



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

ESTUDIO DE CÚMULOS DE SODIO CON LA TEORÍA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

DOMINGO CRUZ OLVERA

ASESORA: DRA. ESTHER AGACINO VALDÉS

COASESORA: DRA. PATRIZIA CALAMINICI

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO 2012



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.



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES**

U. N. A. M.
ASUNTO: VOTO APROBATORIO
SUPERIORES CUAUTITLÁN



**DRA. SUEMI RODRÍGUEZ ROMO
DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE**

**ATN: L.A. ARACELI HERRERA HERNÁNDEZ
Jefa del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán**

Con base en el Art. 28 del Reglamento de Exámenes Profesionales nos permitimos comunicar a usted que revisamos la Tesis:

Estudio de cúmulos de sodio con la teoría de funcionales de la densidad

Que presenta el pasante: Domingo Cruz Olvera

Con número de cuenta: 40400537-7 para obtener el Título de: Ingeniero Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

“POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU”

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 09 de febrero de 2012.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dr. Adolfo Eduardo Obaya Valdivia	
VOCAL	M. en C. Gilberto Atilano Amaya Ventura	
SECRETARIO	Dra. Esther Agacino Valdés	
1er SUPLENTE	Dr. Rodolfo Gómez Balderas	
2do SUPLENTE	M. en C. Leticia Zuñiga Gómez	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 120).
HHA/pm

Dedicado a mi familia, profesores y amigos

Agradecimientos

Al Conacyt por la beca del proyecto CB-2006/60117 para la realización de esta tesis.

A mis asesoras tanto de la UNAM como del Cinvestav.

Al grupo de Química Teórica del Cinvestav.

A mi familia por su apoyo.

Índice general

Dedicatoria	I
Agradecimientos	II
Objetivos	1
Introducción	2
1. Marco Teórico	5
1.1. Teoría del Funcional de la Densidad	5
1.2. Teorema de Hohenberg-Kohn	6
1.3. El método de Kohn-Sham	7
1.4. La aproximación de la densidad local	8
1.5. La aproximación de la densidad de espín local	9
1.6. La aproximación del gradiente generalizado	10
2. Superficies de Energía Potencial	12
2.1. Matriz Hessiana en Funciones de Varias Variables	13
2.2. Optimización de estructuras de mínima energía	15
2.3. Búsqueda de estados de transición	16
2.4. Método del punto silla	17
2.5. Coordenada Intrínseca de Reacción	18
3. Detalles Computacionales	22

4. Resultados y Discusiones	24
4.1. Optimización de estructuras	24
4.2. Búsqueda de estados de transición	31
Conclusiones	38
Perspectivas	40
A. Energías de Enlace y Totales	41
Bibliografía	44

Objetivos

Objetivo General

Localizar puntos de mínimos y puntos de silla en la superficie de más baja multiplicidad de cúmulos de sodio de 9 a 12 átomos usando la teoría de funcionales de la densidad, a fin de investigar e identificar para cada tamaño de cúmulo estudiado la estabilidad de los isómeros y la transformación de unos en otros.

Objetivos Particulares

1. Optimización de cúmulos de sodio de nueve hasta doce átomos con el código deMon2k.
2. Búsqueda de estados de transición de cúmulos de sodio de nueve hasta doce átomos con el código deMon2k.
3. Análisis vibracional de las estructuras optimizadas y de los estados de transición de cúmulos de sodio de nueve hasta doce átomos con el código deMon2k.

Introducción

Así como un ingeniero civil o un ingeniero mecánico utilizan la física clásica para el diseño de un edificio o un automóvil, un ingeniero químico utiliza los principios de la mecánica cuántica para diseñar moléculas o como en esta tesis en particular cúmulos de sodio.

Hasta apenas recientemente se han reconocido a los cúmulos atómicos y pequeñas nanopartículas como una clase de objetos químicos distintos y con características propias. Los cúmulos metálicos son fundamentalmente un grupo de átomos metálicos directamente ligados unos a otros que conducen a la formación de un centro metálico poliatómico que puede estar aislado o asociado a un número determinado de ligantes.

El interés en los cúmulos aumenta cada vez, en parte, porque constituyen un nuevo tipo de material, el cual puede tener propiedades que son distintas de materiales de bulto. Por ejemplo algunos materiales que no son magnéticos en el estado sólido pueden originar momentos magnéticos diferentes de cero en cúmulos discretos. Otra razón por el interés en los cúmulos es la evolución; con el aumento de su tamaño muchas de sus propiedades también pueden cambiar. Las partículas metálicas microcristalinas son especies que concuerdan con la definición de cúmulos aislados. La investigación en este campo ha crecido significativamente en los últimos años, provocada en gran medida, por la importancia de tales sistemas para el entendimiento y mejoramiento de procesos catalíticos. Una revisión comprensible sobre este campo se puede encontrar en diversas publicaciones y libros [1-7].

Sabemos que los átomos de los metales alcalinos tienen solamente un electrón de valencia y consecuentemente son monovalentes, al menos de acuerdo a las ideas más simples de la teoría de enlace. La variación de las propiedades metálicas con respecto al crecimiento en número de átomos en el cúmulo, es un tema interesante debido a la libre movilidad de los electrones. En este contexto los metales alcalinos a menudo se consideran prototipos de metales que pueden ser bien descritos por métodos de primeros principios. Debido a que estos átomos contienen pocos electrones, no es necesario incluir otros efectos sobre los orbitales como si sucede en los metales de transición. Y por lo tanto no son tan costosos computacionalmente.

Esta tesis se enfoca en un estudio sistemático y detallado de la optimización de mínimos y búsqueda de estados de transición de pequeños cúmulos de sodio usando la teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés).

Hasta cierto punto, el cálculo sistemático de propiedades de cúmulos de sodio en el mismo nivel de teoría, como el de este trabajo, ha sido implementado solamente para cúmulos con un número menor a nueve átomos de sodio [2]. Aquí se extiende este límite hasta doce átomos de sodio. Cabe hacer notar que este trabajo se enfoca únicamente a la investigación de cúmulos neutros.

Con respecto a lo anterior se investigará e identificará para cada tamaño de cúmulo estudiado la estabilidad de los isómeros y la transformación de unos en otros conforme se va adicionando un átomo al Na_n para que evolucione al Na_{n+1} . Debido al tamaño de estas estructuras, el cual corresponde al orden de nanómetros, su manipulación y caracterización en el laboratorio no puede efectuarse por procedimientos y técnicas convencionales siendo importante su modelación y estudio a nivel teórico. Es aquí donde la simulación sí nos permite tener una idea de la energética del proceso. Estos estudios teóricos son importantes porque contribuyen al conocimiento de estas estructuras y constituyen un soporte en el campo experimental. Además, permiten por un lado, corroborar ciertas propiedades [8] y, por el otro, estudiar otras propiedades o estados que no se pueden medir de manera directa en el laboratorio (como

los estados de transición). Es por eso que esta investigación puede ser de apoyo al trabajo experimental.

La tesis se divide en las siguientes partes:

En el primer capítulo se presenta el marco teórico para abordar el tratamiento de los electrones. En el segundo capítulo se describen los algoritmos usados en el código deMon2k para localizar puntos de mínimos y puntos de silla. En el tercer capítulo se presentan los detalles computacionales. En el cuarto capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos para los sistemas con cúmulos de 9 a 12 átomos. Finalmente se dan las conclusiones generales de este trabajo de tesis y se plantean perspectivas de posibles trabajos en un futuro.

Capítulo 1

Marco Teórico

1.1. Teoría del Funcional de la Densidad

El análisis mecánico-cuántico de un sistema comienza por establecer el Hamiltoniano y luego solucionar la ecuación de Schrödinger con el fin de obtener la función de onda del sistema. Tal función de onda aunque no puede tratarse como una onda real (como las olas en un estanque) contiene implícitamente una descripción completa del sistema ya que a partir de ella podemos obtener los valores esperados de cualquier magnitud física mensurable aplicando la ecuación:

$$\langle a \rangle = \int \Psi^* \alpha \Psi d\tau \quad (1.1)$$

dónde α es el operador de la magnitud física.

Además la función de onda adquiere significado físico cuando hacemos el producto $\Psi^* \Psi = |\Psi|^2$, que se interpreta como la densidad de probabilidad electrónica ρ y su integración en todo el espacio coordenado nos da el número de partículas del sistema:

$$\int |\Psi|^2 d\tau = N. \quad (1.2)$$

La función de onda electrónica de n -electrones depende de $3n$ coordenadas espaciales y n coordenadas de espín. Ya que el operador Hamiltoniano contiene solamente términos

espaciales de uno y dos electrones, la energía molecular se puede escribir en términos de integrales que implican solamente seis coordenadas espaciales. En este sentido, la función de onda de un sistema multielectrónico contiene más información de la estrictamente necesaria para el cálculo de parámetros físicos de relevancia. Por este motivo se ha intentado desde hace años encontrar nuevas funciones que dependan de menos variables y que permitan calcular los valores de la energía y geometría así como otras características estructurales. La energía de una molécula se puede determinar a partir de la matriz densidad. Desgraciadamente no hay ningún principio que permita conocer esa matriz sin conocer anteriormente la función de onda. El objetivo de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) es calcular E_0 y otras propiedades moleculares del estado fundamental una vez conocida la densidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(x, y, z)$ pero sin necesidad de calcular Ψ .

1.2. Teorema de Hohenberg-Kohn

La energía del estado fundamental E_0 puede calcularse si se da la ecuación de la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental ρ_0 por lo tanto la energía electrónica del estado fundamental E_0 es un funcional de ρ_0 y se escribe $E_0 = E_0[\rho_0]$. Esto fue demostrado por Hohenberg y Kohn [9] en 1964 asegurando que para sistemas con un estado fundamental no degenerado, la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental, ρ_0 , determina el número de electrones y el potencial externo (excepto una constante aditiva arbitraria). Luego ρ_0 determina el Hamiltoniano electrónico molecular y, de esta forma, se determina la función de onda del estado fundamental, la energía y otras propiedades.

El teorema de Hohenberg-Kohn se puede escribir matemáticamente como:

$$E_0 = E_v[\rho_0], \tag{1.3}$$

donde el subíndice v enfatiza la dependencia de E_0 del potencial externo $v(r)$ que difiere para distintas moléculas. Ahora para transformar la ecuación anterior en una herramienta práctica, necesitamos un segundo teorema, el teorema variacional de

Hohenberg-Kohn que demuestra que para toda función densidad de prueba $\rho_{pr}(r)$ que satisface $\int \rho_{pr}(r) = N$ y $\rho_{pr}(r) \geq 0$ para toda r , es válida la siguiente desigualdad:

$$E_v[\rho_{pr}(r)] \geq E[\rho_0(r)] \quad (1.4)$$

que es la expresión matemática para el teorema variacional de Hohenberg-Kohn y que quiere decir que no cualquier densidad electrónica de prueba puede dar una energía del estado fundamental menor que la verdadera densidad electrónica del estado fundamental.

Hohenberg y Kohn probaron sus teoremas solamente para estados fundamentales no degenerados. Posteriormente, Levy [10,11] demostró los teoremas para estados fundamentales degenerados.

