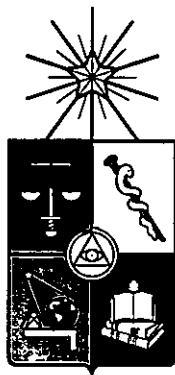


UCH-FC
DOC-2
C397
C.1



UNIVERSIDAD DE CHILE



**ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA
Y PATRONES DE CRECIMIENTO
EN CLUSTERS DE METALES ALCALINOS.**

Tesis entregada a la Universidad de Chile en cumplimiento de los
requisitos para optar al grado de

Doctor en Química

por

JESÚS CENTENO GARRIDO

Directores de Tesis:

Prof. Dr. Patricio Fuentealba
Departamento de Física
Facultad de Ciencias
Universidad de Chile

Prof. Dr. Renato Contreras
Departamento de Química
Facultad de Ciencias
Universidad de Chile

Santiago, Chile
2010

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE



INFORME DE APROBACIÓN
TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato

JESÚS CENTENO GARRIDO

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Química, en el examen de Defensa de Tesis rendido el día 11 de Agosto del 2010.

Directores de Tesis:

Prof. Dr. Patricio Fuentealba

Prof. Dr. Renato Contreras

Comisión de Evaluación de la Tesis

Dr. Guillermo González (Presidente)

Dr. Alejandro Toro

Dr. Fernando Mendizabal

Dra. Evgenia Spodine



Rafaela Borrero Chacón in memoriam



AGRADECIMIENTOS

✻

A todos los profesores que me han enseñado Química desde que me interesé por esta apasionante ciencia a los 13 años. Especialmente a mis profesores Dr. Patricio Fuentealba y Dr. Renato Contreras, he aprendido mucho de ellos.

Al gobierno de Chile, que mediante la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (CONICYT) me permitió obtener una beca para realizar el doctorado.

A Fanny, por portar la luz que me ha ayudado a reencontrar el camino en los momentos más difíciles de mi vida.

A mis amigos, ellos saben quiénes son.



RESUMEN

Esta tesis se ha centrado en dos aspectos principales, en primer lugar la búsqueda de los posibles isómeros de los clusters de los metales alcalinos, utilizando para ello la implementación de una metodología estocástica para la generación de isómeros. Este algoritmo está basado en la teoría del Big Bang. La estrategia consiste en un procedimiento de tres pasos: optimización semiempírica de $1000n$ geometrías de partida supercomprimidas, seguido por dos optimizaciones utilizando métodos de la Teoría del Funcional de la Densidad. La metodología se aplicó al estudio de las estructuras y propiedades de los clusters de metales alcalinos (Li_n con $3 \leq n \leq 20$, Na_n con $3 \leq n \leq 13$, y K_n con $3 \leq n \leq 10$). Mediante el uso de esta técnica fue posible encontrar 101 nuevos isómeros. Las estructuras de los clusters alcalinos muestran un gran número de subunidades tetraédricas y pirámides pentagonales. Se han discutido y comparado los resultados con datos experimentales y otros cálculos.

En segundo lugar se ha propuesto una metodología para la predicción de nuevas moléculas y se ha realizado un estudio numérico de varios isómeros del cluster de Li_{10} . El análisis de la Función de Localización Electrónica y de los diagramas de energía revelan la existencia de un cluster con un espacio interior capaz de alojar un heteroátomo, por ejemplo oxígeno, siendo el candidato perfecto el cluster Li_{10}O , debido a la evidencia experimental de la existencia de un núcleo catiónico $[\text{Li}_6\ddot{\text{O}}]^{4+}$, el mismo presente en el cluster Li_{10}O . Para comprobar la estabilidad del cluster propuesto se ha realizado un análisis de sus canales de disociación. Se han calculado los espectros IR y UV para ayudar en la identificación de este nuevo cluster.

ABSTRACT



This thesis has focused in two main aspects, first, the search for the possible isomers of alkali clusters, using for that a stochastic implementation of a methodology for the generation of isomers. This algorithm is based on the Big Bang theory. The strategy consists in a three-step procedure; a semiempirical optimization of the $1000n$ super compressed starting geometries, followed by two DFT optimizations of the resulting structures. The methodology is applied to the study of alkali metal clusters (Li_n with $3 \leq n \leq 20$, Na_n with $3 \leq n \leq 13$, and K_n with $3 \leq n \leq 10$) structures and properties. With this new technique, we were able to find 101 new isomers. The structure of alkali clusters show a large number of pentagonal pyramids and tetrahedral subunits. Most important electronic properties have been discussed and compared with different calculations and experimental data.

A new methodology for the prediction of new molecules has been proposed and a detailed numerical study of several isomers of the Li_{10} cluster has been done. The analysis of the Electronic Localization Function and the analysis of energy diagrams revealed the existence of one cluster with an inner space capable to suit a heteroatom, as for instance, oxygen. The perfect candidate is the Li_{10}O cluster due to the experimental evidence of the $[\text{Li}_6\text{O}]^{4+}$ core, the same core present in the Li_{10}O . In order to check the thermodynamic stability of this cluster an analysis of its dissociation channels has been done. The IR and UV-Vis spectra have been calculated to help in the further identification of this new cluster.



Índice de contenido

1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Hipótesis.....	5
1.1.1 Objetivos generales.....	6
1.1.2 Objetivos específicos.....	6
2 GENERACIÓN DE ISÓMEROS EN CLUSTERS ATÓMICOS.....	7
2.1 Introducción.....	7
2.2 Metodología.....	11
2.3 Índice CASI.....	15
2.3.1 Elección de las cargas.....	20
2.4 Comparación con otras metodologías.....	20
2.5 Isómeros encontrados.....	23
2.5.1 Isómeros de litio.....	23
2.5.1.1 Estructura de los isómeros de litio.....	23
2.5.2 Isómeros de sodio.....	36
2.5.2.1 Estructura de los isómeros de sodio.....	36
2.5.3 Isómeros de potasio.....	44
2.5.3.1 Estructuras de los isómeros de potasio.....	44
3 PROPIEDADES.....	50
3.1 Energías de ionización.....	50
3.2 Energías de enlace.....	54
3.3 Segunda diferencia de energía.....	57
3.4 Polarizabilidad dipolar electrónica estática.....	59
3.5 Propiedades ópticas. Quiralidad.....	64
4 PREDICCIÓN DE NUEVOS CLUSTERS.....	66
4.1 Introducción.....	66
4.2 Metodología.....	68
4.3 Resultados y discusión.....	70
5 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....	89
BIBLIOGRAFÍA.....	91
LISTADO DE PUBLICACIONES.....	99



Índice de figuras

Figura 2.1. Diagrama de la metodología Big.Bang. Cualquier cambio menor en la geometría de partida puede resultar en varias geometrías estables.....	12
Figura 2.2. Isómeros C_1 y C_s de Na_{13}	13
Figura 2.3. Diagrama de flujo de generación de isómeros.....	14
Figura 2.4. Índice $CASI_S$ sobre isómeros del Li_{10}	19
Figura 2.5. Isómeros de $Li_5^{0,+}$, obtenidos mediante algoritmos genéticos y el Big Bang....	22
Figura 2.6. Isómeros de $Li_6^{0,+}$, obtenidos mediante algoritmos genéticos y el Big Bang....	22
Figura 2.7. Isómeros de $Li_7^{0,+}$, obtenidos mediante algoritmos genéticos y el Big Bang....	22
Figura 2.8. Geometrías optimizadas y estabilidades relativas de los clusters de litio calculados, Li_n , $3 \leq n \leq 20$	35
Figura 2.9. Geometrías optimizadas y estabilidades relativas de los clusters de sodio, Na_n , $3 \leq n \leq 13$	43
Figura 2.10. Geometrías optimizadas y estabilidades relativas de los clusters de potasio K_n , $3 \leq n \leq 10$	48
Figura 3.1. Energías de ionización teóricas y experimentales para los clusters estudiados. W es la función trabajo.....	53
Figura 3.2. Energías de enlace por átomo para los clusters estudiados.....	56
Figura 3.3. Segunda diferencia de energía para los clusters estudiados.....	58
Figura 3.4. Polarizabilidad por átomo para los clusters estudiados.....	63
Figura 3.5. Espectros de dicroísmo circular vibracional. (A) Enantiómeros del cluster K_{10} (C_1). (B) Enantiómeros del cluster Li_{14} (C_1).....	65
Figura 4.1. Isosuperficies ELF de los clusters de Li_{10}	74
Figura 4.2. Diagrama de energía de los clusters de Li_{10} (neutros y catiónicos). Las líneas discontinuas corresponden a los estados no ocupados (LUMO). Los valores entre paréntesis representan el incremento del gap como resultado de la remoción de un par electrónico.....	75
Figura 4.3. Geometrías optimizadas de los clusters Li_nO	82
Figura 4.4. Espectro IR del cluster $Li_{10}O$ (T_d).....	87
Figura 4.5. Espectro UV-Vis para el cluster $Li_{10}O$ (T_d).....	88



Índice de tablas

Tabla 2.1. Ecuaciones de algunos índices de semejanza.....	15
Tabla 2.2. Matriz comparativa CASI entre isómeros de Li_6	18
Tabla 2.3. Comparación de los grupos puntuales de simetría de los isómeros de litio (Li_n , $3 \leq n \leq 20$) obtenidos mediante la metodología Big Bang y otros métodos.....	30
Tabla 2.4. Comparación de los grupos puntuales de simetría de los isómeros de sodio (Na_n , $3 \leq n \leq 13$) obtenidos mediante la metodología Big Bang y otros métodos.....	40
Tabla 2.5. Comparación de los grupos puntuales de simetría de los isómeros de potasio (K_n , $3 \leq n \leq 10$) obtenidos mediante la metodología Big Bang y otros métodos.....	46
Tabla 4.1. Estructuras, energías relativas y distancias de enlace de los clusters Li_{10}	71
Tabla 4.2. Estructuras y distancias de enlace de los clusters $Li_{10}O$ y Li_6O	77
Tabla 4.3. Estructuras y energías relativas de los clusters de $Li_{10}O$	80
Tabla 4.4. Distancias de enlace para los clusters de Li_nO	83
Tabla 4.5. Canales de disociación del cluster $Li_{10}O$ (T_d).....	84
Tabla 4.6. Población de cargas naturales de los clusters Li_nO	85

1 INTRODUCCIÓN

El término "cluster" identifica agregados de varios tipos, que van desde átomos hasta un conjunto de estrellas. En el presente trabajo se utilizará la siguiente definición de clusters: *Agregados finitos de átomos o moléculas sin ligandos que los estabilicen, que pueden contener desde unos pocos, al menos tres, hasta miles de átomos o moléculas.* Los clusters poseen cualidades especiales, ya que constituyen un puente entre los átomos y moléculas aislados y la materia en el sentido macroscópico. Poseen propiedades intermedias entre la especie aislada, ya sea átomo o molécula, y el material en estado sólido.^{1,2} El ejemplo de cluster más conocido es el fullereno,³ un cluster de 60 átomos de carbono con forma de balón de *football*.

La presencia de clusters en la vida cotidiana es más común de lo que pudiera parecer, por ejemplo, se han encontrado clusters de metales de acuñación (oro, plata y cobre) en los vitrales antiguos. En la atmósfera existen clusters⁴ de agua y se han encontrado evidencias de fullerenos en el hollín.

El estudio de tales especies, tanto experimental como teórico, se ha ido incrementando en las últimas décadas, debido a sus peculiares propiedades físicas y químicas. Desde el punto de vista físico constituyen el puente entre los campos de la física atómica y la del estado sólido, y desde el punto de vista químico por la gran relevancia de sus aplicaciones en los campos de la catálisis, la nanotecnología, la electrónica, las celdas solares; etc.

La diferencia más evidente entre los clusters y los sólidos es la proporción entre superficie/volumen. Para los sistemas macroscópicos esta relación carece de importancia, pero en el caso de los clusters la gran mayoría de los átomos que lo conforman están en la superficie.⁴ A medida que el cluster crece, el número de átomos en la superficie escala aproximadamente en $4N^{-1/3}$, siendo N el número total de átomos, y es ésta una de las características responsables de las aplicaciones mencionadas anteriormente.

Los clusters se pueden clasificar, teniendo en cuenta el número de elementos que los conforman, en las siguientes categorías:¹

1. Microclusters: Poseen entre 3 y 13 átomos, siendo aplicables los conceptos y métodos de la física molecular.
2. Clusters pequeños: El número de átomos varía entre 14 y 100 átomos. Existen numerosos isómeros geométricos para un cluster de un tamaño dado, poseyendo energías muy parecidas. Comienzan a perder aplicabilidad los conceptos moleculares.
3. Clusters grandes: Tienen entre 101 y 1000 átomos. Se observa una transición gradual hacia las propiedades del estado sólido.
4. Partículas pequeñas o nanocristales: Conformados por más de 1000 átomos. Muestran algunas propiedades del estado sólido.

De acuerdo a la naturaleza del enlace^{1,4} se clasifican en:

1. Clusters metálicos: Formados por elementos metálicos, incluyen metales del bloque *s*, con enlace metálico deslocalizado no direccional, que involucra principalmente a los orbitales *s* de valencia; metales *sp*, donde el enlace involucra a los orbitales *s* y *p* y muestran un grado de carácter covalente; y metales de transición, en los cuales el grado de covalencia es mayor, así como también la direccionalidad en el enlace, en los que se ven involucrados los orbitales *d*. Ejemplos: (Metal alcalino)_N, Al_N, Cu_N, Pt_N
2. Clusters covalentes (semiconductores): Formados por elementos que son semiconductores en estado sólido. Poseen enlaces dirigidos por hibridaciones *sp*, fuertes y direccionales. Ejemplos: C_N, Si_N, Ge_N.
3. Clusters iónicos: Compuestos por elementos con grandes diferencias de electronegatividades. Tienen enlaces debidos a la fuerza coulómbica entre los iones. Ejemplos: [Na_xCl_y]^{(x-y)+}, [Mg_xO_y]^{2(x-y)+}.
4. Clusters de gases nobles: Como su nombre lo indica, están formados por gases nobles. El enlace presente en estos clusters es debido a fuerzas débiles de dispersión, en general del tipo de van der Waals. Ejemplo: (Gases nobles)_N.
5. Clusters moleculares: Los tipos de enlaces presentes en estos clusters incluyen interacciones dipolo-dipolo, fuerzas de van der Waals, interacciones multipolares de orden superior y enlaces por puentes de hidrógeno. Ejemplos: (I₂)_N, (S₆)_N, (H₂O)_N, (CO₂)_N, (H₂)_N, (Moléculas orgánicas)_N, (HF)_N.
6. Moléculas clusters: En esta clasificación entran los compuestos de coordinación y algunos inorgánicos de características especiales. Ejemplos: Os₆(CO)₁₈, Re₂(CO)₁₀, P₄, [B₁₂H₁₂]²⁻, [Mo₂Cl₈]⁴⁻.

