punto cero y el error de superposición de bases no están incluidas en los calculos de estas tesis. Estas contribuciones pueden ser muy importantes a fin de tener aún una mejor correlación entre los datos teóricos y experimentales. Esto ya se ha demostrado por ejemplo en sistemas análogos donde el ion metálico es  $\text{Au}^+$  [6].

### 4.4.2. Energía de formación

La energía de formación es la energía que se requiere para que las moléculas de agua se unan al cúmulo. Esta se calcula con la siguiente fórmula:

$$EF = E_{([Na(H_2O)_n]^+)} - E_{([Na(H_2O)_{n-1}]^+)} - E_{(H_2O)}$$

donde  $E_{[Na(H_2O)_n]^+}$  es el sistema al que se le determinará la energía de formación, la  $E_{[Na(H_2O)_{n-1}]^+}$  corresponde al sistema en el estado basal optimizado con una molécula de agua menos y finalmente  $E_{(H_2O)}$  es la energía de la molécula de agua optimizada.

Del mismo modo que en el análisis de la energía de enlace, para los sistemas con  $n=2,3,4$  y  $5$  se promediaron las energías obtenidas con los diferentes mínimos para realizar el cálculo de energía de formación.

**Tabla 8:** Energía de formación para los sistemas  $[Na(H_2O)_n]^+$  ( $n=1-5$ ) obtenidos con las dos bases empleadas y los datos experimentales expresados en kcal/mol.

n	DZVP*	DZVP-GGA*
	[kcal/mol]	[kcal/mol]
1	26.44	26.38
2	23.19	23.19
3	12.71	12.63
4	10.58	10.46
5	12.34	12.29

Al observar los datos obtenidos se aprecia que la energía disminuye de manera importante por lo que, para la formación de cúmulos más grandes el gasto energético disminuye de manera importante.

## 4.5. Potencial de ionización

El potencial de ionización para los complejos de  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]$  ( $n=1-5$ ) en sus estructuras más estables se reportan en la Tabla 8, como función del número de moléculas de agua,  $n$ . También se reportan los datos experimentales para su comparación.

Los potenciales de ionización adiabático (IP) se calcularon usando la siguiente fórmula:

$$\text{IP} = E_{[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^+} - E_{[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^0}$$

donde  $E_{[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^+}$  y  $E_{[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^0}$ , son los estados basales de los sistemas catiónicos y neutros más estables optimizados, respectivamente.

**Tabla 9:** Potencial de ionización [eV] de los sistemas  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]$  con  $n=1-5$  obtenidos con el funcional PBE y las bases DZVP y las DZVP-GGA respectivamente. También se reportan los datos experimentales para su comparación.

n	DZVP* (eV)	DZVP-GGA* (eV)	EXPERIMENTAL (eV)
1	4.58	4.58	$4.38 \pm 0.03$ [8]
2	3.81	3.81	$3.80 \pm 0.05$ [8]
3	3.56	3.57	$3.48 \pm 0.06$ [8]
4	3.42	3.43	$3.20 \pm 0.10$ [8]
5	3.30	3.30	$3.20 \pm 0.10$ [8]

\*Datos obtenidos en este trabajo.

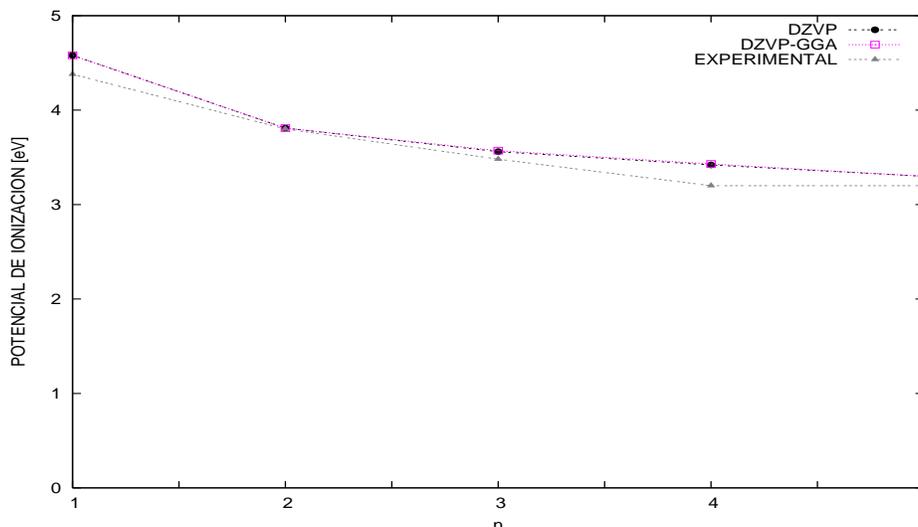


Figura 11: Gráfico de potencial de ionización obtenidos con las bases DZVP y DZVP-GGA así como lo reportado a nivel experimental. Los valores de IP están expresadas en [eV].

Como se puede observar de la Figura 11 y de la Tabla 9, los valores de IP obtenidos en este trabajo están en muy excelente acuerdo a los reportados experimentalmente y que los datos teóricos siguen la tendencia de los valores experimentales.

La geometría de los cúmulos analizados en el estado basal a partir de 2 moléculas de agua, incrementan su coordinación por lo que el potencial disminuye significativamente, es decir, que a mayor tamaño de cúmulo se requiere una cantidad de energía menor para remover la molécula de agua que está unida más debilmente.

Este resultado demuestra que la metodología aquí empleada es adecuada para obtener resultados energéticos confiables para estos sistemas. Por lo tanto se podrá utilizar para investigar teóricamente sistemas mucho más grandes de los que se han presentado en este trabajo de tesis, lo cual podrá ser de gran apoyo a futuras investigaciones experimentales relacionados a este tipo de sistemas.