1.3. El método de Kohn-Sham

La ecuación (1.4) no nos dice cómo calcular E_0 a partir de ρ_0 , ni nos dice como obtener ρ_0 sin obtener primeramente la función de onda. En 1965 Kohn y Sham idearon un método práctico para obtener ρ_0 y para obtener E_0 a partir de ρ_0 [12], mapeando el problema de la densidad a un sistema de ecuaciones monoeléctricas. Para esto se incorpora el concepto de espín-orbitales de Kohn-Sham, aunque estos orbitales y sus energías no tienen significado físico directo. La ecuación de Kohn-Sham es la ecuación de Schrödinger de un sistema ficticio de electrones que no interactúan entre sí y que generan la misma densidad que un sistema con partículas en interacción. El potencial de Kohn-Sham, $v_s(\mathbf{r})$, incluye las interacciones coulombianas (intercambio y correlación) entre los electrones y permite definir la función de onda como un producto antisimetrizado (determinante de Slater) construido a partir de los orbitales que dan la energía más baja para el problema de valores propios:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 + v_s(1)\right]\theta_i^{KS}(1) = \epsilon_i^{KS}\theta_i^{KS}(1),$$

con $-\frac{1}{2}\nabla_1^2 + v_s(1) = \hat{h}^{KS}$ y por lo tanto

$$\hat{h}^{KS}\theta_i^{KS}(1) = \epsilon_i^{KS}\theta_i^{KS}(1), \quad (1.5)$$

donde h^{KS} es el Hamiltoniano de un electrón de Kohn-Sham.

Las ecuaciones de Kohn-Sham se resuelven iterativamente, de forma no muy distinta al método de Hartree-Fock [13].

Aún con esta aproximación, no se conoce la forma funcional para las energías de intercambio y correlación electrónicas. Estas corresponden a la interacción cuántica entre electrones, la primera debido al principio de exclusión de Pauli entre electrones del mismo espín y el segundo debido a la parte cuántica de la repulsión coulombiana. Una solución a este problema es el desarrollo de métodos híbridos como el B3LYP [14], pero existen otros métodos dentro de la propia teoría del funcional de la densidad.

1.4. La aproximación de la densidad local

La primera aproximación para este funcional se conoce como Aproximación de Densidad Local (LDA) y consiste en suponer que en cada punto, la energía de intercambio y correlación E_{ic} depende sólo de la densidad en ese punto. Este valor se considera como el que tendrá un gas de electrones libres de esa densidad. Hohenberg y Kohn mostraron que si ρ varía de forma extremadamente lenta con la posición, entonces $E_{ic}[\rho]$ está dada con precisión por

$$E_{ic}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{ic}(\rho)d\mathbf{r}, \quad (1.6)$$

donde $\epsilon_{ic}(\rho)$ es la energía de intercambio y correlación para el electrón en un gas de electrones homogéneo con densidad electrónica ρ .

Para encontrar el potencial v_{ic} en la aproximación LDA se toma la derivada del funcional de E_{ic}^{LDA}

$$v_{ic}^{LDA} = \frac{\delta E_{ic}^{LDA}}{\delta \rho} = \epsilon_{ic}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r})\frac{\partial \epsilon_{ic}(\rho)}{\partial \rho}. \quad (1.7)$$

Se puede demostrar que ϵ_{ic} se puede escribir como la suma de las partes de intercambio y de correlación:

$$\epsilon_{ic}(\rho) = \epsilon_i(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (1.8)$$

donde

$$\epsilon_c(\rho) = -\frac{4}{3} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho(\mathbf{r})^{1/3}. \quad (1.9)$$

La parte de correlación $\epsilon_c(\rho)$ ha sido calculada, y los resultados han sido expresados como una función ϵ_c^{VWN} de ρ por Vosko, Wilk y Nusair (VWN) [15]. Así,

$$\epsilon_c(\rho) = \epsilon_c^{VWN}(\rho). \quad (1.10)$$

A partir de (1.8) y sustituyendo en la ecuación (1.6) y utilizando los funcionales determinados para ϵ_c^{VWN} y ϵ_c obtenemos:

$$v_{ic}^{LDA} = v_c^{VWN} + v_i^{LDA}. \quad (1.11)$$

Partiendo de una densidad inicial puede estimarse v_{ic}^{LDA} y emplearla para la resolución del Hamiltoniano monoeléctrico. A pesar de que esta es una primera aproximación, se obtienen resultados sorprendentemente precisos para algunas propiedades, y es en parte a esto que se debe el éxito de esta teoría.

1.5. La aproximación de la densidad de espín local

La aproximación de la densidad de espín local (LSDA) toma en cuenta el espín para hacer una mejor aproximación cuando se requiere una separación entre los electrones α y β . Esta aproximación transforma las ecuaciones derivadas de la aproximación LDA dándoles cierta dependencia del espín, es decir la LSDA permite que tales electrones tengan diferentes orbitales espaciales KS, $\theta_{i\alpha}^{KS}$ y $\theta_{i\beta}^{KS}$.

Es necesario dar una expresión para el potencial de correlación e intercambio en el

Hamiltoniano de Kohn-Sham. El potencial de correlación e intercambio se escribe como:

$$E_{ic} = E_{ic}[\rho^\alpha, \rho^\beta], \quad (1.12)$$

es decir, la energía de correlación e intercambio debido a una densidad particular $\rho(\mathbf{r})$ se puede calcular dividiendo el material en volúmenes infinitesimales con densidad constante. Cada volumen contribuye a la energía total de correlación e intercambio con la energía de correlación e intercambio del mismo volumen de un gas de electrones homogéneo.

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 reducirá a la forma ordinaria de la DFT.

1.6. La aproximación del gradiente generalizado

Es posible alcanzar una mejor aproximación tomando las contribuciones de cada volumen, no sólo dependientes de la densidad local, sino formando una dependencia con las densidades de los volúmenes más próximos. A esta aproximación se le conoce como GGA (Generalized Gradient Approximation por su sigla en inglés) debido a que toma en cuenta el gradiente de la densidad:

$$E_{ic}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r}), \nabla\rho^\alpha(\mathbf{r}), \nabla\rho^\beta(\mathbf{r}))d\mathbf{r}. \quad (1.13)$$

Para algunas propiedades estas aproximaciones dan mejores resultados que LDA, en particular para energías del estado fundamental, aunque para otras no representan una mejora sustancial.

Algunos funcionales de intercambio de gradiente corregido, E_i , comúnmente empleados son el funcional de Perdew y Wang de 1986 [16] (que no contiene parámetros

empíricos), designado como PW86 o PWx86, el funcional de Becke de 1988, denotado como B88, Bx88, o B, y el funcional de Perdew y Wang de 1991, PWx91 [17].

Los funcionales de correlación de gradiente corregido comúnmente usados, E_c , son entre otros el funcional de Lee-Yang-Parr (LYP) [18], el funcional de correlación de Perdew 1986 (P86 o Pc86), el funcional de correlación libre de parámetros de Perdew-Wang 1991 (PW91 o PWc91) [19], y el funcional de correlación de Becke llamado Bc95 o B95 [20]. El funcional de intercambio y correlación de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [21] no tiene parámetros empíricos.

Capítulo 2

Superficies de Energía Potencial

En este capítulo se introduce el concepto de superficie de energía potencial (PES, por sus siglas en inglés). En principio una PES se puede obtener por la evaluación de la energía en varios puntos que están distribuidos a lo largo de una configuración espacial dada. En la práctica tal malla aproximada se limita a pequeñas moléculas que

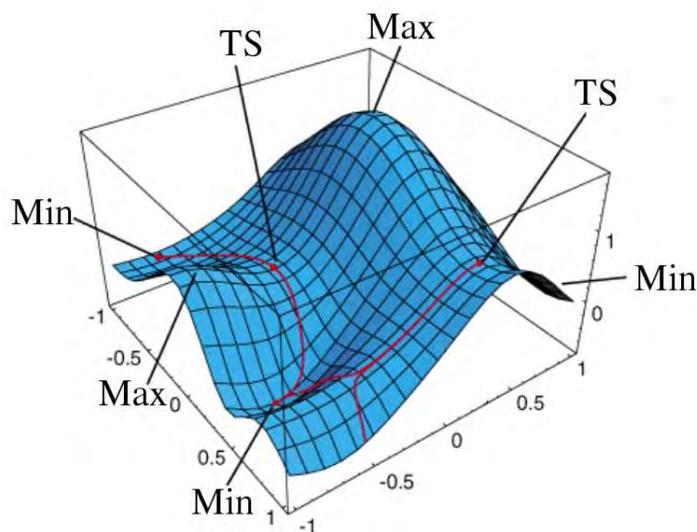


Figura 2.1: Representación gráfica tridimensional de una superficie de energía potencial. Se pueden apreciar los puntos críticos de mínimos, máximos y estados de transición.

contienen no más que unos pocos átomos. Una aproximación alternativa representa

la localización de puntos estacionarios relevantes sobre la PES. Estos puntos también se llaman puntos críticos.

En estos puntos estacionarios, \mathbf{x}_s , desaparece el gradiente. Así, para una función $f(\mathbf{x})$, que depende de N variables x_i , se satisface la condición:

$$\nabla f|_{\mathbf{x}_s} = 0. \quad (2.1)$$

Para una función multidimensional como la PES usualmente existen varias clases diferentes de puntos estacionarios. Ellos se caracterizan por el espectro de la correspondiente matriz de las segundas derivadas, la matriz Hessiana. En un mínimo la matriz Hessiana posee únicamente eigenvalores positivos y en un máximo la matriz Hessiana posee solamente eigenvalores negativos. Para un punto silla de orden μ , la matriz Hessiana tiene μ eigenvalores negativos y $(N - \mu)$ eigenvalores positivos.

2.1. Matriz Hessiana en Funciones de Varias Variables

El hessiano, conocido también como discriminante o matriz hessiana, fue introducido en el año de 1844 por Ludwig Otto Hesse (matemático alemán quien nació en 1811 y murió en 1874). Esta matriz sirve para saber si los puntos críticos de una función $f(x, y, z, \dots, n)$, corresponden a un máximo, mínimo o a un punto silla. Si todas las segundas derivadas parciales de “ f ” existen, entonces una matriz Hessiana se define por:

$$H(f) = \begin{bmatrix} f_{xx} & f_{yx} & \cdots & f_{nx} \\ f_{xy} & f_{yy} & \cdots & f_{ny} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_{xn} & f_{yn} & \cdots & f_{nn} \end{bmatrix}$$

Los pasos a seguir para encontrar máximos, mínimos o puntos de silla son los siguientes:

- 1.- Se igualan a cero las primeras derivadas parciales.
- 2.- Se resuelven las ecuaciones anteriores y se obtienen las coordenadas de los puntos críticos.
- 3.- Se construye la matriz hessiana (se tiene que calcular las segundas derivadas parciales en el punto crítico).
- 4.- Se sacan conclusiones de la respuesta obtenida en el paso 3 de la siguiente manera:
 - Si todos los determinantes de la matriz hessiana tienen signo positivo, entonces la función tiene un mínimo en el punto crítico.
 - Si los determinantes tienen signo alterno (comenzando con un valor negativo), entonces la función tiene un máximo en el punto crítico.
 - Si no se cumple lo dicho en los apartados anteriores, se concluye que hay un punto silla.