La dificultad principal que se presenta en el estudio de los clusters es lo difícil que es aislarlos, por lo que el estudio de sus propiedades mediante técnicas experimentales tradicionales no es una tarea fácil. Para producir un cluster se atomiza

el cristal o sólido compuesto por los átomos del cual se desea obtener el cluster, aplicando temperaturas cercanas a la de ebullición del material.⁵⁻⁷ La fuente de calor puede ser un horno, un rayo láser o chispas eléctricas. A continuación se hace pasar un flujo de gas inerte a alta presión, esto provoca que los átomos se condensen y formen los clusters. La presencia de más de un isómero es algo usual, especialmente cuando la energía de isomerización es muy pequeña,⁸ lo que genera problemas en la búsqueda de las estructuras más estables, siendo más problemático a medida que aumenta el número de átomos en el cluster, al incrementarse exponencialmente el número de isómeros con el número de átomos.^{9,10}

En el estudio teórico de clusters es muy importante la relación existente entre la estructura geométrica y las propiedades electrónicas, por lo que determinar correctamente la geometría de un cluster favorece el entendimiento de las propiedades eléctricas, químicas y magnéticas.¹¹ En esta tesis se pretende comprender esta relación mediante la búsqueda de los isómeros más estables y el estudio de las propiedades fundamentales de éstos, por lo que se propone una metodología para encontrar esos isómeros. También se plantea una interesante interrogante: ¿puede la Química Teórica predecir y proponer nuevas moléculas?. ¿Es confiable ese procedimiento?.¹² Es por eso que se ha planteado la siguiente hipótesis de trabajo.

1.1 Hipótesis

La hipótesis hecha en la presente tesis establece dos puntos fundamentales:

1. Es posible describir el patrón de formación de los clusters de metales alcalinos, planteando el problema como una reacción química, y describiendo el proceso de crecimiento como etapas sucesivas de agregación. Esta hipótesis es viable ya que estos agregados podrían crecer formando poliedros, en los que existan enlaces multicéntricos que compartan electrones, en una forma no convencional, deslocalizados en toda la región.
2. Se pueden utilizar herramientas químicas y topológicas para la predicción de nuevos clusters. Esto puede lograrse mediante un análisis exhaustivo de los orbitales moleculares y de las regiones donde sea más probable que ocurran interacciones electrónicas.

1.1.1 Objetivos generales

- Uso de diferentes herramientas teóricas y computacionales para la búsqueda de clusters de metales alcalinos.
- Estudiar las propiedades estructurales y electrónicas de microclusters y clusters pequeños de metales alcalinos.
- Proponer una metodología que permita predecir nuevos clusters.

1.1.2 Objetivos específicos

- Estudiar la factibilidad del uso de métodos semiempíricos y DFT en el estudio de clusters de metales alcalinos.
- Aplicar algoritmos estocásticos para la generación de los posibles isómeros.
- Búsqueda de los isómeros más estables.
- Estudiar las propiedades fundamentales de los isómeros de los clusters encontrados.
- Utilizar herramientas químicas y topológicas para proponer nuevos clusters.
- Interpretar la química subyacente en estos clusters propuestos.

2 GENERACIÓN DE ISÓMEROS EN CLUSTERS ATÓMICOS

2.1 Introducción

Un estudio detallado de la estructura electrónica de los clusters atómicos requiere del trabajo concertado entre las partes experimental y teórica. Desde la parte experimental es casi imposible determinar la disposición geométrica de los átomos para los isómeros más estables.¹³ Por lo tanto, es necesario un modelamiento teórico de un cluster con cierto número de átomos constituyentes para encontrar la estructura más estable.¹¹ Después de obtenidas las geometrías, solamente una comparación cuidadosa de las propiedades calculadas con los datos experimentales permite identificar la estructura electrónica de los isómeros más estables para un número determinado de átomos. Por ello, la tarea más importante dentro de un estudio teórico es la determinación de las geometrías.

Es conocido que los clusters atómicos poseen un tipo de enlace que es más complejo que los que se encuentran en las moléculas o sólidos tradicionales. Por lo que no se puede esperar que las reglas químicas comúnmente usadas para determinar, al menos cualitativamente, la geometría de un sistema sean útiles en los clusters atómicos. Consecuentemente, la intuición química no ayuda en la suposición de la posible geometría, y usualmente no existe un buen punto de partida para

encontrar la geometría óptima siguiendo las líneas de gradiente de la energía. Además, un cluster con una docena de átomos puede tener muchos isómeros cercanos en energía y es difícil evaluar cuál es el más estable.

Para la búsqueda de isómeros se pueden emplear dos aproximaciones: la determinista y la estocástica. La determinista realiza una búsqueda sistemática del espacio de variables, mientras que la estocástica lo hace aleatoriamente, siendo ésta su principal ventaja, ya que permitiría una búsqueda más completa de este espacio en menor tiempo, al contrario de las técnicas deterministas que son computacionalmente más costosas.

La búsqueda de isómeros en la superficie de energía potencial es un problema matemático no resuelto, ya que se trata de minimizar una función de muchas variables, de la cual no se tiene su solución exacta. Los métodos tradicionales fallan en que no pueden, por su naturaleza, explorar completamente todo ese espacio.

Algunos de los métodos utilizados para encontrar isómeros son los siguientes:

1. Minimizaciones tradicionales, basadas en la intuición química y ensayo y error para la propuesta de estructuras. La principal desventaja de este método es que se hace muy difícil construir estructuras con un número grande de constituyentes.
2. Simulated Annealing, SA (Templado simulado): Debe su nombre al proceso metalúrgico de templado. Es un algoritmo meta-heurístico para problemas de optimización global. Básicamente consiste en calentar y luego enfriar de manera controlada un material; este calentamiento hace que los átomos salgan

de su geometría inicial y se muevan aleatoriamente, luego, el enfriamiento controlado hace posible que adopten geometrías más estables que la inicial.

3. Algoritmos genéticos, AG: Constituye una técnica de búsqueda basada en la evolución natural, en los que se utilizan operadores que son análogos a los procesos evolutivos de cruzamiento genético, mutación y selección natural para explorar espacios de parámetros multidimensionales. Un algoritmo genético puede ser aplicado a cualquier problema en el que las variables a optimizar (genes) puedan codificarse para formar una cadena (cromosoma), que representa una solución de prueba del problema. Los operadores intercambian información entre las cadenas para obtener nuevas y mejores soluciones.
4. Particle Swarm Optimization, PSO (Optimización de enjambre de partículas): Se basa en la conducta social observada de enjambres de insectos o bandadas de pájaros, en la que cada posible solución (llamada partícula) hace un seguimiento de sus coordenadas en el espacio del problema, que están asociadas con la mejor solución que ha encontrado y de la mejor solución encontrada por la población, fluyendo así en el espacio de búsqueda siguiendo las partículas óptimas.
5. Big Bang: La esencia de este tipo de técnica radica en la creación de configuraciones aleatorias de n átomos en un espacio altamente comprimido, en el orden del volumen molar y luego dejar que estas estructuras supercomprimidas se expandan en un proceso de "explosión" (de ahí el nombre), relajándose a los mínimos locales de la superficie de energía.

Las tres últimas técnicas mencionadas parten de una configuración inicial aleatoria, siendo la principal diferencia entre ellos que los algoritmos genéticos parten de una población inicial pequeña y utilizan operadores evolutivos de cruzamiento, mutación, etc., para asegurar la diversidad de la muestra. El PSO y el Big Bang no requieren este paso. La principal ventaja del Big Bang es que, al no utilizar operadores de ningún tipo las soluciones óptimas aparecen más rápidamente, además de su simplicidad en comparación con los otros métodos.

Es importante mencionar que estas técnicas son mucho más generales y la implementación para encontrar a los isómeros más estables de un cluster dado pueden variar arbitrariamente, haciendo difícil la comparación entre diferentes implementaciones de la misma metodología. Otro punto importante es reconocer que, debido a su carácter estocástico, no hay una completa seguridad de encontrar el mínimo global, y es necesario ejecutar el algoritmo muchas veces para asegurar que se tiene una solución general estable. A pesar de esto, estas técnicas han tenido mucho éxito en la búsqueda de los isómeros más importantes de muchas familias de clusters.^{14,15}

2.2 Metodología

En el presente trabajo, la técnica utilizada para la generación de isómeros está basada en el algoritmo de Big Bang, propuesto por Leary¹⁶ para clusters del tipo Lennard-Jones y aplicada por Jackson et al.¹⁷ para clusters de Si_n ($20 \leq n \leq 27$). Esta técnica consta de los siguientes pasos: en primer lugar se genera un gran número de configuraciones aleatorias, escogidas luego de un procedimiento de ensayo y error como $1000n$, siendo n el número de átomos en el cluster. Se probó con $100n$, $500n$ y resultaron ser insuficientes, con $5000n$ y $10000n$ los resultados son similares a los obtenidos con $1000n$.

El 90% de estas estructuras corresponde a estructuras tridimensionales y el 10% a estructuras planas, proceso mediante el cual se asegura diversidad en la muestra, ya que la probabilidad de generar al azar una estructura plana o lineal es muy baja. Las geometrías cartesianas de estas configuraciones son escogidas aleatoriamente en el rango $[-d, d]$, donde el parámetro d se escoge para asegurar que el volumen del cluster escale correctamente con el número de átomos constituyentes. Los valores del límite geométrico d están dados por las siguientes ecuaciones:

$$d = \frac{V_c}{2} \quad (2.1)$$

donde $V_c = \sqrt[3]{V_i}$ y $V_i = n \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right)$

donde n es el número de átomos en el cluster y R es el radio covalente del átomo (Å).

Las geometrías iniciales son relajadas siguiendo las fuerzas nucleares. Debido a que el número de estructuras es tan grande, en este segundo paso se debe utilizar

un método semiempírico que esté parametrizado para metales alcalinos, como por ejemplo, el MSINDO.¹⁸⁻²⁰ La principal ventaja del algoritmo Big Bang radica en su esencia, ya que al estar tan comprimidas las geometrías iniciales, cualquier cambio, por mínimo que sea, causa que las geometrías resultantes sean muy diferentes, de forma tal que, realizando suficientes de estos cambios se puede cubrir todo el espacio en la hipersuperficie de energía potencial (Ver Figura 2.1).

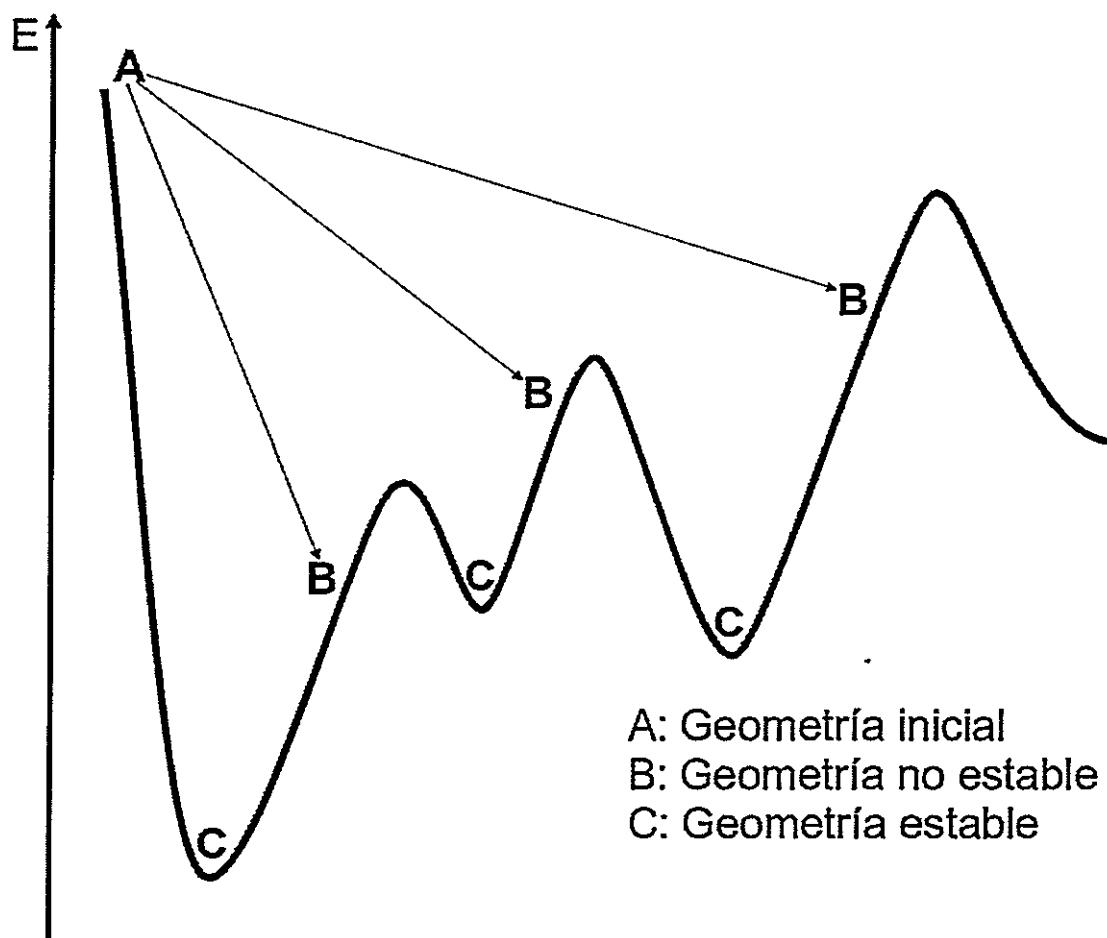


Figura 2.1. Diagrama de la metodología Big Bang. Cualquier cambio menor en la geometría de partida puede resultar en varias geometrías estables.

De las geometrías resultantes se procede a la selección de los isómeros utilizando un histograma de energía para agrupar a todos los clusters cuyo $\Delta E < 0.17$ eV (4 kcal/mol, 0.0064 hartree). Se escoge al cluster más representativo por

compartimiento (es decir, al cluster que está en el centro de cada uno). Esto da como resultado una primera población intermedia.

Existen casos en los que el criterio de separación por energía no es suficiente, como por ejemplo el caso de los isómeros C_1 y C_s de Na_{13} (Ver Figura 2.2), cuya diferencia de energía es de sólo 1.609×10^{-5} hartree.

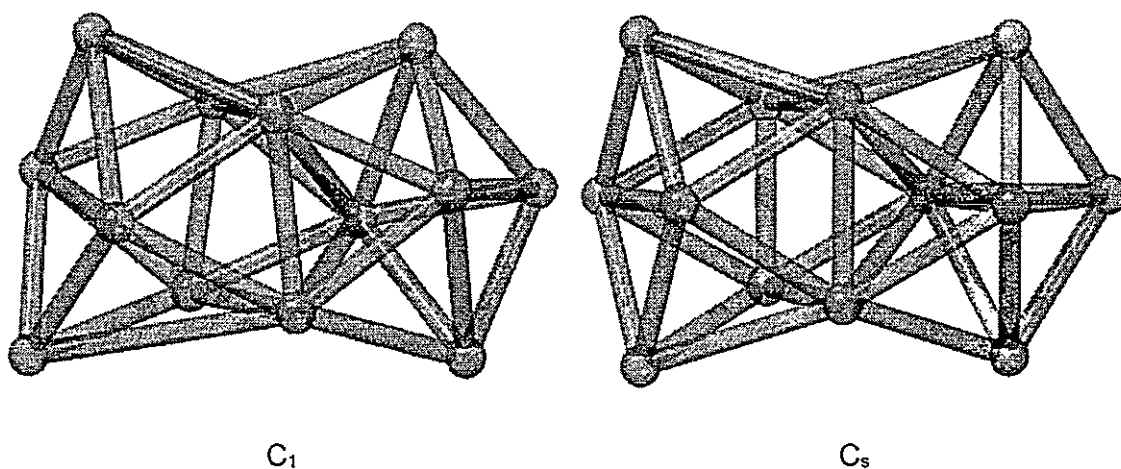


Figura 2.2. Isómeros C_1 y C_s de Na_{13}

En este caso, se hace necesario una verificación de semejanza, donde se utiliza el índice de semejanza CASI (Charge on Atom Similarity Index), propuesto en el marco de este trabajo. En el caso expuesto anteriormente, el índice de semejanza CASI = 0.51. Esta verificación de semejanza da lugar a una segunda población intermedia, donde se ha reducido considerablemente la cantidad de isómeros obtenidos.