# Conclusiones

El estudio realizado en esta tesis se enfocó en el estudio teórico de sistemas contenientes de moléculas de agua alrededor del ion metálico Na para formar cúmulos de  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  y  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$  con  $n=1-5$ . El análisis teórico aplicado a este tipo de sistemas permite entender el comportamiento de este tipo de sistemas y la tendencia a formar conglomerados más grandes.

La metodología empleada para este estudio fue la DFT la cual está implementado en el código deMon2k. Los cálculos se realizaron con el funcional PBE en combinación de las bases DZVP y de la DZVP-GGA y la función auxiliar GEN-A2\*.

Como se puede observar en el capítulo de resultados para cada cúmulo estudiado, se obtuvieron diferentes mínimos en la superficie de energía potencial que nunca antes se habían reportado.

Al aumentar el número de moléculas de agua se forman diferentes isómeros teniendo en cuenta que las estructuras en el estado basal de los sistemas catiónicos presentan una coordinación favorecida con tres moléculas de agua. Este comportamiento es diferente de las situaciones análogas con metales de transición (Cu [4], Ag [5] y Au [6]), donde las disposiciones geométricas son cíclicas, es decir se forman anillos alrededor del átomo central al aumentar el número de moléculas de agua.

Los resultados obtenidos en esta tesis demuestran que la disposición geométrica de los sistemas catiónicos es diferente a los sistemas neutros, ya que en los cationes se observa que las moléculas de agua adquieren una orientación en donde los átomos de hidrógeno se alejan del ion metálico  $\text{Na}^+$ , mientras que en los sistemas neutros, los átomos de hidrógeno están orientados hacia

el ion metálico  $\text{Na}^+$ .

Del mismo modo es importante mencionar que las distancias de enlace entre el Na y el oxígeno presentes en los sistemas catiónicos son más cortos respecto a las distancias de enlace presentes en los sistemas neutros.

Todos los sistemas presentados resultaron ser mínimos en las superficies de energía potencial estudiadas. Los resultados de análisis de frecuencias aquí reportadas por primera vez para todos los mínimos obtenidos servirán de guía para futuros experimentos.

Este estudio teórico fundamenta la aplicación de este tipo de sistemas para su uso en química ambiental ya que los cúmulos de  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  son viables y su formación no requiere de un gasto energético grande para la formación de lluvia ácida.

Los resultados de energía de enlace, la energía de formación y de potencial de ionización aquí obtenidos demuestran que la metodología empleada es adecuada para llevar a cabo estudios de sistemas de este tipo con un número mucho mayor de moléculas de agua.

# Perspectivas

Los proyectos a realizar como perspectivas de este trabajo son:

- Realizar el análisis de poblaciones para entender como varia la energía del metal al aumentar el número de moléculas de agua.
- Incorporar en los cálculos de energía de enlace las contribuciones de energía de punto cero y el error de superposición de bases.
- Extender el estudio de sistemas más grandes.
- Estudiar estos sistemas con dinámica molecular incluyendo otros efectos, por ejemplo la temperatura.

---

## Referencias

- [1] C.T. Wilson, *P.T.R. Soc. London* **189**, 265 (1897)
- [2] M. Trenary, H.F. Schaefer, P. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3885 (1977)
- [3] P. Calaminici, P. Oropeza-Alfaro, M. Juárez-Flores, A.M. Köster, M. Beltran, A. Reveles, J. Khanna, N. Shiv, *2008 APS March Meeting, New Orleans Luisiana, (USA), 10-14 March.* (2008)
- [4] M. Juárez Flores, *Tesis de Licenciatura, Cinvestav, 2009*
- [5] P. Oropeza-Alfaro, P. Calaminici, *artículo a publicar.*
- [6] J.U. Reveles, P. Calaminici, M. Beltran, A.M. Köster, S.N. Khanna, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 15565 (2007)
- [7] I. Dzidic, P. Kebarle, *J. Chem. Phys.* **74**, 1466 (1970)
- [8] C.P. Schulz, R. Haugstätter, H.U. Tittes, I.V. Hertel, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1703 (1986)
- [9] I.V. Hertel, C. Hüglin, C. Nitsch, C.P. Schulz, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1767 (1991)
- [10] M. Loepfe, K. Siegmann, K. Sattler, *J. Chem. Phys.* **26**, 204 (1993)
- [11] K. Hashimoto, S. He, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **206**, 297 (1993)
- [12] K. Hashimoto, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 11436 (1994)
- [13] R.N. Barnett, U. Landman, *Phys. Rev.* **70**, 1775 (1993)

- 
- [14] L.H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **23**, 542 (1927)
  - [15] E. Fermi, *Z. Phys.* **48**, 73 (1928)
  - [16] P.A.M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **117**, 612 (1928)
  - [17] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951)
  - [18] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964)
  - [19] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, 1133 (1965)
  - [20] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980)
  - [21] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996)
  - [22] A.M. Köster, P. Calaminici, P. Flores-Moreno, G. Geudtner, A. Goursot, T. Heine, F. Janetzko, S. Patchkouskii, J.U. Reveles, A. Vela, D.R. Salahub, *The deMon2k* The deMon developers, CINVESTAV, México (2008)
  - [23] N. Godbout, D.R. Salahub, J. Andzelm, E. Winmmer, *Can. J. Chem.* **70**, 560 (1992).
  - [24] P. Calaminici, F. Janetzko, A.M. Köster, R. Mejia-Olvera, B. Zúñiga-Gutierrez, *J. Chem. Phys.* **126**, 44108 (2007).
  - [25] C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951)
  - [26] S. Leyva, P. Calaminici, en preparación.