Basados en la descripción anterior de los conceptos matemáticos de los puntos críticos, se pueden explorar las PES de algunos sistemas. Desde un punto de vista químico solamente son de interés los mínimos y los puntos silla de primer orden porque ellos corresponden al isómero más estable y al estado de transición respectivamente. La localización de mínimos es comúnmente usada para aumentar el discernimiento en la geometría y estructura electrónica de isómeros relevantes de un sistema químico. La obtención de energías relativas es útil para estimar que isómeros pueden coexistir juntos. La localización de estados de transición proporciona criterios de discernimiento en cuanto al mecanismo y cinética de una reacción química.

Los reactivos y los productos son mínimos en la correspondiente PES y el estado de transición es un punto silla de primer orden también sobre la PES. El camino de mínima energía que conecta los reactivos con los productos a través del estado de transición está únicamente definiendo la coordenada intrínseca de reacción (IRC, por sus siglas en inglés de Intrinsic Reaction Coordinate).

2.2. Optimización de estructuras de mínima energía

En la mayoría de las aplicaciones de la química cuántica, la optimización de las geometrías se realiza con algunas variantes del método de Newton. En este caso $f(\mathbf{x})$ corresponde a la energía. Se utiliza la optimización de la geometría para localizar la conformación más estable de un sistema bajo estudio. La determinación de un mínimo de energía se logra mediante la minimización de la energía.

La elección del sistema de coordenadas es muy importante para realizar una buena optimización de la geometría. La fiabilidad de una optimización geométrica para converger en un mínimo, dependerá de la geometría de partida y del criterio de convergencia.

Para la minimización de la energía, existen dos métodos. Uno de ellos es el método de búsqueda lineal [22] y el otro es el método de la región de confianza [23]. En el método de búsqueda lineal, se busca en primer lugar una dirección \mathbf{p} y luego la longitud α que a lo largo de la dirección es calculada. La longitud α se puede encontrar por la solución de la siguiente ecuación:

$$\min_{\alpha > 0} f(x^{(k)} + \alpha \mathbf{p}), \quad (2.2)$$

donde \mathbf{p} es la dirección de la búsqueda de la ecuación (2.2). Por otra parte, los métodos de la región de confianza, del cual se presenta una representación esquemática en la figura 2.2, determinan en primer lugar una longitud máxima, h , y posteriormente buscan una dirección adecuada para la longitud:

$$\min_{\mathbf{p}} q^{(k)}(\mathbf{p}) \text{ sujeto a } |\mathbf{p}| \leq h. \quad (2.3)$$

Estos dos métodos difieren en el orden de elección de la dirección y longitud cuando se pasa de una iteración a otra.

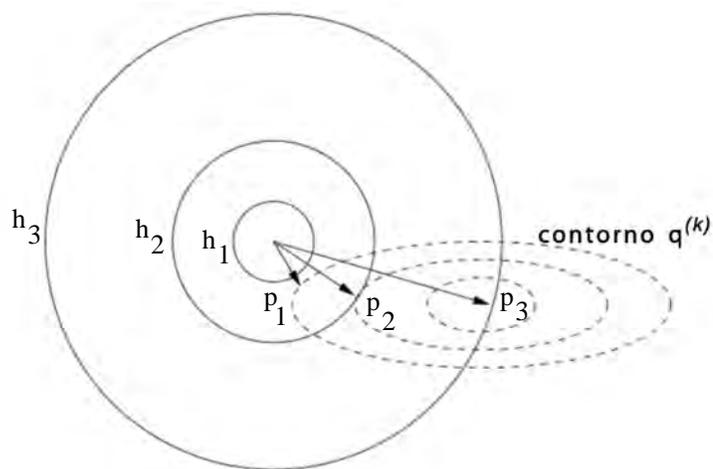


Figura 2.2: Representación gráfica del método de la región de confianza.

2.3. Búsqueda de estados de transición

Debido a la naturaleza del punto silla, la búsqueda de un estado de transición (TS, por sus siglas en inglés) sobre la PES es considerablemente más complicado que la búsqueda de un mínimo. Por esta razón muchas estrategias diferentes para la búsqueda del TS se han sugerido en la literatura [24, 25]. De acuerdo a la clasificación de Jensen [26] estos se pueden dividir en métodos de optimización local, que requieren únicamente el conocimiento de la estructura propuesta y la energía, y métodos de interpolación que exigen el conocimiento de los reactivos y productos. Los métodos de optimización local pueden iniciarse en cualquier punto de la PES. Si se parte de un punto muy cercano y próximo a un TS, por lo general estos métodos convergen rápidamente al TS. Sin embargo, si el punto de partida no se encuentra cerca de un punto crítico, el método de optimización local no puede converger a un TS. Por lo tanto, se debe realizar de manera obligatoria una buena estimación para los métodos locales de optimización para los TS. Por otra parte, la ubicación de un buen punto de partida para la búsqueda de un TS no es un problema tan sencillo. A diferencia de los métodos de optimización local de doble composición, en los métodos de interpolación se asume la existencia de un TS único que conecta reactivos y productos. Por tal

razón en esta tesis se seleccionó el método de interpolación de doble composición.

2.4. Método del punto silla

Para un mejor rendimiento del método de interpolación de doble composición se requiere del tratamiento simultaneo de ambos mínimos, es decir, del reactivo y del producto. Por esta razón, las moléculas deben ser declaradas con exactitud del orden

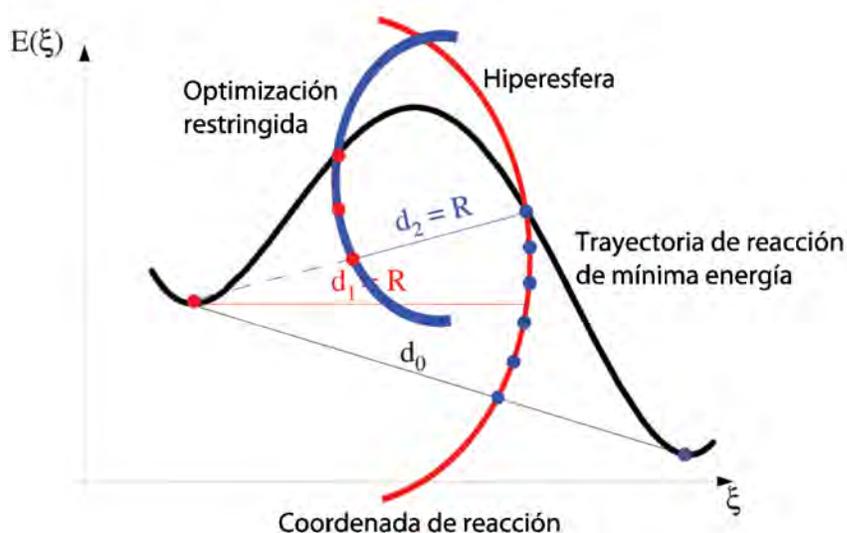


Figura 2.3: Representación esquemática del método del punto silla.

espacial de conectividad atómica en la Z -matrix en un archivo de entrada (input) de coordenada cartesianas. El método de punto silla [27] es un método de interpolación de doble composición que tiene como objetivo identificar la zona donde está localizado el TS y llegar a un punto de máxima energía mediante técnicas de minimización de energía y distancia. Para tal efecto, un vector de distancia entre el reactivo y las estructuras del producto se presentan como una interpolación métrica. La representación esquemática de este método se presenta en la figura 2.3. La estructura de menor energía se desplaza hacia la estructura con la energía más alta mediante la reducción de la distancia inicial realizando la optimización en una hiperesfera. La estructura

molecular resultante es optimizada con la reducción de la distancia. Este procedimiento se repite hasta que la distancia entre las dos moléculas es inferior a un valor mínimo determinado. De esta forma se identifica la zona donde está localizado el TS que se tiene que optimizar y corroborar con el cálculo del análisis de vibración.

2.5. Coordenada Intrínseca de Reacción

Una vez que se ha encontrado un TS, se debe verificar que está realmente asociado con la reacción deseada. En el TS la coordenada de reacción está definida por el modo normal de la frecuencia imaginaria. Una inspección del correspondiente movimiento atómico puede servir como una fuerte indicación de que el TS es el correcto. Sin

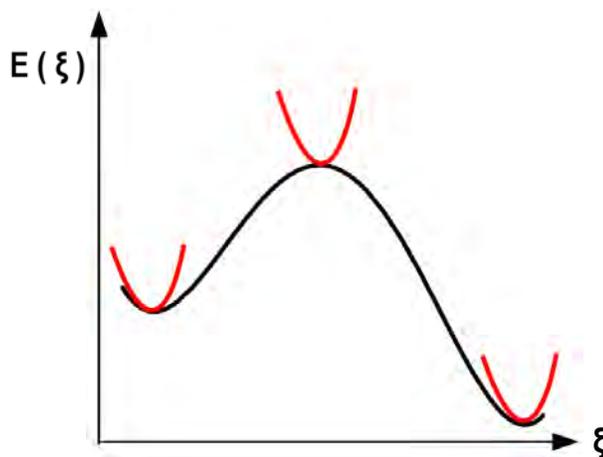


Figura 2.4: Representación esquemática de la IRC que es el camino a través de la PES que une dos mínimos (en rojo a la derecha y a la izquierda) y pasa por un punto silla (en rojo al centro).

embargo, un riguroso perfil requiere la determinación de la IRC. La determinación de este camino de reacción está basado en las ecuaciones de movimiento para el núcleo, escritas como:

$$M_A \ddot{A}_\alpha = -\frac{\partial V}{\partial A_\alpha}, \quad (2.4)$$

donde M_A corresponde a la masa atómica del núcleo A , A_α es el componente del vector de posición atómico, \ddot{A}_α es la segunda derivada de A_α y V es la energía potencial de Born-Oppenheimer para el movimiento nuclear.

Una representación esquemática de la IRC se ilustra en la figura 2.4.

Reescribiendo la ecuación (2.4) en coordenadas atómicas masa-peso nos queda:

$$\ddot{\mathcal{A}}_\alpha = -\frac{\partial V}{\partial \mathcal{A}_\alpha}, \quad (2.5)$$

con

$$\mathcal{A}_\alpha \equiv \sqrt{M_A} A_\alpha. \quad (2.6)$$

En general, la IRC del camino de reacción está definida como un conjunto desacoplado de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden que pueden generalizarse como:

$$\frac{d\mathcal{R}}{ds} = \frac{\mathbf{g}}{|\mathbf{g}|}. \quad (2.7)$$

En la ecuación (2.7) \mathcal{R} representa al vector $\mathcal{R} = (\mathcal{A}_x, \mathcal{A}_y, \mathcal{A}_z, \mathcal{B}_x, \dots)$ en coordenadas masa-peso, \mathbf{g} es el correspondiente vector gradiente masa-peso y ds es el paso infinitesimal de la IRC.

Por lo tanto la IRC se puede obtener resolviendo la ecuación (2.7) comenzando a partir de una estructura de TS y desplazándola a lo largo del modo normal imaginario. Dado que el gradiente es cero en la estructura TS, el primer paso no puede ser determinado de la ecuación (2.7). En su lugar, el primer paso es tomar el *eigenvector* de la matriz Hessiana que está asociado al *eigenvalor* negativo, es decir, en la dirección del vector TS. Dentro de la aproximación armónica, el cambio de energía, ΔE , para un paso dado, está dado por

$$\Delta E = \frac{1}{2} k_i s^2 \quad (2.8)$$

donde k_i es el negativo de la constante de fuerza asociada a la frecuencia imaginaria de la TS. Así la longitud del primer paso está determinado por una energía decreciente (definida por el usuario). El valor por *default* de la longitud de paso en el código deMon2k es igual a 10^{-4} a.u.