El último paso corresponde a la minimización de energía mediante el uso del programa Gaussian03,²¹ en el marco de la DFT. Este proceso consta de dos partes: una optimización completa utilizando el funcional híbrido B3LYP²²⁻²⁵ y un conjunto de base 6-31G*, y luego, otra optimización completa con el mismo funcional y un conjunto

de base 6-311+G*. En ambos casos se realizan cálculos de frecuencia para descartar estructuras no estables. Luego de este paso se obtiene la población final. El proceso se puede visualizar en el siguiente diagrama de flujo:

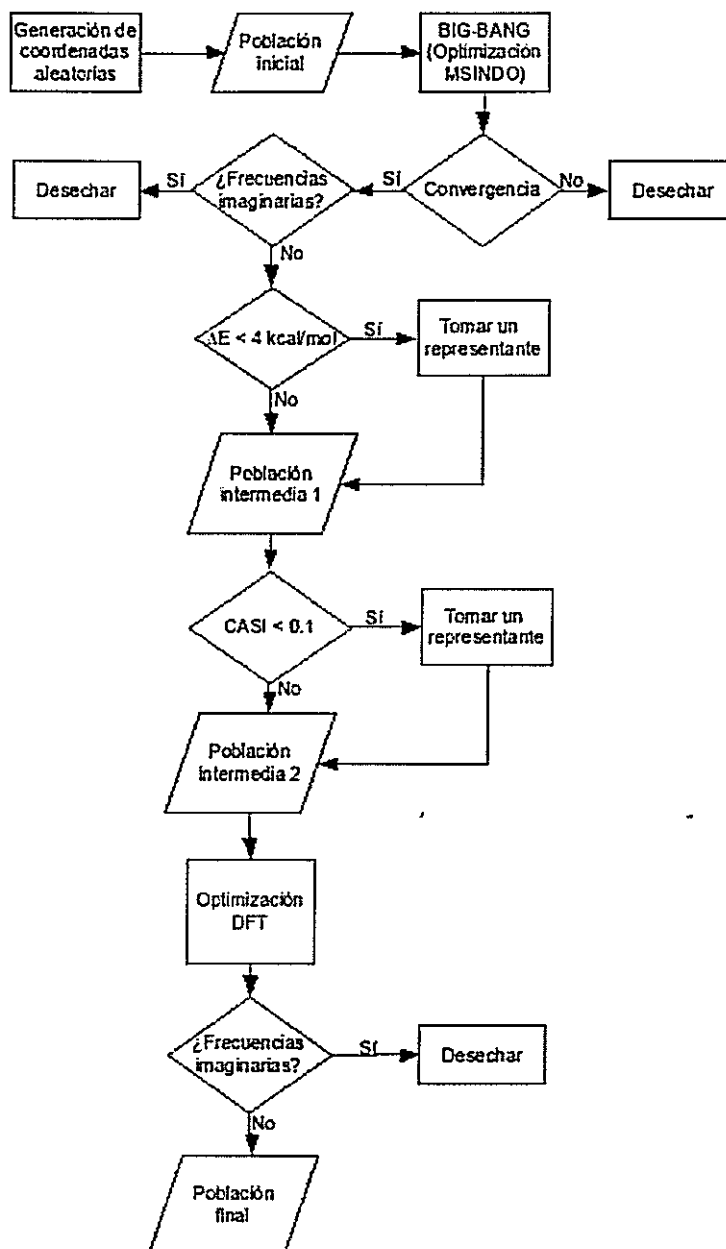


Figura 2.3. Diagrama de flujo de generación de isómeros.

2.3 Índice CASI

Existen varios índices²⁶⁻²⁹ de semejanza, cuya principal tarea, como su nombre lo indica, es la búsqueda de similitudes entre pares de moléculas, en la Tabla 2.1 se pueden observar algunos de estos índices.

Tabla 2.1. Ecuaciones de algunos índices de semejanza.

Índice	Fórmula	Rango
Índice de Carbó	$S_{AB} = \frac{\sum_{i=1}^N X_{iA} X_{iB}}{\left[\sum_{i=1}^N (X_{iA})^2 + \sum_{i=1}^N (X_{iB})^2 \right]^{1/2}}$	-1 a 1
Coefficiente Tanimoto / Jaccard	$S_{AB} = \frac{\sum_{i=1}^N X_{iA} X_{iB}}{\sum_{i=1}^N (X_{iA})^2 + \sum_{i=1}^N (X_{iB})^2 - \sum_{i=1}^N X_{iA} X_{iB}}$	-0.333 a 1
Coefficiente Dice / Czekanowski / Sørensen	$S_{AB} = \frac{2 \sum_{i=1}^N X_{iA} X_{iB}}{\sum_{i=1}^N (X_{iA})^2 + \sum_{i=1}^N (X_{iB})^2}$	-1 a 1
Distancia cuadrática media para proteínas	$RMS_{proteína}(A, B) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d(a_i, b_i)^2}$	∞ a 0
Distancia cuadrática media entre pares de átomos ^a	$RMS(A, B) = \sqrt{\frac{1}{\left(\frac{n^2-n}{2}\right)} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n (d(a_i, a_j) - d(b_i, b_j))^2}$	∞ a 0
Distancia Euclidiana	$D_{AB} = \left[\sum_{i=1}^N (X_{iA} - X_{iB})^2 \right]^{1/2}$	∞ a 0
Distancia Hamming	$D_{AB} = \sum_{i=1}^N X_{iA} - X_{iB} $	∞ a 0

(a) Referencia 30. Algunas partes de la tabla están basadas en los trabajos de P. Willet et al²⁹ y A. R. Leach.³¹

donde:

- i, j son los atributos,
- A, B , moléculas,
- N , número total de atributos de una molécula,
- n , número de átomos,
- x_{iA} , valor del i -ésimo atributo en la molécula A ,
- x_{iB} , valor del i -ésimo atributo en la molécula B ,
- a_i, a_j , i -ésimo y j -ésimo átomos en la molécula A ,
- b_i, b_j , i -ésimo y j -ésimo átomos en la molécula B ,
- $d(a_i, a_j), d(b_i, b_j)$, distancia Euclidiana entre los i -ésimo y j -ésimo átomos,
- (a_i, b_i) , a_i : átomo de carbono primario en el i -ésimo aminoácido en la proteína A ;
 b_i , átomo de carbono primario en el i -ésimo aminoácido en la proteína B ,
- RMS, distancia cuadrática media (Root Mean Square),
- $S_{A,B}$ semejanza entre las moléculas A y B ,
- $D_{A,B}$ Distancia entre las moléculas A y B .

La principal diferencia entre los términos "semejanza" y "distancia" es que la semejanza posee su máximo valor para objetos iguales, y la distancia mide las diferencias entre pares de objetos, teniendo un valor cero para objetos que sean idénticos. Vale notar que en los índices/coeficientes los valores son finitos y básicamente están normalizados por las expresiones en los denominadores de sus ecuaciones, mientras que en las distancias los valores no tienen cota superior.

El índice propuesto en este trabajo se utiliza para comprobar que dos clusters no sean el mismo isómero, a pesar de tener un ΔE menor que el definido anteriormente. Su definición viene dada por la ecuación 2.2:

$$CASI = \int |\rho_A(\vec{r}) - \rho_B(\vec{r})| d\vec{r} \quad (2.2)$$

















Ahora bien, dada la dificultad para realizar ese tipo de integración numérica, es preferible trabajar con las cargas, transformándose el índice según la siguiente ecuación:

$$CASI = \sum_i |q_i^A - q_i^B| \quad (2.3)$$

donde q_i^A es la carga del i -ésimo átomo del cluster A y q_i^B es la carga del i -ésimo átomo del cluster B . Este índice tiene similitud con el de distancia de Hamming y su valor siempre es un entero positivo. El valor tomado como umbral, mediante ensayo y error, fue de un valor cercano a cero, no siendo un cero absoluto porque las cargas calculadas no siempre tenían el mismo valor, pero sí valores cercanos, de esta manera si $CASI < 0.1$, entonces se trata del mismo isómero.

En la Tabla 2.2 se presenta una comparación entre los índices de los diferentes isómeros de Li_6 , todos los isómeros son resultado de diferentes cálculos y, como se puede observar, en los casos que las estructuras son similares el índice siempre da un valor menor de 0.1 (señalados en la tabla en negritas, cursivas).

Tabla 2.2. Matriz comparativa CASI entre isómeros de Li_6 .

								
	<i>0.0000</i>	0.1510	0.1542	<i>0.0024</i>	<i>0.0020</i>	<i>0.0021</i>	0.1540	0.1520
		<i>0.0000</i>	0.2250	0.1418	0.1494	0.1505	0.2248	0.2224
			<i>0.0000</i>	0.1520	0.1540	0.1555	<i>0.0002</i>	<i>0.0038</i>
				<i>0.0000</i>	<i>0.0024</i>	<i>0.0036</i>	0.1518	0.1498
					<i>0.0000</i>	<i>0.0025</i>	0.1538	0.1518
						<i>0.0000</i>	0.1553	0.1533
							<i>0.0000</i>	<i>0.0036</i>
								<i>0.0000</i>

Durante el desarrollo de este índice, notamos que éste también podría servir para saber cuán simétrica es una molécula. Entonces es posible realizar una modificación en una de las variables de la ecuación 2.3 y definir el índice para comparar simetría ($CASI_s$) según:

$$CASI_s = \sum_i |q_i| \quad (2.4)$$

Como ejemplo de esto se puede tomar el caso del Li_{10} , cuyas estructuras, en orden decreciente de simetría, se presentan en la Figura 2.4. Como puede observarse, a medida que disminuye la simetría de la molécula aumenta el valor del índice.

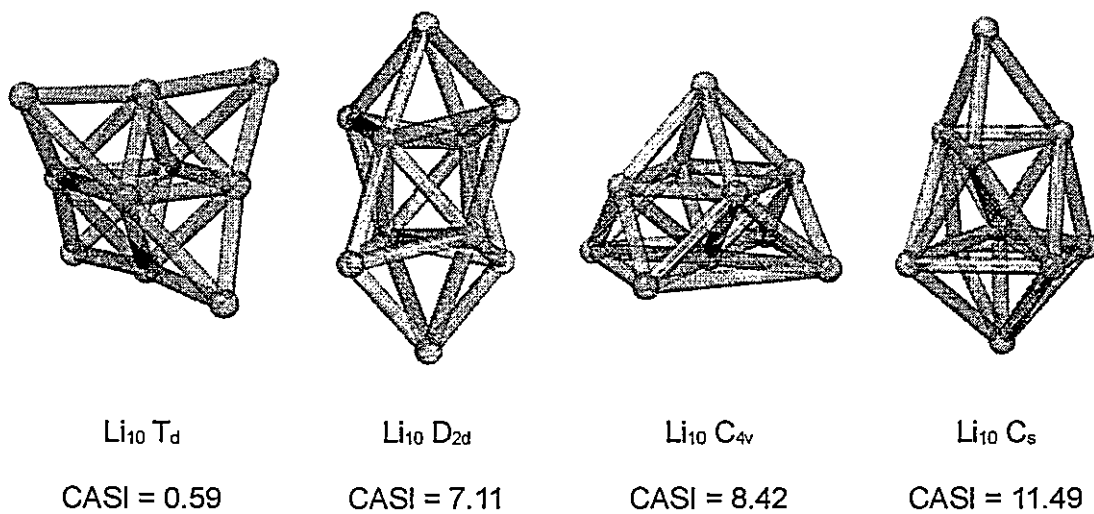


Figura 2.4. Índice CASI_S sobre isómeros del Li_{10} .

2.3.1 Elección de las cargas

La elección de las cargas a utilizar en el cálculo del índice CASI debe ser cuidadosa, porque dependiendo del tipo de cargas utilizadas, los resultados varían notablemente. Este hecho está dado por la definición de las cargas, por ejemplo, el análisis de población de Mulliken, utilizado en este trabajo es muy dependiente del conjunto de base escogido y falla con funciones difusas, siendo sus resultados poco confiables, por lo que se sugiere el uso de cargas derivadas de otro tipo de análisis de población, a saber, utilizar cargas naturales o de Bader.

2.4 Comparación con otras metodologías

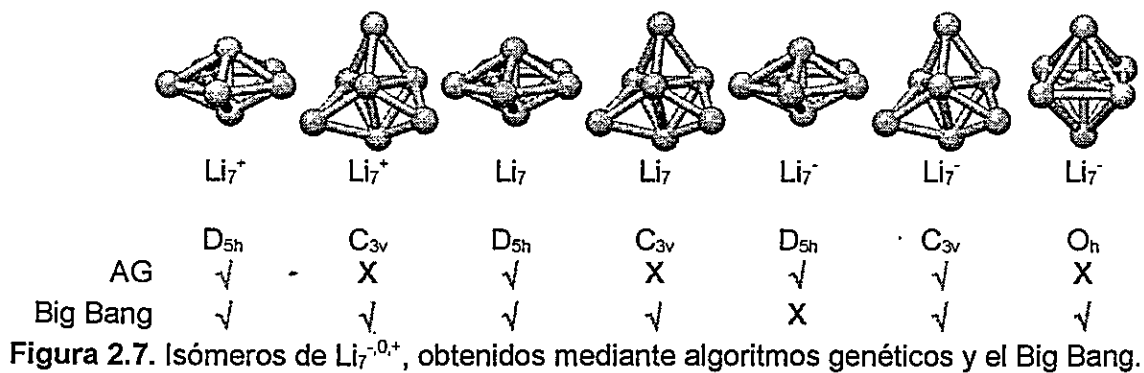
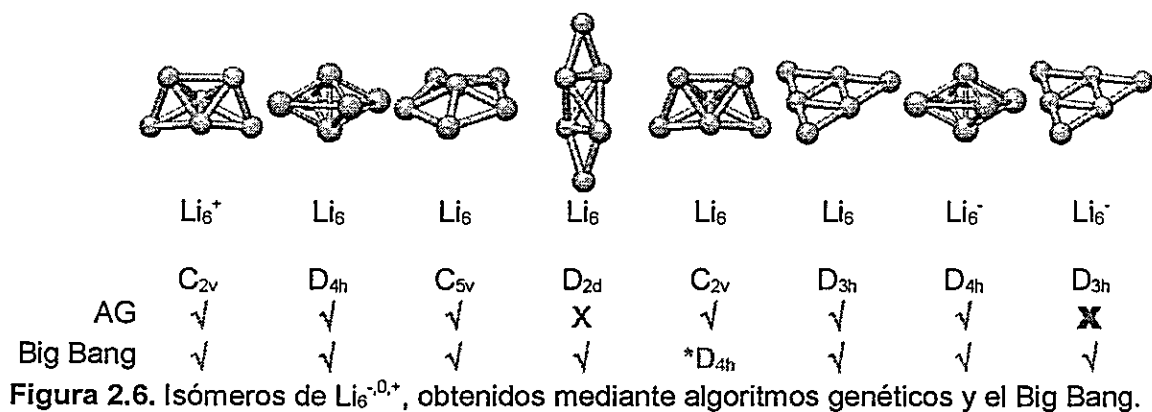
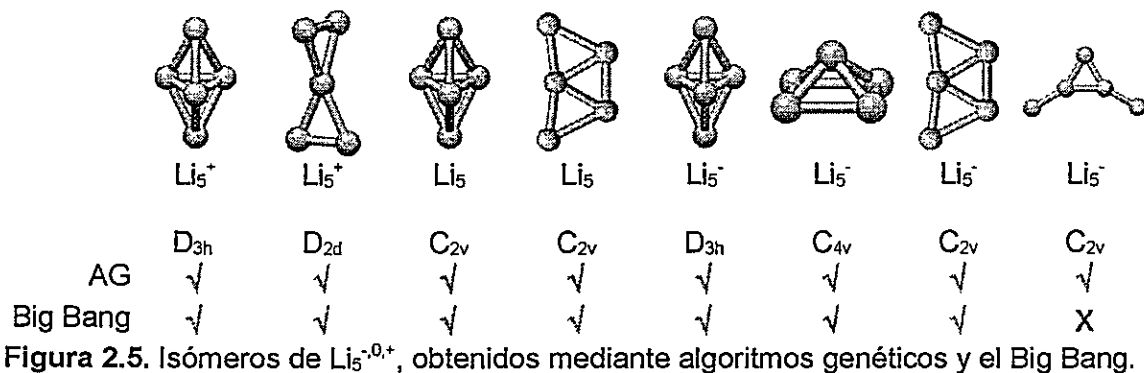
Con el objetivo de comprobar cuán eficiente es el método propuesto en el presente trabajo con relación a los algoritmos genéticos se procedió a comparar los resultados obtenidos con los de una generación de isómeros de $\text{Li}_5^{-0,+}$, $\text{Li}_6^{-0,+}$, $\text{Li}_7^{-0,+}$, mediante algoritmos genéticos, propuesto por Alexandrova y Boldyrev.³² Para el caso de los isómeros de Li_5 (Figura 2.5), se encontró que los resultados son similares para los casos del catión, donde las estructuras se corresponden, así como el orden de estabilidad. La diferencia entre los valores de estabilidad relativa reportados y los calculados en este trabajo se debe a que se utilizaron diferentes métodos y bases para los cálculos, CCSD(T)/6-311+G**/B3LYP/3-21G para los reportados y B3LYP/6-31G* para los calculados. Para el cluster neutro se tienen resultados similares, tanto en las estructuras como en los órdenes de estabilidad. En el caso del anión, los clusters son similares excepto en una estructura plana reportada, de simetría C_{2v} , que en nuestros cálculos no fue posible converger.