La solución de la ecuación diferencial (2.7) se puede obtener por métodos numéricos tradicionales tales como los métodos de Euler [28] y el de Runge-Kutta [29]. Sin embargo, el método de Euler tiende a oscilar alrededor de la verdadera trayectoria y consecuentemente requiere tamaños de paso muy pequeños para seguir exactamente la IRC. Debido a este comportamiento poco favorable, el método de Euler es poco usado en los cálculos de IRC.

Aunque el método de Runge-Kutta es más estable y exacto que el método de Euler para un tamaño de paso dado, no optimiza favorablemente para los cálculos IRC. Por otra parte, el método de Runge-Kutta requiere la evaluación de cuatro gradientes adicionales para cada paso afectando considerablemente la eficiencia computacional.

El método de Gonzalez-Schlegel que esta implementado en el código deMon2k [30]

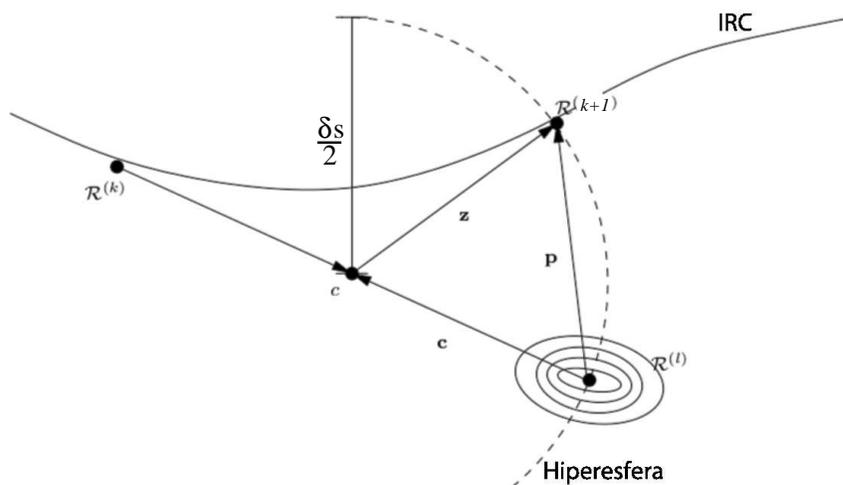


Figura 2.5: Representación esquemática del método de Gonzalez-Schlegel.

fue desarrollado para cálculos de IRC y consiste de una serie de optimizaciones restringidas. Una representación de este método se ilustra gráficamente en la figura 2.5. El algoritmo posee dos etapas. Primero hay la generación de un punto pivote c para

tomar un tamaño de paso a lo largo de la dirección actual del gradiente con un tamaño de $\delta s/2$, donde δs es el tamaño del paso (definido por el usuario) para el cálculo de la IRC. En la segunda etapa del algoritmo se realiza una minimización de un punto de prueba $\mathcal{R}^{(l)}$ representando una hiperesfera de radio $\delta s/2$ alrededor del punto pivote c .

A fin de conectar los reactivos y los productos, dos cálculos de IRC se realizan para el TS. Para éste propósito la estructura del TS se perturba de su geometría estacionaria tal que se obtiene un decremento de energía en la dirección positiva y negativa del correspondiente vector TS. Estas perturbaciones se logran con los comandos FORWARD y REVERSE, respectivamente, en el código deMon2k.

Capítulo 3

Detalles Computacionales

Para la realización de esta investigación se utilizó un cluster Beowulf con las siguientes características: trece nodos duales con procesadores Xeon y 2.4 GHz, 2 GB en RAM, comunicaciones Myrinet y una terminal (IBM netstation) que se encuentra disponible en el grupo de química teórica del Cinvestav.

Todas las simulaciones se llevaron a cabo con el código deMon2k [30]. Este es un programa que se basa en la teoría DFT y permite predecir muchas propiedades moleculares de diferentes sistemas así como permite el estudio teórico de reacciones químicas. Con este programa se realizó el cálculo de optimización de parámetros geométricos de cúmulos de Na_n con n desde 9 hasta 12 átomos, así como, el análisis de frecuencias de los cúmulos optimizados, búsqueda de estados de transición y los cálculos de IRC. Los cálculos se realizaron empleando la aproximación del gradiente generalizado con el funcional de intercambio y correlación de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [21] en combinación con la base DZVP (Doble zeta de capa de valencia) [31] y las funciones auxiliares GEN-A2 [32].

Para los cálculos de los mínimos de energía y del de punto de silla se empleó el método de campo autoconsistente (SCF por sus siglas en inglés) fijando un criterio de convergencia de 10^{-8} a.u (unidades atómicas o Hartrees), y una tolerancia de 10^{-5} para la integración numérica de la malla. La convergencia en el procedimiento de optimización se basó en los gradientes cartesianos y vectores de desplazamiento con una exactitud de 10^{-4} y 10^{-3} a.u, respectivamente. Este procedimiento se repitió para

cada uno de los cúmulos de sodio que se presentan en este trabajo, hasta que se alcanzó un valor óptimo de los gradientes cartesianos y vectores de desplazamiento que indica que se ha obtenido un TS. Las frecuencias vibracionales fueron evaluadas calculando las segundas derivadas mediante la diferenciación numérica de los gradientes de energía analíticos utilizando un desplazamiento de 0.001 a.u. de la geometría optimizada con respecto a las $3N$ coordenadas cartesianas. Posteriormente las frecuencias se obtuvieron diagonalizando la matriz de la constante de fuerza ponderada por la masa, (o hesiana ponderada con la masa).

La versión del programa deMon2k utilizada para los cálculos fue la 2.5.7 la cual fue ejecutada en el sistema operativo GNU/LINUX. A diferencia de otros códigos computacionales deMon2k no trabaja con un entorno gráfico. Consecuentemente, para poder llevar a cabo la ejecución del programa se requiere introducir (en un directorio de entradas o *inputs*) un archivo con la extensión *file.inp*, en el cual se debe definir la geometría de los cúmulos que se pretenden estudiar, así como la metodología usada y tipo de cálculo que se desea realizar. Una vez que ya se ha creado el *input* se procede a enviarlo con el comando ***deMon*** para que este se ejecute. Al terminar la ejecución del archivo se generan automáticamente (en el directorio de salidas o *outputs*) cuatro archivos. Un archivo el cual contiene los resultados de los cálculos, este archivo contiene la extensión *file.out*; el archivo *file.new* que permitirá poder realizar nuevamente el cálculo si el anterior resultó erróneo o continuar el cálculo anterior; el archivo *file.mol* el cual permite la visualización del cúmulo en estudio con el programa Molden [33]; el archivo *file.rst* que se emplea para reiniciar el cálculo, en caso de que no se haya llegado a la convergencia. De todos los archivos generados por el programa deMon2k solamente el archivo *file.rst* es binario y los ficheros restantes son del tipo ASCII. Las imágenes de los cúmulos de sodio que se presentan en este trabajo, se visualizaron con el programa SCHAKAL [34] y el editor de imágenes Xfig [35] y el documento íntegro se escribió con el programa composición de textos L^AT_EX [36].

Capítulo 4

Resultados y Discusiones

Este capítulo se divide en dos partes. En la primera parte se presentan los resultados de las optimizaciones geométricas de las estructuras de mínimos de energía de los cúmulos de sodio estudiados. Todos los cúmulos se estudiaron en las PES de más baja multiplicidad. La segunda parte está referida a los resultados de los estados de transición de cúmulos de sodio obtenidos.

4.1. Optimización de estructuras

Los cúmulos de sodio debajo de 9 átomos ya han sido extensamente discutidos [1,2]. Aquí se estudiaron los cúmulos de sodio de 9 hasta 12 átomos con la DFT tal como está implementada en el código deMon2k. Las estructuras que se determinaron como mínimos sobre cada una de las PES estudiadas se presentan en las figuras 4.1 a 4.4. En estas figuras el isómero más estable (que resultó ser el de más baja energía) está indicado por la letra “**a**” y se ilustra en la parte izquierda de la figura. Otro criterio de estabilidad es el de las energías de enlace y estas se presentan en el Apéndice A. Los otros mínimos que se obtuvieron para cada tamaño de cúmulo se indican con las letras “**b, c, d**” etc., y están ordenados considerando la estabilidad energética que estas estructuras tengan con respecto al más estable. En la tabla 4.1 se reportan los grupos puntuales y las frecuencias en cm^{-1} de los sistemas Na_n ($n=9-12$).

Para los cúmulos de nueve átomos de sodio se obtuvieron seis mínimos en la superficie

Tabla 4.1: Cúmulos, isómeros, grupo puntual y frecuencias (cm^{-1}) de sistemas de Na_n ($n=9-12$). Las estructuras de los cúmulos y los isómeros se ilustran en la figuras 4.1 a 4.4.

Cúmulo	Isómero	Grupo puntual	Frecuencias (cm^{-1})
Na_9	a)	C_s	21, 37, 45, 50, 57, 60, 62, 70, 74, 80 83, 90, 98, 104, 110, 112, 115, 127, 137 138, 144
	b)	C_1	22, 36, 40, 48, 55, 59, 64, 65, 69, 71 75, 87, 91, 104, 105, 116, 119, 120, 124 129, 133
	c)	C_{2v}	34, 38, 46, 47, 53, 54, 59, 71, 74, 74 80, 80, 82, 90, 105, 111, 114, 116, 125 128, 140
	d)	C_{2v}	13, 26, 35, 49, 54, 55, 59, 63, 68, 68 75, 86, 102, 102, 110, 114, 116, 118, 118 126, 135
	e)	C_s	10, 14, 21, 26, 28, 33, 43, 57, 62, 64 71, 78, 83, 86, 98, 108, 110, 127, 131 139, 144
	f)	C_{2v}	7, 12, 27, 31, 32, 33, 35, 44, 51, 56, 76 81, 84, 88, 90, 98, 100, 128, 132, 136, 147
Na_{10}	a)	S_4	29, 31, 39, 50, 53, 57, 68, 73, 74, 76, 77 82, 85, 86, 87, 93, 99, 100, 111, 123 130, 134, 136, 137
	b)	C_2	13, 27, 42, 44, 47, 55, 62, 64, 66, 69, 70 76, 76, 87, 94, 101, 108, 115, 119, 120 125, 128, 135, 136
	c)	C_s	19, 30, 42, 43, 50, 58, 61, 63, 65, 67, 71 72, 76, 82, 92, 102, 107, 110, 120, 121 123, 130, 136, 138
	d)	C_s	13, 28, 35, 46, 51, 53, 58, 63, 64, 68, 71 73, 75, 80, 95, 104, 108, 109, 113, 123 128, 131, 134, 141
	e)	D_{2h}	10, 15, 26, 27, 29, 32, 32, 45, 55, 56, 69 73, 78, 80, 83, 85, 96, 108, 115, 117 126, 137, 138, 140