Para los isómeros de Li_6 (Figura 2.6) nuestros resultados coinciden en el caso del catión, donde se encontró solamente un isómero, de simetría C_{2v} . Para el cluster neutro se reportan cuatro isómeros, los dos primeros, de simetrías D_{4h} y C_{5v} coinciden con los encontrados en este trabajo. El tercer isómero reportado tiene simetría C_{2v} y es un triplete. Este cluster no fue encontrado por nosotros por dos razones: la primera, debido a que solamente buscamos estados singuletes y la segunda tiene que ver con el hecho de que este isómero en particular, cuando se optimiza sin restricciones de simetría, pasa a adoptar una geometría D_{4h} . El cuarto isómero reportado, de simetría D_{3h} , coincide con el encontrado por nosotros. Utilizando la técnica del Big Bang se encontró un isómero adicional que posee una simetría D_{2d} . Este cluster no fue reportado en el trabajo comparativo. Para el anión la estructura reportada, de simetría D_{4h} , coincide con la encontrada empleando nuestra metodología, que adicionalmente encontró otro isómero con simetría D_{3h} .

Los isómeros de Li_7 se presentan en la Figura 2.7. Para el cluster catiónico el isómero más estable encontrado coincide con el reportado y posee una simetría D_{5h} . En este trabajo se obtuvo un nuevo isómero para este cluster, de simetría C_{3v} . En el caso del cluster neutro, solamente se reporta un isómero, de simetría D_{5h} , mientras que en nuestro trabajo, aparte del isómero reportado, encontramos un isómero adicional, de simetría C_{3v} . Para el cluster aniónico, se reportan dos isómeros, de simetría D_{5h} y C_{3v} . En este trabajo encontramos dos isómeros diferentes, de simetría C_{3v} (distinto al C_{3v} reportado) y O_h . El isómero D_{5h} , a pesar de comprobar su existencia, no fue encontrado por nuestra técnica.

Se puede concluir que la metodología Big Bang es una técnica eficiente para la generación de isómeros, ya que al compararla con técnicas sofisticadas como la

empleada por Alexandrova y Boldyrev³² se encontraron varios isómeros adicionales a los reportados en ese trabajo.



2.5 Isómeros encontrados

2.5.1 Isómeros de litio

En la Tabla 2.3 se presenta una comparación de los grupos puntuales de simetría de los isómeros de litio encontrados en este trabajo y los reportados por Jones et al.³³ y Gardet et al.³⁴, y en la Figura 2.8 las geometrías correspondientes. De manera general, el número de isómeros reportados en el marco de este trabajo es mayor que el de los trabajos anteriores, mostrando la eficiencia del método empleado. El estudio de Jones et al.³³ se limita a $3 \leq n \leq 10$ y el de Gardet et al.³⁴, aunque llega hasta $n = 20$, no reporta los clusters comprendidos entre $n = 14$ y $n = 17$.

2.5.1.1 Estructura de los isómeros de litio

Li_3 - Li_5 - Los isómeros comprendidos entre Li_3 y Li_5 son coincidentes en los tres trabajos, un triángulo isósceles, con simetría C_{2v} en el caso del Li_3 como el isómero más estable, y, coincidiendo con Jones et al.³³, otro isómero lineal, de simetría $D_{\infty h}$. En el caso del Li_4 , un rombo con simetría D_{2h} , proveniente de la adición de un átomo de Li al cluster Li_3 . En ambos casos las simetrías ideales (D_{3h} para el Li_3 y T_d para el Li_4) son inestables debido a efectos de distorsión Jahn-Teller. El Li_5 tiene dos isómeros, uno de ellos plano, resultado de la adición del átomo de Li a una de las aristas del rombo y el otro en forma de bipirámide con base triangular, exhibiendo una simetría C_{2v} , resultado de la adición perpendicular a la arista común de las caras del Li_4 , con una ligera deformación de éstas. A partir de $n = 5$ se observa una transición de las estructuras planas a las tridimensionales.

Li_6 – A partir de este número de átomos se comienzan a encontrar diferencias entre los clusters reportados, Gardet et al.³⁴ reportan un isómero C_{2v} , que en nuestros cálculos pasa a adoptar una geometría D_{4h} cuando se optimiza sin restricciones de simetría. A este cluster se podría llegar por dos vías: una comprende la adición de un átomo de Li a la bipirámide triangular del Li_5 con el consiguiente reordenamiento geométrico, y la otra vía implica la adición de dos átomos de Li por el plano perpendicular de las caras del Li_4 (D_{4h}). El isómero siguiente, C_{5v} se puede obtener de la adición de un átomo de Li a la arista formada por 3 átomos, en ángulo de 173.71° al cluster Li_5 plano, mientras que el tercer isómero, D_{3h} , es accesible mediante la adición del Li a la arista opuesta a la mencionada anteriormente. El último de los isómeros para $n = 6$ posee simetría D_{2d} y no está reportado en ninguno de los trabajos anteriores.

Li_7 – El isómero D_{5h} coincide en los tres trabajos, y podría provenir de la adición de un átomo al cluster Li_6 (C_{5v}), dando como resultado una bipirámide con base pentagonal. Este es el cluster más pequeño que posee este tipo de subunidad. El siguiente isómero, C_{3v} , coincide con el reportado por Jones et al.³³ El isómero Li_7 (C_s), es de geometría plana, y no ha sido reportado a la fecha, y podría ser el resultado de la adición de un Li a cualquiera de las aristas externas del Li_6 (D_{3h}).

Li_8 – Para el Li_8 se reportan tres isómeros, el más estable corresponde a una simetría T_d , y coincide en los tres trabajos, aunque en el caso de Jones et al.³³ no es el cluster más estable. Este cluster podría ser el resultado de la reacción de dos clusters de Li_4 (D_{4h}), uno de ellos con una rotación de 90° con respecto al otro. El isómero siguiente, C_{3v} , provendría del Li_7 (C_{3v}), y no ha sido reportado anteriormente. El último de los isómeros encontrado, C_s , tampoco ha sido reportado anteriormente y provendría del Li_7 (D_{5h}), su forma es la de una bipirámide pentagonal con un átomo formando un

tetraedro junto a uno de los triángulos formados por dos de los átomos de los vértices del plano horizontal y un átomo del eje axial. Nuestros cálculos sobre el isómero Li_8 (D_{5h}), reportado por Jones et al.³³, dan como resultado dos frecuencias imaginarias, de $26.65i \text{ cm}^{-1}$ y $22.20i \text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

Li_9 – Los isómeros más estables para $n = 9$ coinciden con los reportados, siendo el más estable el Li_9 (C_{4v}). El segundo isómero en estabilidad es el Li_9 (C_{2v}), proveniente posiblemente de la adición de un átomo de Li al Li_8 (C_s), o dos átomos de Li al Li_7 (D_{5h}), y su geometría está compuesta por una subunidad bipiramidal pentagonal y dos átomos de Li situados en ambos extremos del plano conformado por los cinco átomos de Li de la bipirámide. El tercer y último isómero encontrado para este caso, el Li_9 (C_s), está formado por tres subunidades tetraédricas, dos de ellas compartiendo un enlace común.

Li_{10} – El Li_{10} posee cuatro isómeros, siendo el más estable el Li_{10} (D_{2d}), formado por dos subunidades bipiramidales pentagonales que comparten dos enlaces y podría ser el resultado de la adición de un Li al isómero Li_9 (C_{2v}) o de la adición de dos átomos en los extremos del Li_8 (T_d). El isómero Li_{10} (C_s), es el resultado de la inclusión de un Li en el enlace compartido por dos de las tres subunidades tetraédricas del Li_9 (C_s). El tercer isómero de la serie, Li_{10} (C_{4v}), podría obtenerse por dos vías, una que implica la adición de un átomo de Li a una de las caras formadas por el plano cluster por cuatro átomos del Li_9 (C_{4v}), con un posterior reordenamiento geométrico del átomo interior para situarse en el plano formado por los otros cuatro átomos de Li, y la otra vía implica la adición de cuatro átomos de Li a uno de los átomos situados en el eje axial del Li_6 (D_{4h}), para formar un plano de cinco átomos. El último isómero encontrado para el Li_{10} es el T_d , un tetraedro, formado a su vez por cuatro subunidades tetraédricas que

comparten enlaces. Todos los isómeros encontrados en este caso son nuevos isómeros con respecto a los trabajos que se comparan, pero el isómero D_{2d} es reportado por Fournier et al.³⁵ y el isómero C_{2v} de Gardet et al.³⁴ es similar al C_s de este trabajo.

Li_{11} – El cluster más estable para $n = 11$ está compuesto por dos subunidades bipiramidales pentagonales que comparten cinco enlaces y es similar al reportado por Gardet et al.³⁴ Los isómeros siguientes son nuevos clusters, excepto el segundo en estabilidad, C_{2v} , que es también reportado por Fournier et al.³⁵, con forma geométrica de dos bpirámides cuadradas que comparten un átomo común. El tercer isómero, C_2 , está conformado por una bpirámide pentagonal que comparte un átomo con una bpirámide trigonal. El último isómero encontrado posee simetría C_s .

Li_{12} – De los tres isómeros para este tipo de cluster, el de menor energía, C_s , provendría de la reacción de un átomo de Li con el isómero más estable de Li_{11} , el C_2 , $Li_{11}(C_2) + Li \rightarrow Li_{12}(C_s)$, y geoméricamente podría interpretarse como tres subunidades bipiramidales pentagonales que comparten átomos y enlaces. El segundo en estabilidad, otro C_s , podría ser el resultado de la adición de un átomo de Li al isómero $Li_{11}(C_{2v})$ por una de las caras extremas de las bpirámides cuadradas. El tercer isómero, de simetría C_{2v} , podría provenir de la adición de dos átomos de Li a dos de los enlaces opuestos de la base cuadrada del $Li_{10}(C_{4v})$. De los tres isómeros reportados los dos últimos son nuevos clusters.

Li_{13} – Para este caso se obtuvo un número mayor de isómeros, seis en total, y el de menor energía, C_s , sería proveniente del más estable de los isómeros de Li_{12} . El segundo de los isómeros podría ser producto de la reacción entre $Li_7(D_{5h})$ y $Li_6(D_{4h})$. El

tercer de los isómeros podría ser producto de la reacción entre el segundo isómero C_s de Li_{12} con un átomo de Li. Los otros dos isómeros siguientes no poseen simetría, es decir, son C_1 , y el último de los isómeros de Li_{13} es el C_{3v} . Todos los isómeros son clusters no reportados anteriormente.

Li_{14} – Para $n = 14$ se observa una situación similar al Li_{13} con respecto al número de isómeros, encontrándose seis en total, el primero, C_2 , posiblemente proveniente del Li_{13} (C_s) más estable, y está conformado por tres subunidades bipiramidales pentagonales que comparten enlaces y átomos. El segundo en estabilidad tiene simetría C_s . El tercer isómero, posee simetría C_{3v} . El cuarto isómero podría ser producto de la adición de un Li al cluster Li_{13} (C_s) más estable. Los otros dos isómeros restantes no poseen simetría, el más estable de los dos podría provenir de la adición de un Li al más estable de los Li_{13} (C_1) y el segundo está conformado por una subunidad bipiramidal cuadrada y dos subunidades tetraédricas.

Li_{15} – El cluster de 15 elementos posee siete isómeros, el más estable, un producto de la posible reacción de los isómeros más estables de Li_6 y Li_9 . La siguiente especie en estabilidad no posee simetría. El tercero de los isómeros está formado por tres subunidades bipiramidales pentagonales que comparten átomos y enlaces presentando una simetría C_2 . Para el cuarto isómero se tiene una especie con simetría C_s . El quinto isómero tampoco posee simetría, y podría ser el resultado de la adición de un Li al Li_{14} (C_s). Los isómeros número seis y siete tienen simetría C_s , y están conformados por subunidades tetraédricas que comparten átomos y enlaces.

Li_{16} – El Li_{16} tiene cinco isómeros, de los cuales solamente uno tiene simetría C_s , y sería el resultado de la adición de un Li a una de las aristas de uno de los tres planos

horizontales, en este caso, el plano central del Li_{15} (C_{4v}). De los otros cuatro isómeros C_1 restantes, el segundo en estabilidad, proviene del segundo isómero C_1 del Li_{15} . Debido a la falta de simetría de los restantes es difícil relacionarlos con isómeros de menor número de átomos, pero en todos los casos se puede observar la existencia de subunidades bipiramidales pentagonales y tetraédricas.

Li_{17} – Solamente se encontraron tres isómeros para $n = 17$, el más estable y el menos estable carentes de simetría. El segundo en estabilidad tiene una simetría C_s . En todos los casos existen subunidades bipiramidales pentagonales y tetraédricas.

Li_{18} – Es el cluster que más isómeros posee, con un total de nueve. De ellos, ocho son nuevos isómeros encontrados en el marco de este trabajo. Existe coincidencia con el trabajo de Gardet et al.³⁴ respecto al isómero C_{5v} , que consta de tres subunidades piramidales pentagonales, y es reportado como más estable que las conformaciones D_{5h} y D_{3h} encontradas por Koutecký et al. (citado en trabajo de Gardet et al.³⁴). En nuestro caso, no es el cluster más estable, y está precedido por dos isómeros, C_s y C_1 . El cluster D_{3h} reportado en el trabajo citado anteriormente es en realidad C_{2v} y tiene dos frecuencias imaginarias de $67.26i \text{ cm}^{-1}$ y $42.23i \text{ cm}^{-1}$ a nivel B3LYP/6-311+G(d). El isómero D_{5h} no fue encontrado mediante nuestros cálculos. En el resto de los isómeros C_1 , a pesar de no tener simetría, es posible notar la existencia de subunidades bipiramidales pentagonales y tetraédricas como se han observado en los isómeros de menor cantidad de átomos. El último de los isómeros, C_{4v} , podría interpretarse como un fragmento de la estructura cristalina *bcc*, que es la que posee el elemento en estado sólido.

Li_{19} – Solamente se encontraron cuatro isómeros para este número de átomos,

todos nuevos, el más estable tiene simetría C_{2v} , y en él pueden observarse subunidades bipiramidales trigonales. El segundo en estabilidad posee simetría C_s , con varias subunidades bipiramidales pentagonales compartiendo átomos y enlaces. En los otros dos isómeros, a pesar de no poseer simetría, también se pueden observar las subunidades descritas anteriormente. El cluster D_{5h} , reportado por Gardet et al.³⁴, no fue encontrado por nosotros.

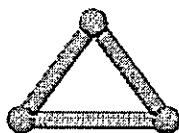
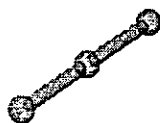
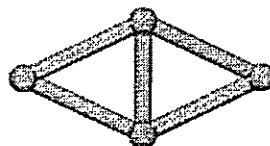
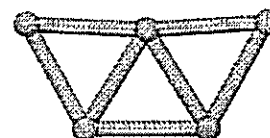
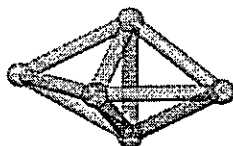
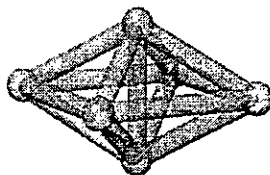
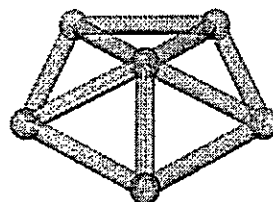
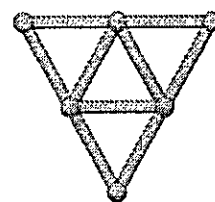
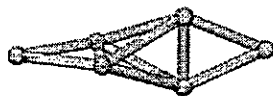
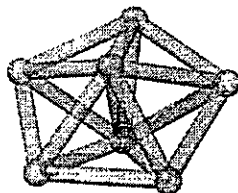
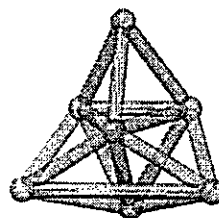
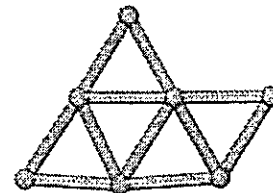
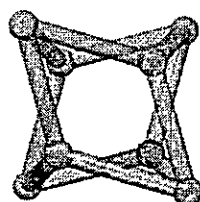
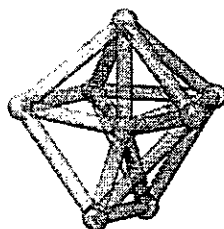
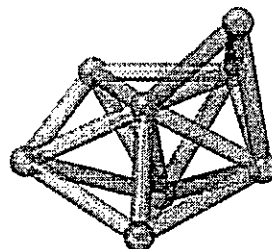
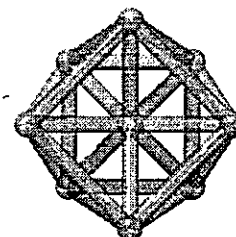
Li_{20} – Para el Li_{20} se encontraron siete isómeros, dos de ellos coinciden con los reportados por Gardet et al.³⁴, el resto son isómeros nuevos obtenidos mediante el método presentado en este trabajo. Al igual que en el caso del Li_{18} existen muchos isómeros sin simetría, cerca del 85% de los reportados. El isómero más estable tiene simetría C_s , y podría ser el resultado de la adición de un par de átomos de Li al isómero C_{5v} del Li_{18} . El otro isómero que posee simetría es el C_{2v} , el tercero en estabilidad y podría provenir del Li_{19} (D_{5h}).

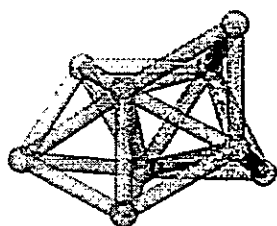
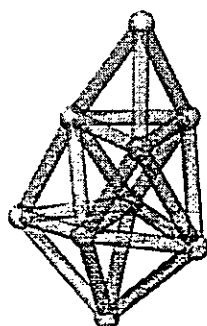
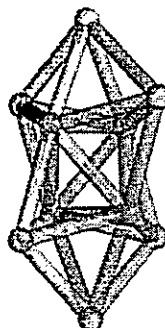
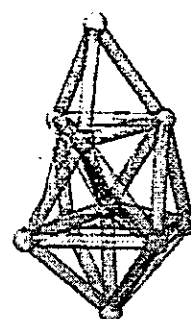
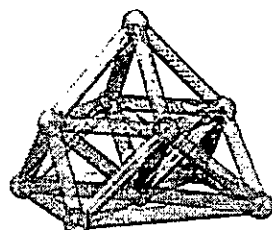
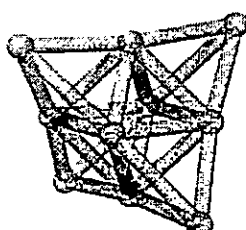
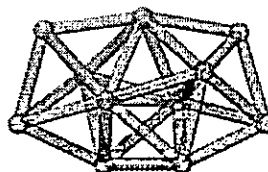
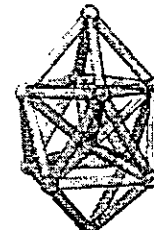
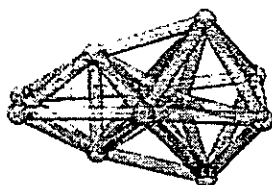
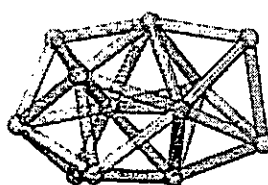
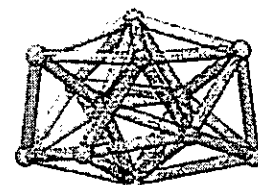
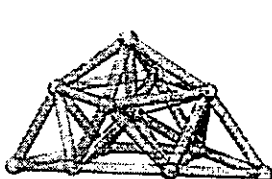
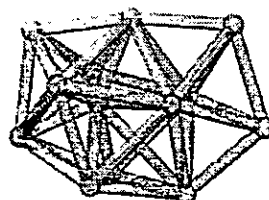
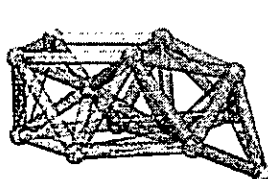
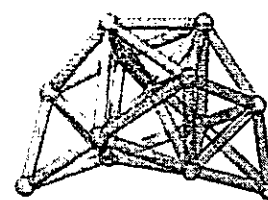
Tabla 2.3. Comparación de los grupos puntuales de simetría de los isómeros de litio (Li_n , $3 \leq n \leq 20$) obtenidos mediante la metodología Big Bang y otros métodos.

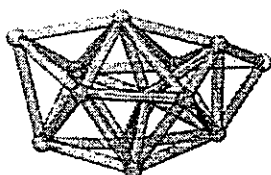
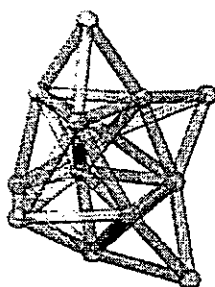
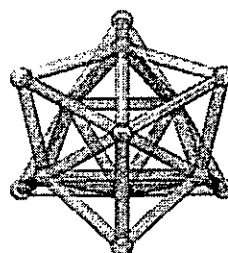
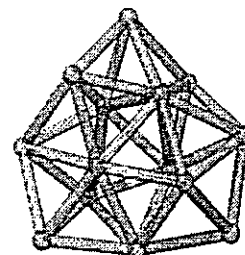
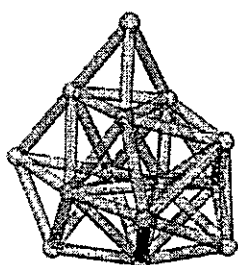
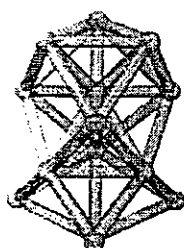
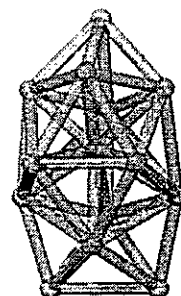
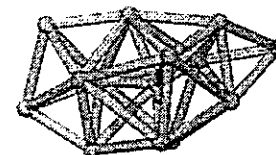
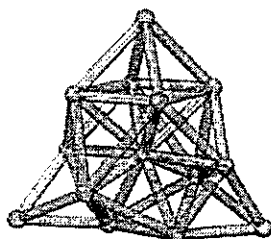
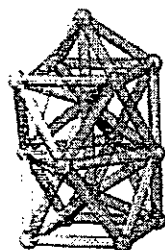
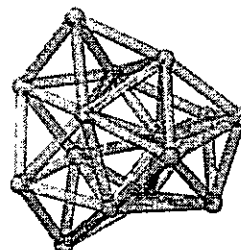
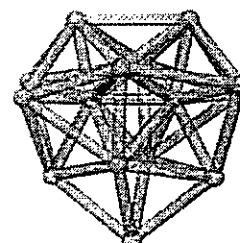
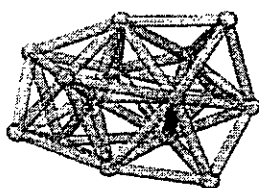
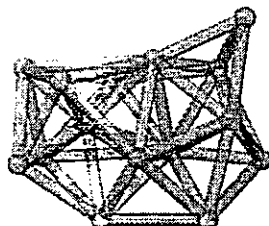
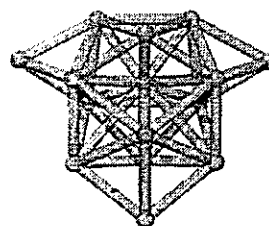
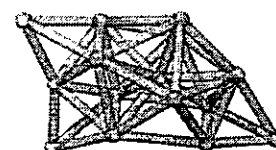
Li_n	Este trabajo	Jones ^a	Gardet ^b
3	$C_{2v}^P, D_{\infty h}^L$	$C_{2v}^P, D_{\infty h}^L$	C_{2v}^P
4	D_{2h}^P	D_{2h}^P	D_{2h}^P
5	C_{2v}, C_{2v}^P	C_{2v}, C_{2v}^P	C_{2v}, C_{2v}^P
6	$D_{4h}, C_{5v}, D_{3h}, (D_{2d})$	D_{4h}, C_{5v}, D_{3h}	D_{4h}, C_{2v}, D_{3h}
7	$D_{5h}, C_{3v}, (C_s)$	D_{5h}, C_{3v}	D_{5h}
8	$T_d, (C_{3v}), (C_s)$	D_{5h}, T_d, C_{2v}	T_d, C_{2v}, C_s
9	C_{4v}, C_{2v}, C_s	C_s, C_{4v}	C_{2v}, C_s
10	$(D_{2d}), (C_s), (C_{4v}), (T_d)$	C_1, C_{2v}	C_1, C_{2v}
11	$C_2, (C_{2v}), (C_2), (C_s)$		C_2
12	$C_s, (C_s), (C_{2v})$		C_s
13	$(C_s), (C_s), (C_2), (C_1), (C_1), (C_{3v})$		C_s, C_1
14	$(C_2), (C_s), (C_{3v}), (C_s), (C_1), (C_1)$		No reportado
15	$(C_{4v}), (C_1), (C_2), (C_s), (C_1), (C_s), (C_s)$		No reportado
16	$(C_s), (C_1), (C_1), (C_1), (C_1)$		No reportado
17	$(C_1), (C_s), (C_1)$		No reportado
18	$(C_s), (C_1), C_{5v}, (C_1), (C_1), (C_1), (C_s), (C_1), (C_{4v})$		$C_{5v}, D_{5h}, D_{3h}, C_1$
19	$(C_{2v}), (C_s), (C_1), (C_1)$		D_{5h}
20	$C_s, (C_1), C_{2v}, (C_1), (C_1), (C_1), (C_1)$		C_{2v}, C_s

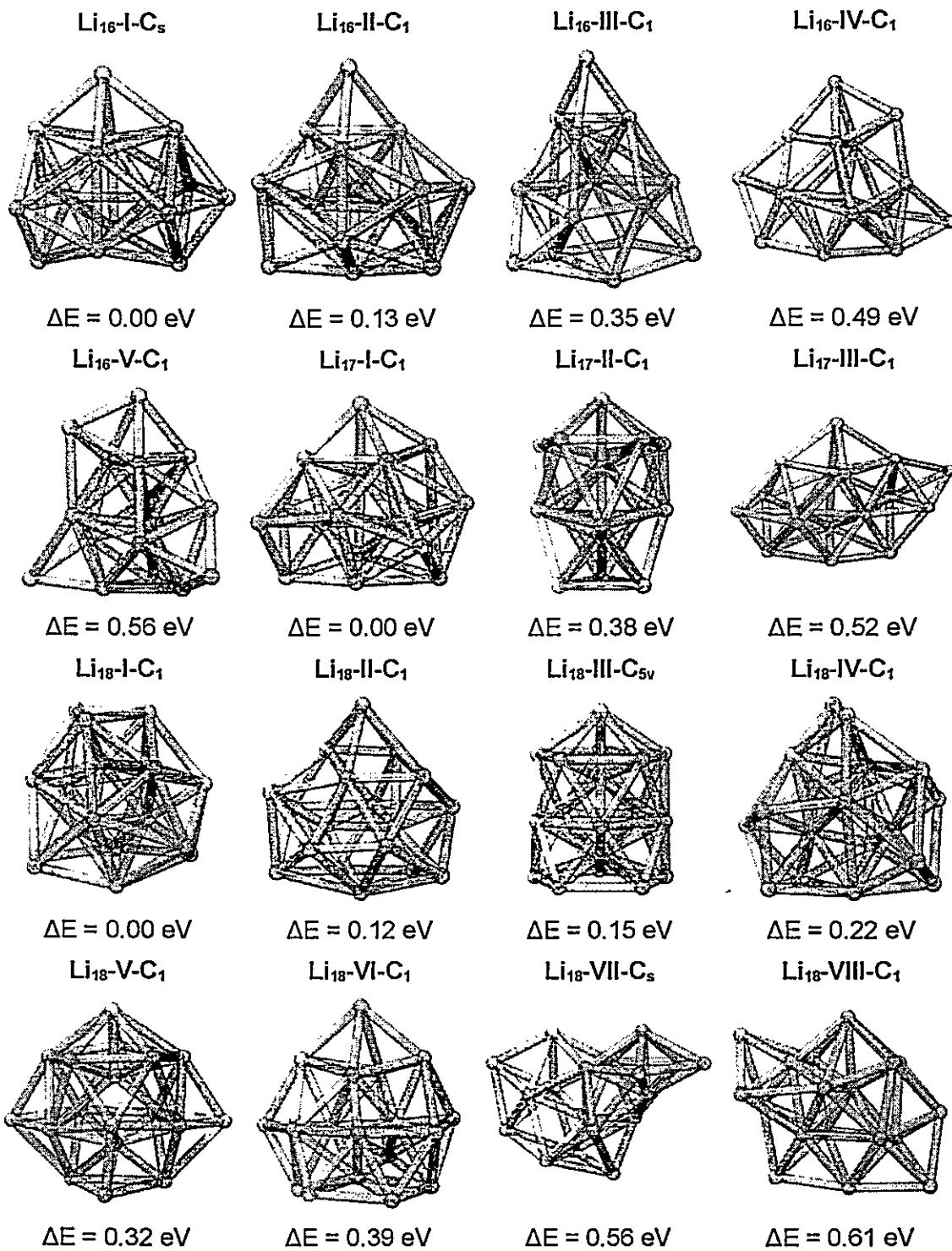
(a) Referencia 33. (b) Referencia 34.