Continuación de la Tabla 4.1

Cúmulo	Isómero	Grupo puntual	Frecuencias (cm^{-1})								
Na ₁₁	a)	C_2	33, 36, 43, 48, 55, 55, 61	62, 66, 67, 69, 73, 74, 76	82, 83, 87, 102, 104, 107, 111	116, 121, 124, 124, 134, 138					
			b)	C_1	22, 27, 35, 44, 51, 52, 56	58, 63, 66, 68, 72, 74, 76	83, 88, 91, 93, 100, 106, 110	117, 118, 126, 130, 135, 143			
					c)	C_{2v}	18, 27, 36, 37, 50, 52, 53	61, 62, 65, 66, 70, 75, 79	80, 84, 90, 93, 100, 103, 115	116, 122, 123, 125, 139, 141	
	a)	C_s	20, 31, 36, 43, 48, 52, 58	60, 64, 65, 69, 69, 73, 76			79, 81, 85, 87, 89, 90, 103	104, 113, 115, 118, 124, 130, 131	134, 136		
			b)	C_s			12, 21, 30, 35, 37, 39, 49	54, 55, 62, 64, 66, 70, 72	73, 77, 89, 91, 93, 94, 104	111, 114, 115, 118, 122, 126, 127	131, 137
					c)	C_1	13, 28, 31, 44, 45, 48, 53	58, 60, 63, 65, 68, 73, 73	76, 78, 81, 83, 84, 97, 103	106, 111, 114, 118, 119, 123, 134	137, 141
	d)	C_s	16, 26, 31, 35, 37, 42, 45	50, 52, 59, 61, 64, 65, 73			75, 84, 85, 87, 90, 91, 96	105, 109, 113, 113, 121, 125, 132	144, 150		

de energía potencial de doblete que corresponden a los isómeros que se muestran en la figura 4.1. La estructura de menor simetría es el isómero “b” y las estructuras de

mayor simetría son los isómeros “c”, “d” y “f”. Las energía relativas de los isómeros “b”, “c”, “d” caen fuera de la precisión química (esto es 1 kcal/mol que es ~ 0.04 eV), y experimentalmente no serían fácilmente detectada por un aparato que tuviese una sensibilidad de por ejemplo ± 1 kcal/mol. Esto quiere decir que experimentalmente

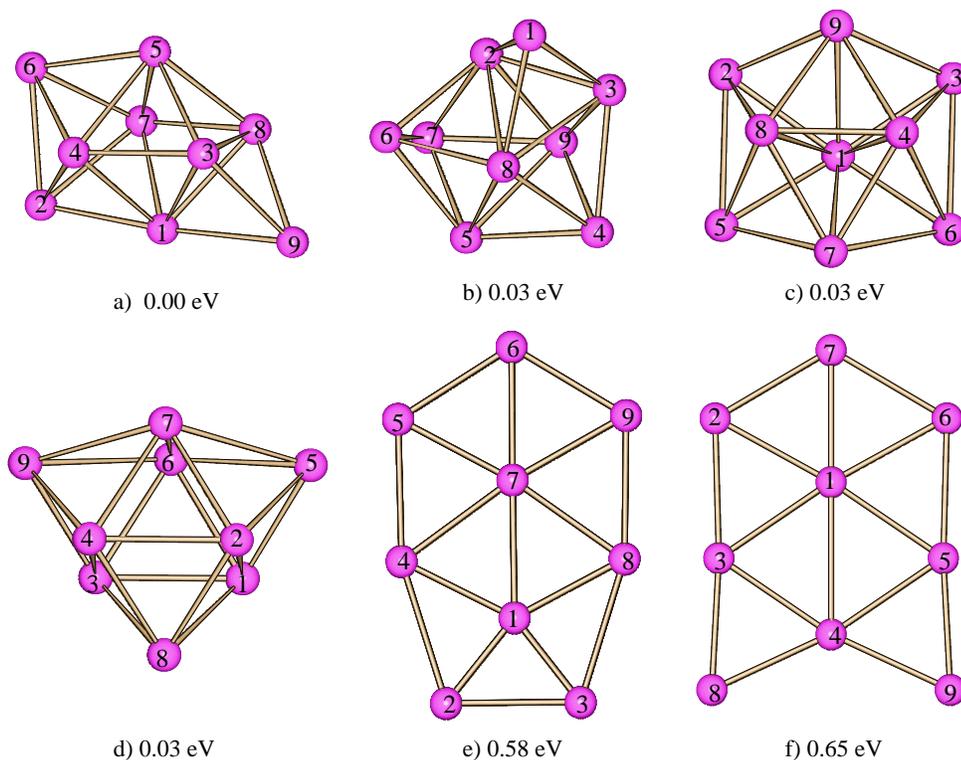


Figura 4.1: Estructuras de mínimos de los cúmulos de sodio Na_9 y sus respectivas energías en eV con respecto al isómero más estable. Los cálculos se realizaron con el funcional PBE y las bases DZVP/GEN-A2.

sería imposible distinguir entre estos tres isómeros y el isómero “a”. No así con las otras estructuras para este tamaño de cúmulo.

En el tamaño de cúmulo de diez átomos de sodio se encontraron cinco mínimos que se ilustran en la figura 4.2. Estos isómeros tiene una multiplicidad de singuletes. Los isómeros de este tamaño de cúmulo tienen mayor simetría (ya que todos tienen cuando menos 2 elementos de simetría) siendo los de más baja simetría los isómeros “b”, “c” y “d” y los de más alta simetría los isómeros “a” y “e”. Al igual que para el

tamaño de cúmulo de nueve, las estructuras de más baja energía corresponden a estructuras tridimensionales compactas (isómeros “a” hasta “d”) y la estructura de más alta energía corresponde a la única estructura plana (isómero “e”). Aunque no

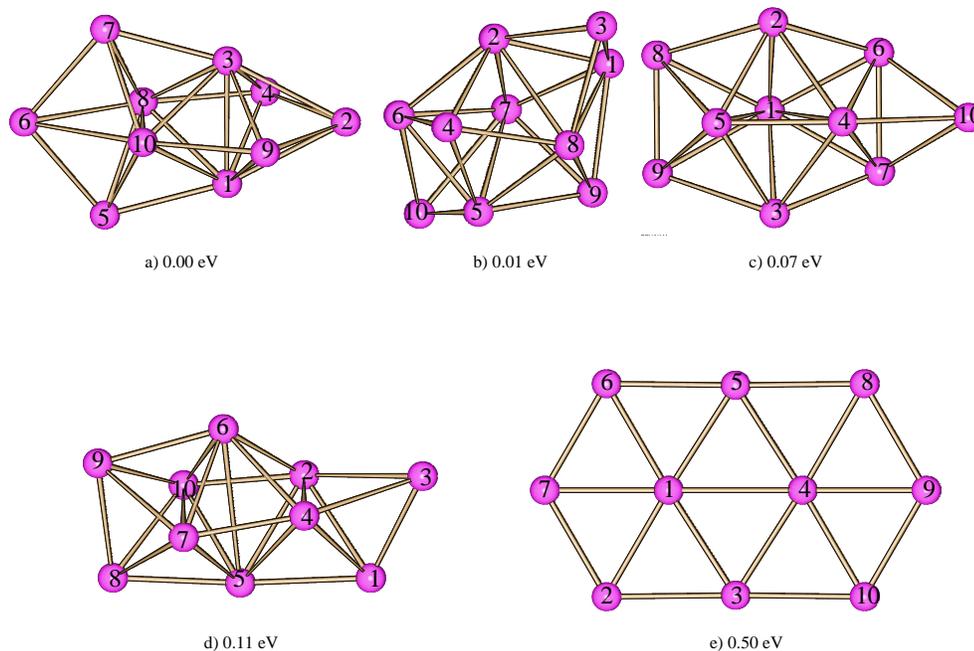


Figura 4.2: Estructuras de mínimos de los cúmulos de sodio Na₁₀ y sus respectivas energías en eV con respecto al isómero más estable. Los cálculos se realizaron con el funcional PBE y las bases DZVP/GEN-A2.

hay estructuras isoenergéticas, los isómeros “a” y “b” son muy cercanos en energía (la diferencia entre ambos es de 0.01 eV) y tampoco serían experimentalmente distinguibles debido a que las diferencias de energía quedan debajo de la precisión química. Para el tamaño de cúmulo de once se encontraron tres mínimos que corresponden a los isómeros mostrados en la figura 4.3. Estos isómeros tienen una multiplicidad de dobletes. El isómero de más baja simetría es el “b” y el de más alta simetría es el “c”. Para este tamaño de cúmulo no se encontraron estructuras planas. El isómero de más baja energía es el “a” y el más alto es el “c”. Ninguno de estos isómeros es isoenergético con otro. Pero nuevamente una diferencia de energía tan pequeña entre los isómeros “a” y “b” queda por debajo de la precisión química, o de un aparato

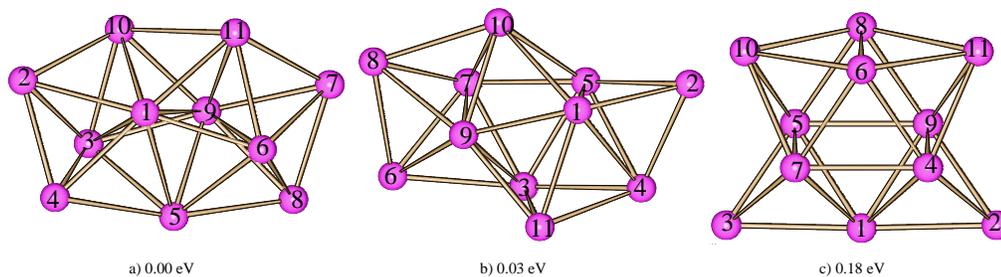


Figura 4.3: Estructuras de mínimos de los cúmulos de sodio Na_{11} y sus respectivas energías en eV con respecto al isómero más estable. Los cálculos se realizaron con el funcional PBE y las bases DZVP/GEN-A2.

con una sensibilidad de ± 1 kcal/mol (0.04 eV) y experimentalmente sería imposible distinguir a tales estructuras.

Por último para el tamaño de cúmulo de doce átomos de sodio se encontraron cuatro

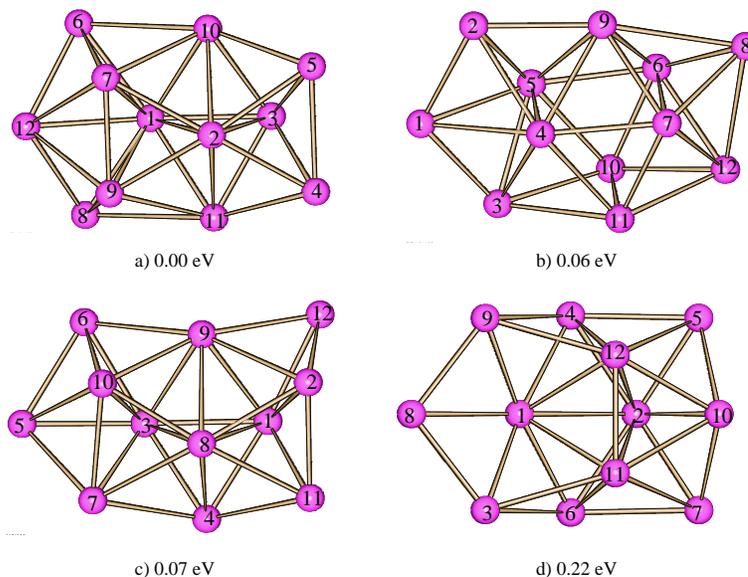


Figura 4.4: Estructuras de mínimos de los cúmulos de sodio de Na_{12} y sus respectivas energías en eV con respecto al isómero más estable. Los cálculos se realizaron con el funcional PBE y las bases DZVP/GEN-A2.

mínimos sobre la superficie de energía potencial de singulete que se ilustran en la figura 4.4. El isómero “c” es el de más baja simetría y el resto de los isómeros tienen

la misma simetría, es decir pertenecen al mismo grupo puntual C_s . No se encontraron como en el caso anterior estructuras planas, el isómero “**a**” es el de más baja energía y el isómero “**d**” es el que corresponde a la más alta energía. Tampoco en este caso se encontraron isómeros isoenergéticos, aunque los isómeros “**b**” y “**c**” son muy cercanos en energía ya que la diferencia entre ambos es de 0.01 eV. Y por lo tanto como en los tamaños de cúmulos anteriores, los isómeros “**b**” y “**c**” tienen una diferencia de energía por debajo de la precisión química y esto quiere decir que son indistinguibles experimentalmente.