Entre paréntesis, se reportan los isómeros nuevos encontrados en el presente trabajo. En negrita y cursiva se reportan los isómeros encontrados en otros trabajos que no fueron encontrados en los cálculos realizados. P: Plano. L: Lineal.

$\text{Li}_3\text{-C}_{2v}$  $\Delta E = 0.00 \text{ eV}$ $\text{Li}_3\text{-D}_{\infty h}$  $\Delta E = 0.01 \text{ eV}$ $\text{Li}_4\text{-D}_{2h}$  $\Delta E = 0.00 \text{ eV}$ $\text{Li}_5\text{-I-C}_{2v}$  $\Delta E = 0.00 \text{ eV}$ $\text{Li}_5\text{-II-C}_{2v}$  $\Delta E = 0.04 \text{ eV}$ $\text{Li}_6\text{-I-D}_{4h}$  $\Delta E = 0.00 \text{ eV}$ $\text{Li}_6\text{-II-C}_{5v}$  $\Delta E = 0.16 \text{ eV}$ $\text{Li}_6\text{-III-D}_{3h}$  $\Delta E = 0.23 \text{ eV}$ $\text{Li}_6\text{-IV-D}_{2d}$  $\Delta E = 0.64 \text{ eV}$ $\text{Li}_7\text{-I-D}_{5h}$  $\Delta E = 0.00 \text{ eV}$ $\text{Li}_7\text{-II-C}_{3v}$  $\Delta E = 0.11 \text{ eV}$ $\text{Li}_7\text{-III-C}_s$  $\Delta E = 0.81 \text{ eV}$ $\text{Li}_8\text{-I-T}_d$  $\Delta E = 0.00 \text{ eV}$ $\text{Li}_8\text{-II-C}_{3v}$  $\Delta E = 0.03 \text{ eV}$ $\text{Li}_8\text{-III-C}_s$  $\Delta E = 0.03 \text{ eV}$ $\text{Li}_9\text{-I-C}_{4v}$  $\Delta E = 0.00 \text{ eV}$

$\text{Li}_9\text{-II-C}_{2v}$  $\Delta E = 0.06 \text{ eV}$ $\text{Li}_9\text{-III-C}_s$  $\Delta E = 0.16 \text{ eV}$ $\text{Li}_{10}\text{-I-D}_{2d}$  $\Delta E = 0.00 \text{ eV}$ $\text{Li}_{10}\text{-II-C}_s$  $\Delta E = 0.09 \text{ eV}$ $\text{Li}_{10}\text{-III-C}_{4v}$  $\Delta E = 0.59 \text{ eV}$ $\text{Li}_{10}\text{-IV-T}_d$  $\Delta E = 0.78 \text{ eV}$ $\text{Li}_{11}\text{-I-C}_2$  $\Delta E = 0.00 \text{ eV}$ $\text{Li}_{11}\text{-II-C}_{2v}$  $\Delta E = 0.03 \text{ eV}$ $\text{Li}_{11}\text{-III-C}_2$  $\Delta E = 0.07 \text{ eV}$ $\text{Li}_{11}\text{-IV-C}_s$  $\Delta E = 0.21 \text{ eV}$ $\text{Li}_{12}\text{-I-C}_s$  $\Delta E = 0.00 \text{ eV}$ $\text{Li}_{12}\text{-II-C}_s$  $\Delta E = 0.11 \text{ eV}$ $\text{Li}_{12}\text{-III-C}_{2v}$  $\Delta E = 0.26 \text{ eV}$ $\text{Li}_{13}\text{-I-C}_s$  $\Delta E = 0.00 \text{ eV}$ $\text{Li}_{13}\text{-II-C}_s$  $\Delta E = 0.08 \text{ eV}$ $\text{Li}_{13}\text{-III-C}_2$  $\Delta E = 0.09 \text{ eV}$

$\text{Li}_{13}\text{-IV-C}_1$  $\Delta E = 0.22 \text{ eV}$ $\text{Li}_{14}\text{-II-C}_s$ $\text{Li}_{13}\text{-V-C}_1$  $\Delta E = 0.43 \text{ eV}$ $\text{Li}_{14}\text{-III-C}_{3v}$ $\text{Li}_{13}\text{-VI-C}_{3v}$  $\Delta E = 0.49 \text{ eV}$ $\text{Li}_{14}\text{-IV-C}_s$ $\text{Li}_{14}\text{-I-C}_2$  $\Delta E = 0.00 \text{ eV}$ $\text{Li}_{14}\text{-V-C}_1$  $\Delta E = 0.07 \text{ eV}$ $\text{Li}_{14}\text{-VI-C}_1$  $\Delta E = 0.16 \text{ eV}$ $\text{Li}_{15}\text{-I-C}_{4v}$  $\Delta E = 0.35 \text{ eV}$ $\text{Li}_{15}\text{-II-C}_1$  $\Delta E = 0.40 \text{ eV}$ $\text{Li}_{15}\text{-III-C}_2$  $\Delta E = 0.44 \text{ eV}$ $\text{Li}_{15}\text{-IV-C}_s$  $\Delta E = 0.00 \text{ eV}$ $\text{Li}_{15}\text{-V-C}_1$  $\Delta E = 0.07 \text{ eV}$ $\text{Li}_{15}\text{-VI-C}_s$  $\Delta E = 0.14 \text{ eV}$ $\text{Li}_{15}\text{-VII-C}_s$  $\Delta E = 0.21 \text{ eV}$  $\Delta E = 0.28 \text{ eV}$  $\Delta E = 0.34 \text{ eV}$  $\Delta E = 0.68 \text{ eV}$



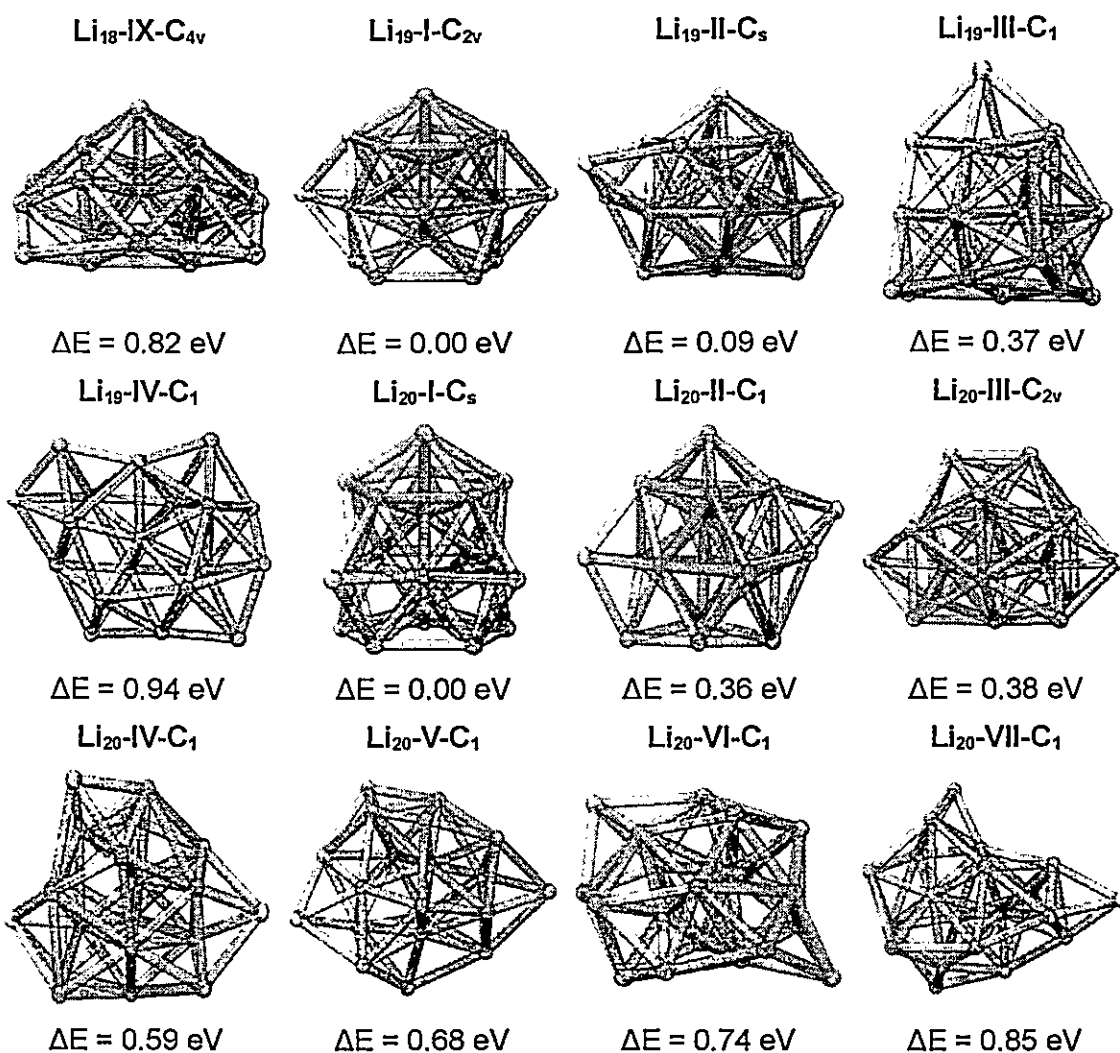


Figura 2.8. Geometrías optimizadas y estabilidades relativas de los clusters de litio calculados, Li_n , $3 \leq n \leq 20$.

2.5.2 Isómeros de sodio

En la Tabla 2.4 se presenta una comparación de los grupos puntuales de simetría de los isómeros de Na_n encontrados en este trabajo. Se incluyen las estructuras reportadas por Solov'yov et al.³⁶, Calaminici et al.³⁷, Ray³⁸, Bonačić-Koutecký et al.³⁹, Moullet et al.⁴⁰ y Kronik et al.⁴¹ En la Figura 2.9 se muestran las geometrías correspondientes.

2.5.2.1 Estructura de los isómeros de sodio

Na_3 - Na_5 – Al igual que en el Li_3 , para el Na_3 existen dos isómeros, coincidentes en casi todos los trabajos excepto en el caso de Bonačić-Koutecký et al.³⁹ y Moullet et al.⁴⁰, los clusters con simetría C_{2v} y D_{3h} , con forma de triángulo isósceles y lineal, respectivamente. La diferencia entre las estabilidades con relación a los otros trabajos parece deberse a la alta fluxionalidad de este cluster, que podría pasar de una conformación a otra. En el caso del Na_4 , nuestros resultados son similares a los reportados en la Tabla 2.2, un rombo con simetría D_{2h} . Para el Na_5 se obtuvo solamente un isómero, C_{2v} , similar al reportado.

Na_6 – Para este número de átomos se encontraron tres isómeros, D_{3h} , C_{5v} y C_{2h} . Los dos primeros coinciden con los trabajos reportados anteriormente, manteniendo el mismo orden de estabilidad que los trabajos de Bonačić-Koutecký et al.³⁹ y Ray,³⁸ e inverso para el caso de los otros trabajos. El último de los isómeros, el C_{2h} , con una estructura plana, es un isómero nuevo.

Na_7 – El isómero más estable, D_{5h} , coincide en todos los trabajos, siendo el único reportado. En esta tesis se encontraron dos isómeros nuevos, el C_{3v} y el C_{2v} , de

geometría plana.

Na_8 – Se encontraron cinco isómeros, de ellos el que tiene simetría D_{2d} es el más estable, y coincide con la mayoría de los trabajos, excepto con los reportados por Bonačić-Koutecký et al.³⁹ y Solov'yov et al.³⁶ que reportan el cluster T_d como único isómero para este número de átomos. Vale señalar que nuestro método no encontró esta configuración. Los cuatro isómeros restantes son nuevos clusters, uno tridimensional, con simetría C_{2v} , que es una bipirámide de base cuadrada con dos átomos adosados en dos de sus caras y los otros tres son especies planas, con simetrías C_{2v} y C_{2h} .

Na_9 – De los ocho isómeros del Na_9 , seis son tridimensionales y dos planos, coincidiendo solamente dos isómeros, de simetrías C_{2v} y C_s , con los reportados en literatura. Los dos primeros en estabilidad, C_s y C_1 , se podrían obtener mediante la adición de un átomo de sodio al Na_8 (D_{2d}) por diferentes sitios. Los dos siguientes, C_s y C_{2v} , podrían ser el resultado de la adición de dos átomos de Na y el dímero, respectivamente, al isómero Na_7 (D_{5h}). El quinto isómero es un C_s , que podría obtenerse mediante la adición de un átomo de Na al isómero Na_8 (C_{2v}) mediante $\text{Na}_8(C_{2v}) + \text{Na} \rightarrow \text{Na}_9(C_s)$. Al sexto y último de los isómeros tridimensionales se podría llegar mediante la misma adición de dos átomos de Na con el Na_7 (D_{5h}) mencionada anteriormente. Los otros dos isómeros son planos, el primero de ellos es el resultado de la adición de un átomo de sodio al menos estable de los Na_8 (C_{2v}) planos, o la consiguiente unión de los isómeros Na_5 (C_{2v}) y el Na_4 (C_{2h}). Al segundo de los isómeros planos, C_{2v} , podría llegarse mediante tres vías, la primera implica la adición de un átomo de sodio al isómero Na_8 (C_{2v}^P), las otras dos involucran uniones de diferentes isómeros de seis átomos y de tres átomos.

Na_{10} – Se encontraron cinco isómeros, coincidiendo solamente uno, C_2 , con el reportado por Solov'yov et al.³⁶, los otros isómeros reportados en ese trabajo no fueron encontrados por nuestro método, aunque vale señalar que el cluster T_d reportado fue calculado⁴² a un nivel B3LYP/6-311++(3df,3pd) y se obtuvieron 5 frecuencias imaginarias. De los otros cuatro isómeros encontrados en esta tesis, el segundo en estabilidad, D_{2d} , es coincidente con el más estable para los Li_{10} , mostrando dos subunidades bipiramidales pentagonales que comparten átomos y enlaces, y que podría ser obtenido mediante la reacción entre el segundo Na_9 (C_s) y un átomo de sodio. El tercero en estabilidad posee simetría C_s y está conformado por subunidades tetraédricas que comparten átomos en común. Los otros dos isómeros restantes son planos, el primero de ellos, de simetría D_{2h} , podría ser obtenido por diversas vías, mediante la adición de un átomo de sodio a uno de los isómeros de Na_9 (C_s), o mediante la unión de dos isómeros de Na_5 (C_{2v}). El segundo de los isómeros planos posee simetría C_{2v} , y, al igual que el primero, podría ser obtenido por las mismas vías.

Na_{11} – El Na_{11} posee seis isómeros, los dos menos estables coinciden con los dos reportados por Solov'yov et al.³⁶, y en ellos se pueden observar una subunidad piramidal pentagonal compartiendo átomos y enlaces con dos y cuatro subunidades tetraédricas, respectivamente. Los cuatro más estables son isómeros nuevos encontrados en este trabajo. El primero no posee simetría, aunque si es posible observar la existencia de una unidad bipiramidal pentagonal y una tetraédrica. El segundo en estabilidad, C_2 , posee dos subunidades piramidales pentagonales que comparten un átomo. El tercero podría obtenerse a partir de la adición de un átomo de sodio al isómero Na_{10} (D_{2d}). El cuarto, y último de los isómeros nuevos, posee simetría C_s , y está compuesto por cuatro subunidades que comparten átomos y enlaces, dos de

ellas pirámides de base cuadrada y dos tetraédricas.

Na_{12} – Para $n = 12$ se encontraron solamente tres isómeros, todos nuevos, dos con simetría C_1 , y un tercero, plano, con simetría C_{3h} . Solov'yov et al.³⁶ reportan un isómero C_{2v} , no encontrado por nosotros. Al primero de los isómeros del Na_{12} se podría llegar mediante la adición de un átomo de sodio al Na_{11} (C_2). El segundo isómero está conformado por subunidades piramidales de base cuadrada. El tercer isómero es un isómero plano, que podría ser el resultado de dos reacciones, una entre el Na_{10} (D_{2h}) y el dímero, o entre el Na_9 (C_{2v}^P) y el trímero lineal.

Na_{13} – De los clusters de sodio estudiados hasta ahora este es el que más isómeros posee, con un total de 13, coincidiendo el más estable con el reportado por Solov'yov et al.³⁶ Los otros doce isómeros restantes son nuevos. Los dos primeros, de simetrías C_1 y C_s respectivamente, a pesar de poseer una energía relativa de 0.00 eV poseen un CASI de 0.51, y una única diferencia en la posición de un átomo, lo que explicaría la similitud de sus energías y en ellos se puede observar la existencia de una subunidad bipiramidal pentagonal. El tercer isómero tiene simetría C_s , y posee una subunidad bipiramidal pentagonal compartiendo átomos y enlaces con tres subunidades tetraédricas. El cuarto de los isómeros podría obtenerse de la reacción entre el primero de los isómeros planos del Na_8 con el isómero del Na_5 . El quinto isómero, de simetría C_2 , está formado por múltiples subunidades tetraédricas que comparten átomos y enlaces. El sexto isómero tiene simetría C_s , y está conformado por una subunidad bipiramidal pentagonal que comparte un átomo con una subunidad bipiramidal cuadrada, y ésta, a su vez, comparte átomos y enlaces con dos subunidades tetraédricas. Los dos isómeros siguientes no poseen simetría, y en ellos puede observarse la existencia de las subunidades mencionadas anteriormente. El

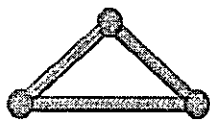
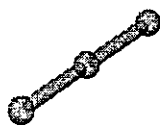
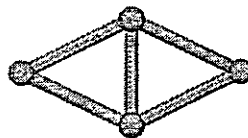
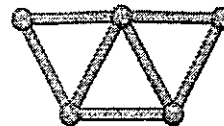
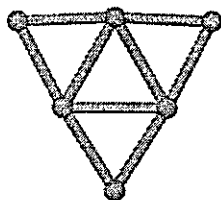
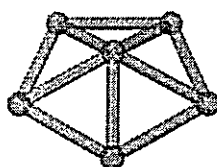
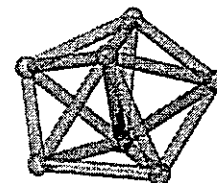
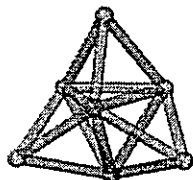
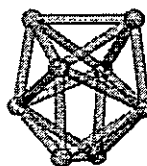
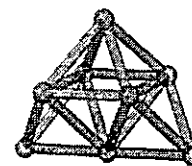
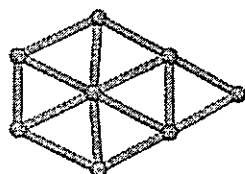
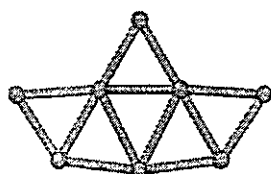
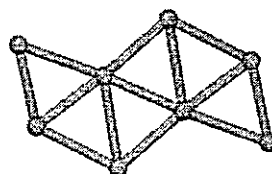
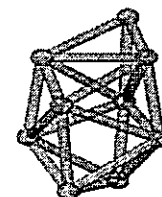
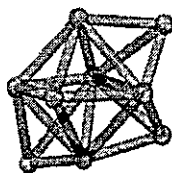
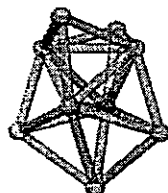
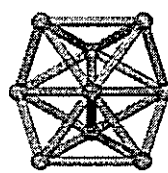
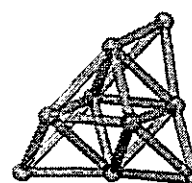
último de los isómeros es plano y no posee simetría.

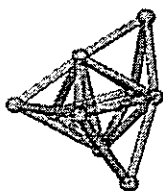
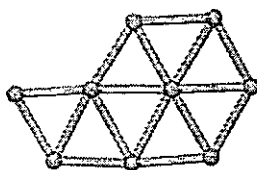
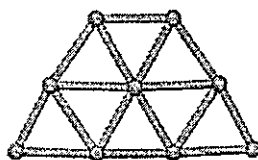
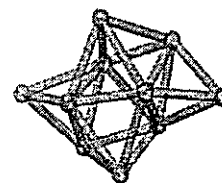
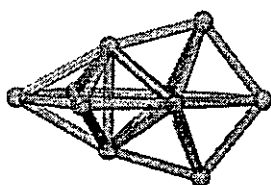
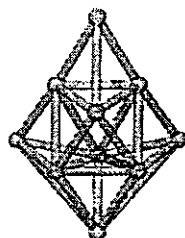
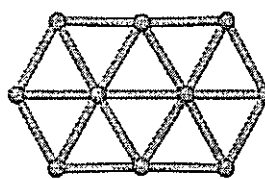
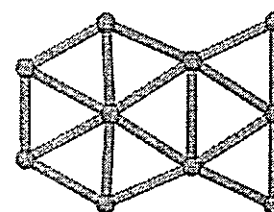
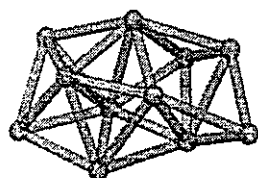
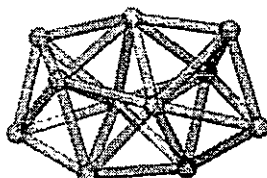
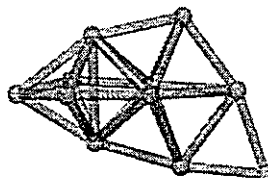
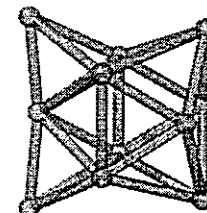
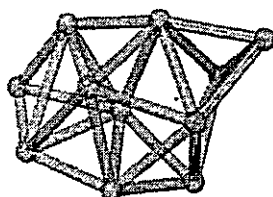
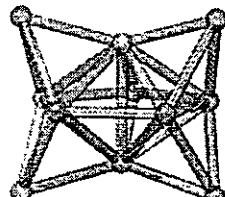
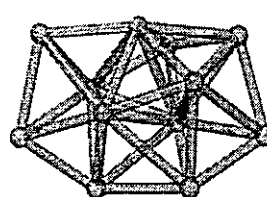
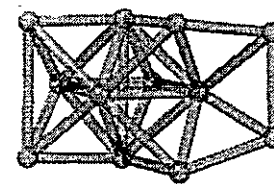
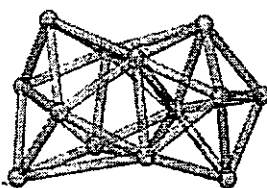
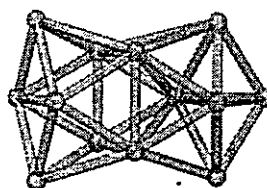
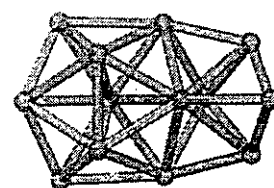
Tabla 2.4. Comparación de los grupos puntuales de simetría de los isómeros de sodio (Na_n , $3 \leq n \leq 13$) obtenidos mediante la metodología Big Bang y otros métodos.

Na_n	Este trabajo	Solov'yov ^a	Calaminici ^b	Ray ^c	Bonačić ^d	Moulet ^e	Kronik ^f
3	$C_{2v}^P, D_{\infty h}^L$	$C_{2v}^P, D_{\infty h}^L$	$C_{2v}^P, D_{\infty h}^L$	$C_{2v}^P, D_{\infty h}^L$	C_{2v}^P	C_{2v}^P	$C_{2v}^P, D_{\infty h}^L$
4	D_{2h}^P	D_{2h}^P	D_{2h}^P	D_{2h}^P	D_{2h}^P	D_{2h}^P, C_{2v}^P	D_{2h}^P
5	C_{2v}^P	C_{2v}^P	C_{2v}^P	C_{2v}	C_{2v}^P, C_{2v}	C_{2v}^P	C_{2v}^P
6	$D_{3h}^P, C_{5v},$ (C_{2h}^P)	C_{5v}, D_{3h}^P	C_{5v}, D_{3h}^P	D_{3h}^P, C_{5v}	D_{3h}^P, C_{5v}	C_{5v}, D_{3h}^P	C_{5v}, D_{3h}^P
7	$D_{5h}, (C_{3v}),$ (C_{2v}^P)	D_{5h}	D_{5h}	D_{5h}	D_{5h}	D_{5h}	D_{5h}
8	$D_{2d}, (C_{2v}),$ $(C_{2v}^P), (C_{2v}^P),$ (C_{2h}^P)	T_d	D_{2d}		T_d	D_{2d}, T_d	D_{2d}
9	$C_s, (C_1), (C_s),$ $C_{2v}, (C_s), (C_2),$ $(C_s^P), (C_{2v}^P)$	C_{2v}	C_{2v}		C_s	C_{2v}	
10	$C_2, (D_{2d}), (C_s),$ $(D_{2h}^P), (C_{2v}^P)$	$D_{4d}, T_d,$ C_2, C_{4v}					
11	$(C_1), (C_2),$ $(C_s), (C_s), C_1,$ C_{2v}	C_{2v}, C_1					
12	$(C_1), (C_1),$ (C_{3h}^P)	C_{2v}					
13	$C_1, (C_s), (C_s),$ $(C_s), (C_2),$ $(C_s), (C_1),$ $(C_1), (C_1^P)$	C_1					

(a) Referencia 36. (b) Referencia 37. (c) Referencia 38. (d) Referencia 39. (e) Referencia 40. (f) Referencia 41.

Entre paréntesis se reportan los isómeros nuevos encontrados en el presente trabajo. En negrita y cursiva los isómeros reportados en otros trabajos no encontrados en los cálculos realizados. P: Plano. L: Lineal.

$\text{Na}_3\text{-I-C}_{2v}$  $\Delta E = 0.00 \text{ eV}$ $\text{Na}_3\text{-II-D}_{\infty h}$  $\Delta E = 0.01 \text{ eV}$ $\text{Na}_4\text{-D}_{2h}$  $\Delta E = 0.00 \text{ eV}$ $\text{Na}_5\text{-C}_{2v}$  $\Delta E = 0.00 \text{ eV}$ $\text{Na}_6\text{-I-D}_{3h}$  $\Delta E = 0.00 \text{ eV}$ $\text{Na}_6\text{-II-C}_{5v}$  $\Delta E = 0.07 \text{ eV}$ $\text{Na}_6\text{-III-C}_{2h}$  $\Delta E = 0.56 \text{ eV}$ $\text{Na}_7\text{-I-D}_{5h}$  $\Delta E = 0.00 \text{ eV}$ $\text{Na}_7\text{-II-C}_{3v}$  $\Delta E = 0.08 \text{ eV}$ $\text{Na}_7\text{-III-C}_{2v}$  $\Delta E = 0.50 \text{ eV}$ $\text{Na}_8\text{-I-D}_{2d}$  $\Delta E = 0.00 \text{ eV}$ $\text{Na}_8\text{-II-C}_{2v}$  $\Delta E = 0.08 \text{ eV}$ $\text{Na}_8\text{-III-C}_{2v}$  $\Delta E = 0.44 \text{ eV}$ $\text{Na}_8\text{-IV-C}_{2v}$  $\Delta E = 0.50 \text{ eV}$ $\text{Na}_8\text{-V-C}_{2h}$  $\Delta E = 0.56 \text{ eV}$ $\text{Na}_9\text{-I-C}_s$  $\Delta E = 0.00 \text{ eV}$ $\text{Na}_9\text{-II-C}_1$  $\Delta E = 0.02 \text{ eV}$ $\text{Na}_9\text{-III-C}_s$  $\Delta E = 0.03 \text{ eV}$ $\text{Na}_9\text{-IV-C}_{2v}$  $\Delta E = 0.04 \text{ eV}$ $\text{Na}_9\text{-V-C}_s$  $\Delta E = 0.09 \text{ eV}$

$\text{Na}_9\text{-VI-C}_2$  $\Delta E = 0.10 \text{ eV}$ $\text{Na}_{10}\text{-II-D}_{2d}$ $\text{Na}_9\text{-VII-C}_s$  $\Delta E = 0.31 \text{ eV}$ $\text{Na}_{10}\text{-III-C}_s$ $\text{Na}_9\text{-VIII-C}_{2v}$  $\Delta E = 0.36 \text{ eV}$ $\text{Na}_{10}\text{-IV-D}_{2h}$ $\text{Na}_{10}\text{-I-C}_2$  $\Delta E = 0.00 \text{ eV}$ $\text{Na}_{10}\text{-V-C}_{2v}$  $\Delta E = 0.02 \text{ eV}$ $\text{Na}_{11}\text{-I-C}_1$  $\Delta E = 0.13 \text{ eV}$ $\text{Na}_{11}\text{-II-C}_2$  $\Delta E = 0.24 \text{ eV}$ $\text{Na}_{11}\text{-III-C}_s$  $\Delta E = 0.29 \text{ eV}$ $\text{Na}_{11}\text{-IV-C}_s$  $\Delta E = 0.00 \text{ eV}$ $\text{Na}_{11}\text{-V-C}_1$  $\Delta E = 0.01 \text{ eV}$ $\text{Na}_{11}\text{-VI-C}_{2v}$  $\Delta E = 0.09 \text{ eV}$ $\text{Na}_{12}\text{-I-C}_1$  $\Delta E = 0.11 \text{ eV}$ $\text{Na}_{12}\text{-II-C}_1$  $\Delta E = 0.13 \text{ eV}$ $\text{Na}_{12}\text{-III-C}_{3h}$  $\Delta E = 0.15 \text{ eV}$ $\text{Na}_{13}\text{-I-C}_1$  $\Delta E = 0.00 \text{ eV}$ $\text{Na}_{13}\text{-II-C}_s$  $\Delta E = 0.05 \text{ eV}$ $\text{Na}_{13}\text{-III-C}_s$  $\Delta E = 0.25 \text{ eV}$ $\Delta E = 0.00 \text{ eV}$  $\Delta E = 0.00 \text{ eV}$  $\Delta E = 0.05 \text{ eV}$