En general se observa que los cúmulos con estructuras tridimensionales les corresponden una menor energía (son más estables) que a las estructuras planas (las de mayor energía o menos estables), pero no parece haber una relación entre simetría y energía. En la tabla 4.1 también se reportan las frecuencias vibracionales (en cm^{-1}) obtenidas de los cúmulos de sodio optimizados con el código deMon2k. Los cálculos de frecuencia dependen de la segunda derivada de la energía, por lo que estos cálculos sirven para muchas cosas, con ellos podemos predecir espectros moleculares de IR y Raman (frecuencias e intensidades); podemos calcular constantes de fuerza para una optimización de geometría, identificar la naturaleza del punto estacionario correspondiente sobre la superficie de energía potencial, y calcular cantidades termodinámicas como entropía y entalpía entre otras.

Como se puede ver en los resultados aquí presentados todas las estructuras optimizadas resultaron ser mínimos en las superficies de energía potencial estudiadas puesto que todas las frecuencias que se obtuvieron fueron reales. Cabe hacer notar que al aumentar el tamaño del cúmulo bajo estudio, las PES estudiadas, se vuelven más y más planas, y se hace más complicado distinguir una estructura de mínimo de energía con respecto a otras muy cercanas.

No obstante, en términos del enlace químico, cuando se sabe lo suficiente acerca de la estructura de un material, en general es posible sintetizarlo si se realiza el esfuerzo necesario.

4.2. Búsqueda de estados de transición

Como no es posible aislar el estado de transición, nuestro conocimiento sobre éste es sólo indirecto, proveniente del razonamiento y las especies involucradas más estables. El código deMon2k incluye facilidades para generar una estructura para el estado de transición partiendo de geometrías para productos y reactantes. La facilidad de encontrar estructuras en el estado de transición, tanto como estructuras en estado basal, viene dada por el hecho que ambas corresponden a un punto estacionario en la superficie de energía potencial, pero el estado de transición, a diferencia del estado basal, no se encuentra en un mínimo local, sino en un punto silla.

Para identificar los estados estacionarios en la PES donde se pudiera encontrar un TS se utilizó el método de interpolación de doble composición (ver secciones 2.2 y 2.3) implementada en el código deMon2k. Estos métodos asumen la existencia de un TS único que conecta reactivos y productos. Una vez localizado un estado estacionario sobre la PES, se requiere optimizarlo y corroborar con el cálculo del análisis de vibración (con el criterio de que la primera frecuencia sea imaginaria) que efectivamente se ha obtenido un TS. Esto se hizo para todas las posibles combinaciones de mínimos de cada tamaño de cúmulo. No obstante, de los estados estacionarios que se obtuvieron de esta manera, solo los que cumplieron con el criterio de convergencia hacia un TS son los que se reportan en la Figura 4.5 y la tabla 4.2.

Comenzando con el tamaño de cúmulo de nueve átomos de sodio, se tenían seis mínimos que corresponden a los seis isómeros mostrados en la figura 4.1. Entonces se esperaba un máximo de quince combinaciones de pares de isómeros y que corresponderían a quince estados de transición. En este trabajo de tesis la combinación “**a**” con “**b**” y la combinación “**f**” con “**e**” alcanzaron convergencia hacia el estado de transición. Las diferencias de energía de reacción para estos dos estados de transición se ilustran en la figura 4.6. Y de estas dos combinaciones sólo una interconvierte a dos isómeros, ya que el otro luego de alcanzar el estado de transición, regresa a la misma estructura inicial como se ve en la figura 4.6a. Cabe recordar que la teoría del estado de transición propone que cada reacción (y que cada paso en una reacción completa) pasa por su propio estado de transición, y a partir de este punto puede continuar en

Tabla 4.2: ΔE (en kcal/mol) de los estados de transición obtenidos de las combinaciones $x \rightarrow y$, con respecto al primer isómero (x) y frecuencia imaginaria (en cm^{-1}) para los sistemas Na_n ($n=9-12$). Las estructuras de los estados de transición se ilustran en la figura 4.5.

Cúmulo	$TS_{x \rightarrow y}$	$\Delta E_{x \rightarrow TS}$	Frecuencia imaginaria
Na_9	a) \rightarrow b)	1.619	$39i$
	f) \rightarrow e)	1.023	$38i$
Na_{10}	a) \rightarrow e)	13.039	$25i$
	c) \rightarrow d)	1.580	$33i$
Na_{11}	a) \rightarrow c)	0.954	$14i$
	b) \rightarrow c)	0.245	$31i$
Na_{12}	a) \rightarrow b)	2.152	$36i$
	a) \rightarrow c)	2.755	$29i$
	b) \rightarrow d)	4.104	$23i$

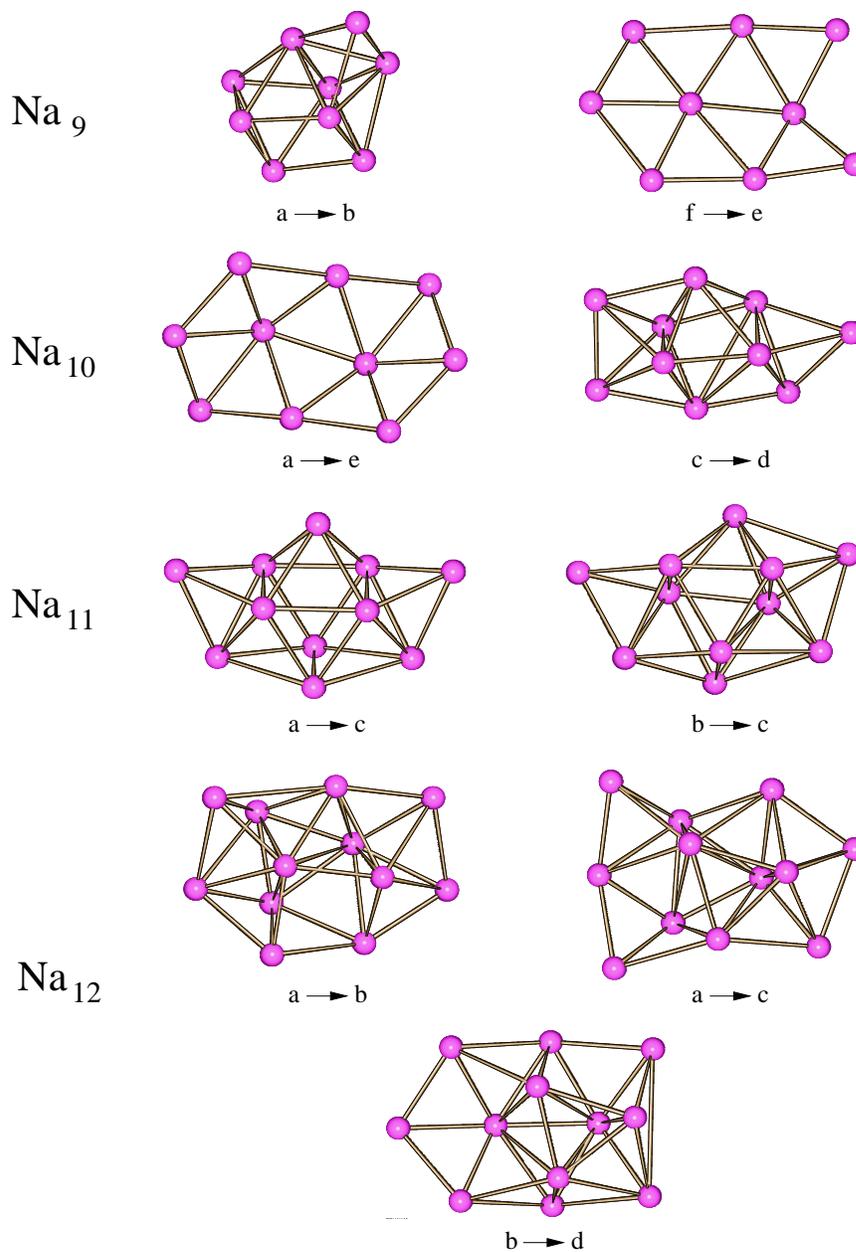


Figura 4.5: Estructuras de estados de transición de los sistemas Na_n ($n=9-12$). Los cálculos se realizaron con el funcional PBE y las bases DZVP/GEN-A2.

cualquier dirección.

En el tamaño de cúmulo de diez átomos, alcanzaron la convergencia dos estructuras,

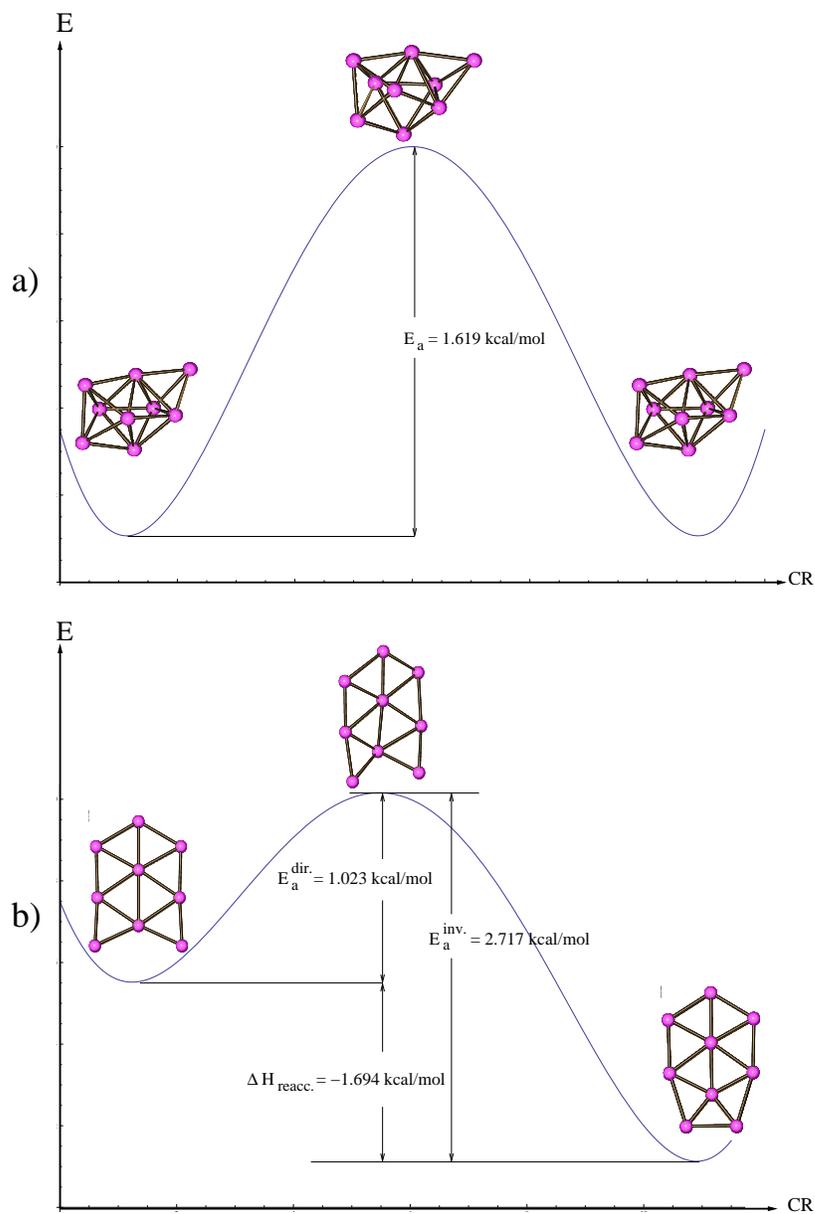


Figura 4.6: Diagrama de energía de reacción (en kcal/mol) para dos estados de transición obtenidos de las combinaciones “a” \rightarrow “b” y “f” \rightarrow “e”, de los sistemas Na_9 .

que resultaron ser dos estados de transición diferentes para este tamaño de sistema, dados por las combinaciones “a” con “e” y “c” con “d”, ilustradas en la figura 4.7a y 4.7b, respectivamente. La primera combinación (“a” \rightarrow “e”) es una reacción intere-

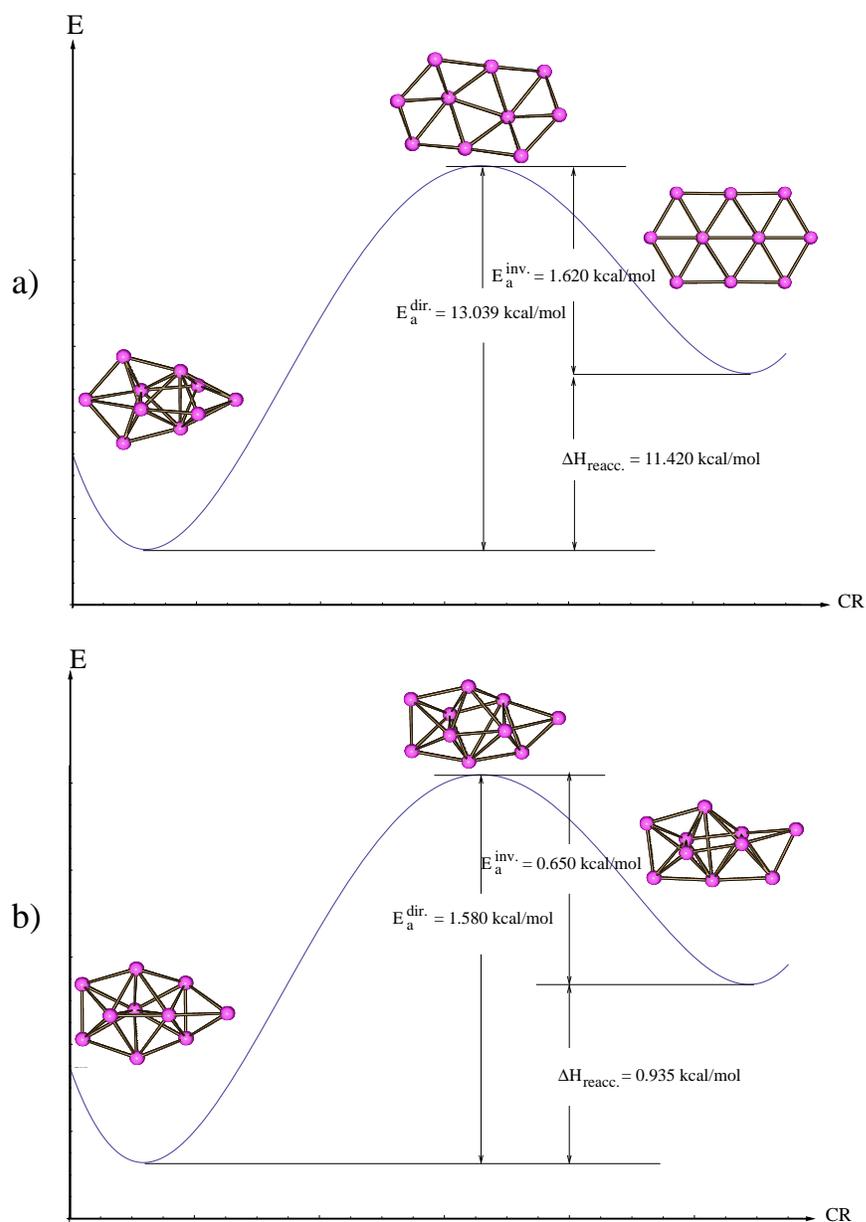


Figura 4.7: Diagrama de energía de reacción (en kcal/mol) para dos estados de transición obtenidos de las combinaciones “a” \rightarrow “e” y “c” \rightarrow “d”, de los sistemas Na_{10} .

sante ya que la entalpía de reacción está dentro de la sensibilidad de un aparato con precisión química (1 kcal/mol) y sería posible distinguir tales cambios experimentalmente. Además se trata de un caso en el que se pasa de una estructura tridimensional

(el isómero “a” de más baja energía) a una plana (isómero “e”, el de más alta energía relativa), algo que no es intuitivo. En la figura 4.7 también muestra las energías de activación para ambas reacciones (“a” → “e” y “c” → “d”), y se puede apreciar que tales reacciones son endotérmicas ya que la entalpía de reacción, $\Delta H_{reacc.} > 0$. Con el

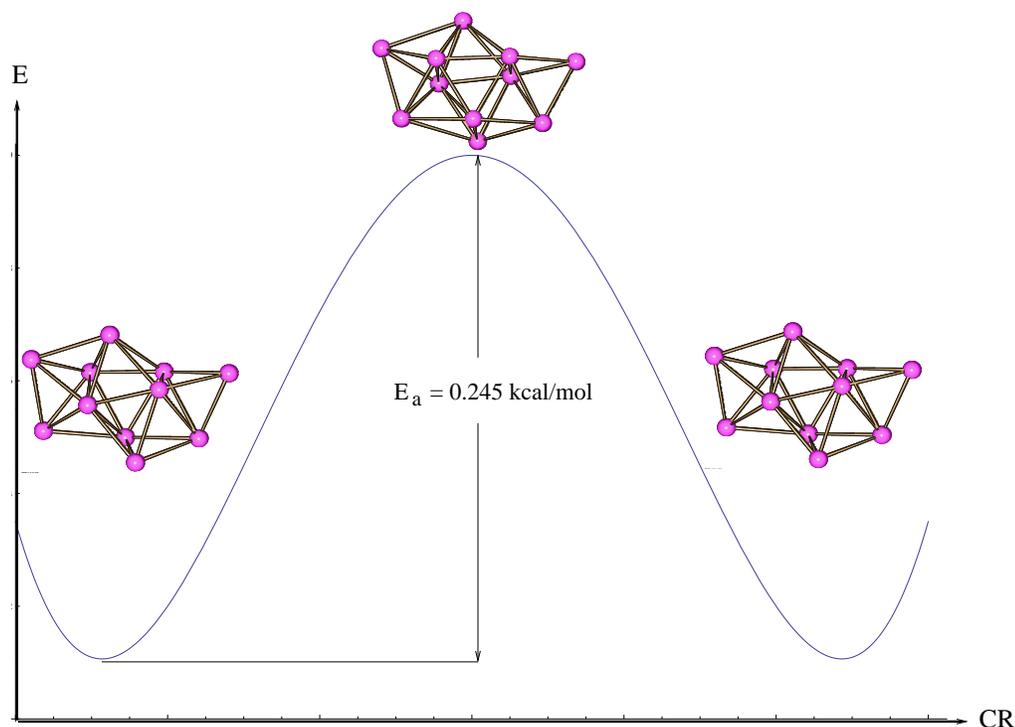


Figura 4.8: Diagrama de energía de reacción (en kcal/mol) el estado de transición de Na_{11} obtenido de la combinación “b” → “c”.

cúmulo de once átomos de sodio se encontraron dos estados de transición. El primero se descompuso nuevamente hacia el reactivo inicial y se ilustra en la figura 4.8. El segundo estado de transición se convirtió en una nueva estructura que no correspondía a los isómeros involucrados. Esto indica que la ruta seguida por esta reacción es en realidad más compleja de lo que se esperaba, ya que no se realiza únicamente en un paso.

Y finalmente con un tamaño de cúmulo de doce átomos de sodio se encontraron tres estados de transición que se ilustran en la figura 4.9. Todos estos estados de transición se descomponen nuevamente a las estructuras iniciales y ninguno interconvierte a los

isómeros involucrados. Al alcanzarse el estado de transición no se garantiza que la reacción procederá hacia los productos; una vez en el estado de transición, el sistema puede cambiar en ambas direcciones. Si los enlaces que apenas se están formando continúan acercándose y reforzándose, los productos se formarán, no obstante, si el enlace que se está rompiendo se acorta y se refuerza de nuevo, el estado de transición se descompondrá de regreso a los reactivos tal como se observa en las figuras 4.9. Como se puede ver en los resultados aquí presentados todas las estructuras optimizadas resultaron en un punto de silla en las superficies de energía potencial estudiadas. Estos puntos de silla corresponden a un estado de transición puesto que la primera frecuencia que se obtuvo fue imaginaria como se muestra en la tabla 4.2.

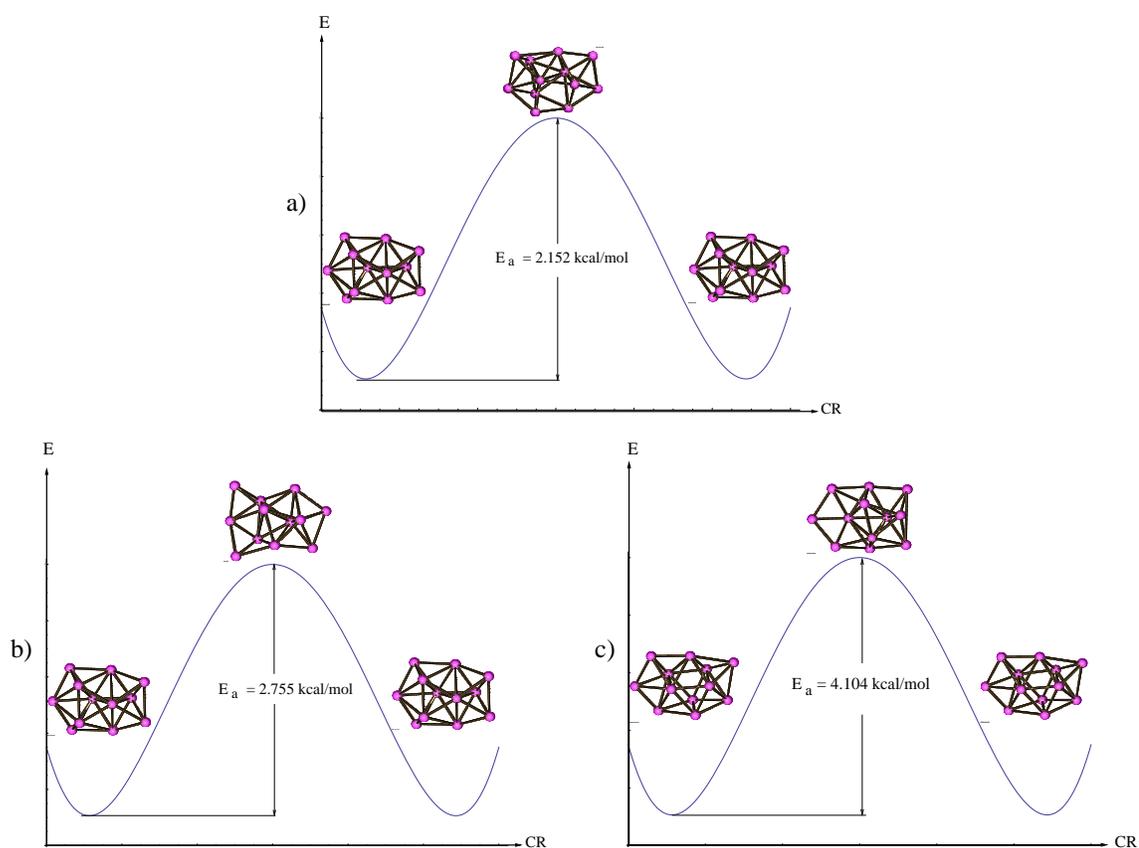


Figura 4.9: Diagrama de energía de reacción (en kcal/mol) para los estados de transición obtenidos de las combinaciones “a” \rightarrow “b”, “a” \rightarrow “c” y “b” \rightarrow “d” de los sistemas Na_{12} .

Conclusiones

En esta tesis se han mostrado algunas de las aplicaciones computacionales de la química teórica, esto al usar algunos de sus conceptos y métodos en el campo de los cúmulos de sodio en el rango de 9 a 12 átomos. El estudio se realizó empleando la teoría de funcionales de la densidad así como está implementada en el código deMon2k. Se determinaron diferentes mínimos para cada tamaño de los sistemas bajo estudio.

La búsqueda de mínimos se complica a medida que aumenta el número de átomos en los cúmulos estudiados. Esto debido al hecho de que la superficie de energía potencial se hace cada vez más plana cuando se aumenta el número de átomos en el sistema. Por lo tanto es más difícil la localización de puntos de mínimos y puntos de silla. No obstante, las estructuras encontradas son relevantes en términos del enlace químico, ya que cuando se sabe lo suficiente acerca de las estructuras de un material, en general es posible sintetizarlo si se realiza el esfuerzo necesario.

A los mínimos de energía obtenidos se les aplicó el algoritmo de doble interpolación para la búsqueda de estados de transición. Los estados de transición encontrados se presentan en esta tesis por primera vez.

Por otro lado, es particularmente interesante lo que ocurre en la reacción entre los isómeros “**a**” \rightarrow “**e**” del cúmulo de 10 átomos. Ya que la entalpía de reacción está dentro de la sensibilidad de un aparato con precisión química (1 kcal/mol) y sería posible distinguir tales cambios experimentalmente. Además se trata de un caso en el que se pasa de una estructura tridimensional (el isómero “**a**” de más baja energía) a una

plana (isómero “e”, el de más alta energía relativa), algo que no es intuitivo.

La ruta seguida por la reacción de los isómeros “b” \rightarrow “c” del cúmulo de once átomos parece ser más compleja, ya que no se realiza únicamente en un paso.

Estos estudios podrán ayudar a futuros investigadores en el campo de los cúmulos metálicos, al ofrecer un marco teórico importante para predecir rutas de reacción que involucren cúmulos de sodio y estructuras semejantes a estos.

Perspectivas

- Completar el estudio del mecanismo de reacción del cúmulo Na_{11} .
- Calcular las constantes de velocidad teóricas para las reacciones químicas de los cúmulos de sodio estudiados.
- Estudiar posibles mecanismos de reacción que involucren cúmulos de sodio.
- Extender el estudio hecho en esta tesis a la búsqueda de estados de transición que involucren cúmulos de sodio de mayor tamaño.
- Usar la metodología aquí empleada para la búsqueda de estados de transición de otros cúmulos metálicos.

Apéndice A

Energías de Enlace y Totales

En esta sección se presentan las energías de enlace calculadas de los cúmulos de sodio neutros estudiados Na_n con n de 9 hasta 12 átomos, así como también las energías totales de los estados de transición obtenidos. Los cálculos fueron obtenidos empleando la aproximación del gradiente generalizado con el funcional de intercambio y correlación de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) en combinación con la base DZVP (Doble zeta de capa de Valencia) y los funcionales auxiliares GEN-A2. Los estudios se realizaron considerando las superficies de energía potencial de más baja multiplicidad.

Tabla A.1: Energías de enlace (en eV), distancias promedio, r_{prom} (en Å) y multiplicidades (M) de los cúmulos de sodio Na_n con n de 9 hasta 12 átomos. Las estructuras de los cúmulos se ilustran en la figura 4.1 a 4.4.

Multiplicidad	Cúmulo	Isómeros	Energías de enlace	r_{prom}
M=2	Na_9	a)	5.97862	3.506
		b)	5.95168	3.614
		c)	5.94950	3.527
		d)	5.94515	3.622
		e)	5.39874	3.645
		f)	5.32527	3.570
M=1	Na_{10}	a)	6.84203	3.531
		b)	6.83033	3.364
		c)	6.77618	3.485
		d)	6.73564	3.451
		e)	6.34679	3.747
M=2	Na_{11}	a)	7.62191	3.591
		b)	7.59470	3.387
		c)	7.43824	3.718
M=1	Na_{12}	a)	8.52588	3.559
		b)	8.46873	3.447
		c)	8.45758	3.416
		d)	8.30356	3.633

Tabla A.2: Energía total (en hartree) de los estados de transición obtenidos de las combinaciones de los isómeros $x \rightarrow y$, usando el método de doble interpolación, para los sistemas Na_n ($n=9-12$). Las estructuras de los estados de transición se ilustran en la figura 4.5.

Cúmulo	$TS_{x \rightarrow y}$	E_{TS}
Na_9	a) \rightarrow b)	-1459.43123
	f) \rightarrow e)	-1459.40817
Na_{10}	a) \rightarrow e)	-1621.57966
	c) \rightarrow d)	-1621.59550
Na_{11}	a) \rightarrow c)	-1783.76248
	b) \rightarrow c)	-1783.76261
Na_{12}	a) \rightarrow b)	-1945.92869
	a) \rightarrow c)	-1945.92773
	b) \rightarrow d)	-1945.92348

Bibliografía

- [1] P. Calaminici, K. Jug, A.M. Köster. Static polarizabilities of Na_n ($n \leq 9$) clusters: An all-electron density functional study. *J. Chem. Phys.* **111**, 4613 (1999)

- [2] A. de la Trinidad Vásquez, P. Calaminici, a publicarse

- [3] W.A. de Heer. The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models. *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611 (1993)

- [4] M. Brack. The physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semiclassical approaches. *Rev. Mod. Phys.* **65**, 677 (1993)

- [5] C. Bréchnac and J.P. Connerade. At. Mol. Opt. Phys. *J. Phys. B* **27**, 3795 (1994)

- [6] W. Ekardt *Metal Clusters*, J. Wiley, New York (USA), 1999

- [7] C. Guet, P. Hobza, F. Spiegelman and F. David *Atomic Clusters and Nanoparticles*, Springer-Verlag, Berlin (Germany), 2001

- [8] Knight et al. Electronic shell structure and abundances of sodium clusters. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2141 (1984)
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964)
- [10] M. Levy. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **76**, 6062 (1979)
- [11] M. Levy. Electron densities in search of Hamiltonians. *Phys. Rev. A* **26**, 1200 (1982)
- [12] W. Kohn, L.J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965)
- [13] D.R. Hartree. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods *Proc. Camb. Phil. Soc.* **24**, 89 (1928)
- [14] P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J. Phys. Chem.* **98** 11623 (1994)
- [15] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980)

- [16] J.P. Perdew, Y. Wang. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986)
- [17] A.D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, **38**, 3098 (1988)
- [18] C. Lee, W. Yang. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988)
- [19] J.P. Perdew, Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, **45**, 12344 (1992)
- [20] A.D. Becke. Correlation energy of an inhomogeneous electron gas: A coordinate-space model. *J. Chem. Phys.* **88**, 1053 (1988)
- [21] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996)
- [22] R. Fletcher, *Practical Methods of Optimization*, J. Wiley and Sons, Salisbury (UK), 1980
- [23] J. Nocedal, S. J. Wright, *Numerical Optimization*, Springer-Verlag, New York (USA), 1999

- [24] J.M. del Campo, A.M. Köster. A hierarchical transition state search algorithm. *J. Chem. Phys.* **129**, 024107 (2008)
- [25] D. Poppinger. On the calculation of transition states. *Chem. Phys. Lett.* **35**, 550 (1975)
- [26] F. Jensen. Locating transition structures by mode following: A comparison of six methods on the Ar₈ LennardJones potential. *J. Chem. Phys.* **102**, 6706 (1995)
- [27] M.J.S. Dewar, E.F. Healy, J.J.P. Stewart. Location of transition states in reaction mechanisms. *J. Chem. Soc., Far. Trans.* **80**, 227 (1984)
- [28] C. Gonzalez, H.B. Schlegel. An improved algorithm for reaction path following. *J. Chem. Phys.* **90**, 2154 (1989)
- [29] C. Gonzalez, H.B. Schlegel. Improved algorithms for reaction path following: Higherorder implicit algorithms. *J. Chem. Phys.* **95**, 5853 (1991)
- [30] A.M. Köster, P. Calaminici, M.E. Casida, R. Flores-Moreno, G. Geudtner, A. Goursot, T. Heine, A. Ipatov, F. Janetzko, S. Patchkowskii, J.U. Reveles, J.M. Campo, A. Vela and D.R. Salahub, The deMon developers, CINVESTAV, México (2009)
- [31] N. Godbout, D.R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer. Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation. *Can. J. Phys.*

70, 560 (1992)

- [32] P. Calaminici, F. Janetzko, A.M. Köster, R. Mejia Olvera, B. Zuñiga Gutierrez. Density functional theory optimized basis sets for gradient corrected functionals: 3d transition metal systems. *J. Chem. Phys.* **126**, 044108 (2007)
- [33] G. Schaftnear, J.H. Noordir. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures. *J. Comput-Aided Mol. Design* **14**, 123 (2000)
- [34] <http://www.krist.uni-freiburg.de/ki/Mitarbeiter/Keller/schakal.html>
- [35] <http://www.xfig.org/>
- [36] <http://www.latex-project.org/>