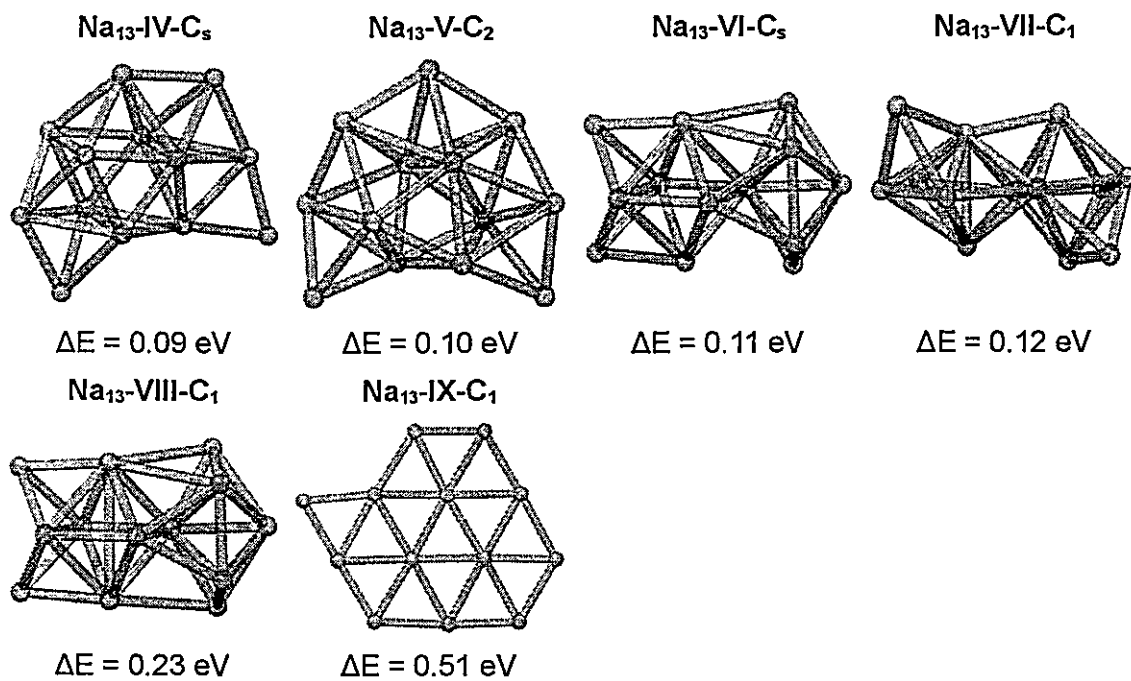


Figura 2.9. Geometrías optimizadas y estabilidades relativas de los clusters de sodio, Na_n , $3 \leq n \leq 13$.

2.5.3 Isómeros de potasio

En la Tabla 2.5 se presenta una comparación de los grupos puntuales de simetría de los isómeros de K_n encontrados en este trabajo. Se incluyen las estructuras reportadas por Ray et al.⁴³ para $3 \leq n \leq 7$ y Banerjee et al.⁴⁴ para clusters con un número par de átomos comprendidos entre 2 y 20. En la Figura 2.10 se presentan las geometrías correspondientes. En esta parte del trabajo solamente se ha llegado hasta $n = 10$.

2.5.3.1 Estructuras de los isómeros de potasio

$K_3 - K_6$ – Para $n = 3$ se encontraron dos isómeros, C_{2v} y $D_{\infty h}$, con forma de triángulo isósceles y lineal, respectivamente, coincidentes con los reportados por Ray et al.⁴³, con una diferencia energética de 0.01 eV, esta pequeña diferencia sugiere una alta fluxionalidad entre estos clusters. Para $n = 4$, se encontraron dos isómeros, uno plano con simetría D_{2h} y uno lineal con simetría $D_{\infty h}$. El más estable, D_{2h} , coincide con el reportado por Ray et al.⁴³ y por Banerjee et al.⁴⁴ El cluster K_5 posee dos isómeros nuevos, el más estable con simetría C_{2v} , y uno lineal, de simetría $D_{\infty h}$, el cluster reportado por Ray et al.⁴³ no fue encontrado mediante la metodología empleada en este trabajo. Para $n = 6$, se encontraron dos isómeros, el D_{3h} plano y otro con forma de pirámide pentagonal y simetría C_{5v} , al igual que los reportados por Ray et al.⁴³ y Banerjee et al.⁴⁴

K_7 – En este cluster se obtuvieron dos isómeros, el más estable con simetría D_{5h} , coincide con el reportado por Ray et al.⁴³, y consiste en una bipirámide pentagonal. El segundo isómero, es un nuevo isómero y posee simetría C_{3v} , está compuesto por subunidades tetraédricas que comparten átomos y enlaces.

K_8 – Se obtuvieron tres isómeros para $n = 8$ con simetrías D_{2d} , T_d y C_s , los dos primeros coinciden con los de Banerjee et al.⁴⁴; el tercero es un nuevo isómero, al cual se podría llegar mediante la adición de un átomo de K al isómero más estable del K_7 , el D_{5h} .

K_9 – El K_9 tiene cuatro isómeros, uno de simetría C_{2v} , dos de simetría C_s y un último sin simetría. Los dos isómeros C_s , poseen energías muy similares, a pesar de tener estructuras diferentes. A todos ellos se podría llegar mediante la adición de un átomo de potasio al isómero C_s del K_8 . En todos los casos se puede observar la existencia de una subunidad bipiramidal pentagonal.

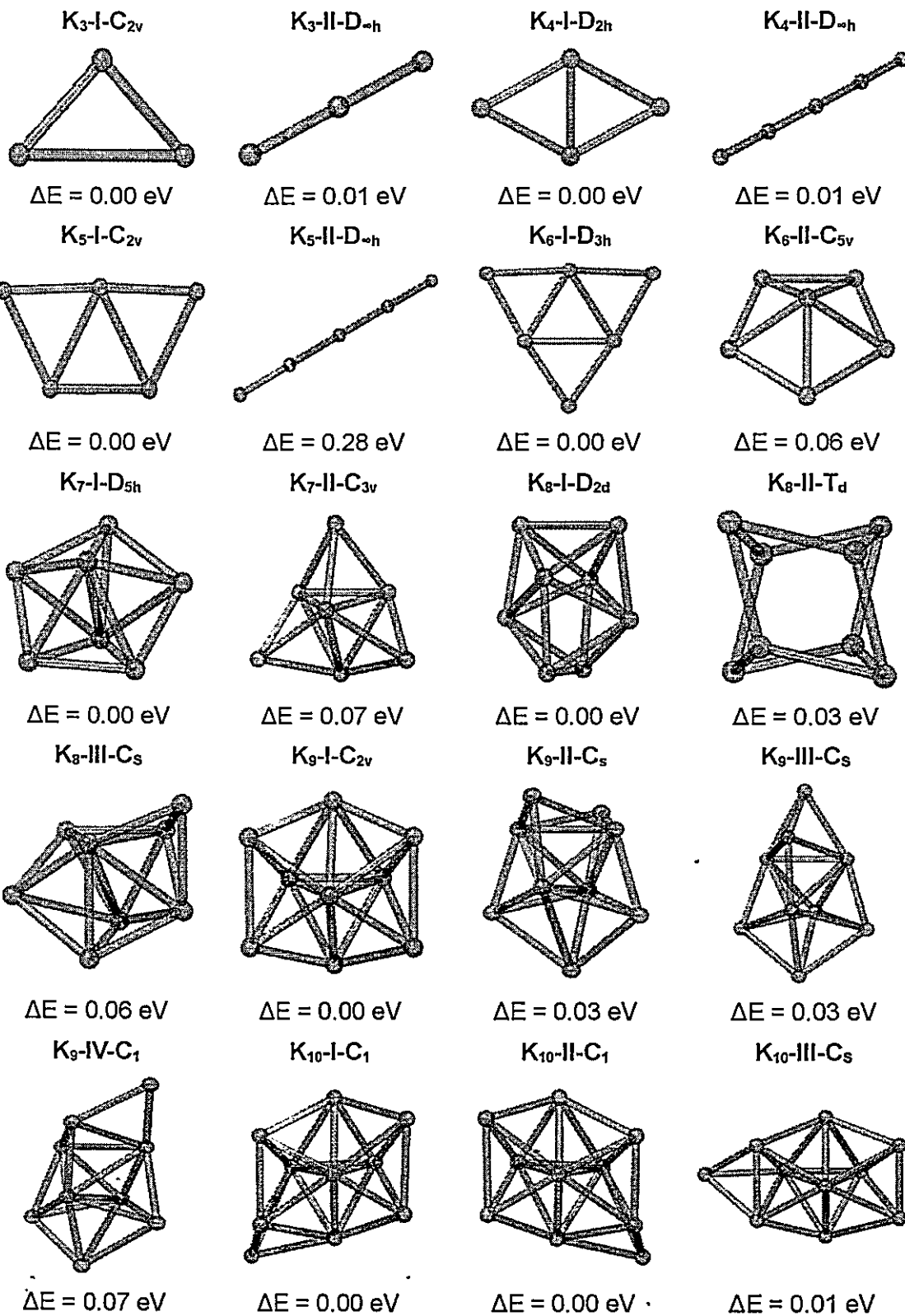
K_{10} – Se encontraron cinco isómeros, dos de ellos coinciden con los reportados por Banerjee et al.⁴⁴ El más estable de los isómeros tiene simetría C_1 , así como el que le sigue en estabilidad, y sucede lo mismo con el menos estable. Existen dos isómeros intermedios con simetría C_s . Aunque Banerjee et al.⁴⁴ reportan un isómero con simetría T_d como estable, hemos encontrado⁴² que no existe tal estructura. Durante el estudio de este cluster, se notó una situación inusual, el índice CASI fallaba al comparar los dos primeros isómeros, dando un valor de 0.0036, muy por debajo del umbral de diferenciación establecido (0.1 eV), estos isómeros tienen una diferencia de energía de apenas 2.4×10^{-4} eV. Cuando se analizaron las estructuras se notó que eran imágenes especulares, pudiendo mostrar actividad óptica, y que el índice CASI, por su definición, no puede diferenciar este tipo de especies. Es válido notar la existencia de subunidades piramidales pentagonales y tetraédricas en los isómeros de K_{10} .

Tabla 2.5. Comparación de los grupos puntuales de simetría de los isómeros de potasio (K_n , $3 \leq n \leq 10$) obtenidos mediante la metodología Big Bang y otros métodos.

K_n	Este trabajo	Ray ^a	Banerjee ^b
3	$C_{2v}^P, D_{\infty h}^L$	$C_{2v}^P, D_{\infty h}^L$	
4	$D_{2h}^P, D_{\infty h}^L$	$D_{2h}^P, D_{\infty h}^L$	D_{2h}^P
5	$(C_{2v}^P), (D_{\infty h}^L)$	C_{2v}^P	
6	D_{3h}^P, C_{5v}	D_{3h}^P, C_{5v}	C_{5v}, D_{3h}^P
7	$D_{5h}, (C_{3v})$	D_{5h}	
8	$D_{2d}, T_d, (C_s)$		D_{2d}, T_d
9	$(C_{2v}), (C_s), (C_s), (C_1)$		
10	$(C_1), (C_1), (C_s), (C_s), (C_1)$		C_2, C_1, C_s, T_d

(a) Referencia 43.(b) Referencia 44.

Entre paréntesis se reportan los isómeros nuevos encontrados en el presente trabajo. En negrita y cursiva los isómeros reportados en otros trabajos no encontrados en los cálculos realizados. P: Plano. L: Lineal.



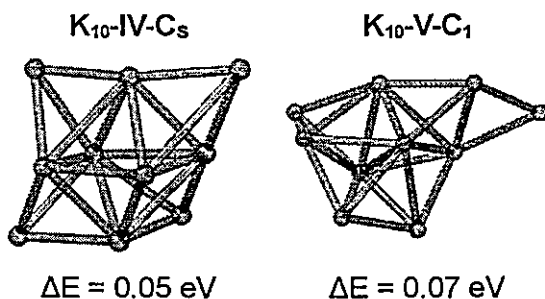


Figura 2.10. Geometrías optimizadas y estabilidades relativas de los clusters de potasio K_n , $3 \leq n \leq 10$.

Una de las principales ventajas metodológicas de esta implementación es la rapidez con que se pueden producir un gran número de isómeros. Incluso se pueden obtener simultáneamente varias soluciones, ya que el código es altamente paralelizable. Otra de las ventajas es que el espacio de búsqueda de los isómeros está limitado solamente por el número de generaciones que se realicen, por lo que encontrar los miembros más estables para un número de átomos dado es mucho más probable. Por otro lado, la principal desventaja es la imposibilidad de distinguir entre enantiómeros. A pesar de eso, es interesante notar que mediante el uso de la metodología se lograron encontrar muchos nuevos isómeros no reportados hasta la fecha: un total de 102 nuevos clusters.

En la mayoría de los casos los isómeros más simétricos son los más estables. Existe un gran número de subunidades tetraédricas y pentagonales en muchos de estos clusters lo que evidencia que las conformaciones preferidas son aquellas donde se favorezca la formación de estos tipos de subunidades. Estos clusters no siguen las reglas químicas usuales, por lo que tratar de aplicarlas en estos sistemas puede dar lugar a malinterpretaciones. Se puede observar claramente la existencia de enlaces multicéntricos multielectrónicos, donde casi todos los átomos residen en la superficie,

adoptando esas posiciones porque tienen menos átomos vecinos que si estuvieran en el centro.

Se ha comprobado que el mecanismo de formación favorecido es la adición sucesiva a partir de clusters más pequeños según $X(n-y) + X(y)$, siendo $y = \{1,2,3\}$ generalmente, aunque también se ha encontrado viabilidad para la adiciones de clusters de mayor tamaño ($y = \{5,6\}$).

3 PROPIEDADES

Todas las propiedades han sido calculadas para el isómero más estable. En algunos casos podría ser importante utilizar el promedio de Boltzmann de varios conformeros para comparar con los datos experimentales, sin embargo, existe evidencia⁴⁵ de que el promedio de Boltzmann podría ser importante solamente a altas temperaturas.

3.1 Energías de ionización

La energía de ionización vertical es la diferencia entre las energías del cluster neutro en su estado fundamental y del catión del cluster, éste último con la misma geometría que el cluster neutro, según:

$$E_I = E_n^+ - E_n^0 \quad (3.1)$$

Las energías de ionización calculadas al nivel de teoría utilizado (B3LYP/6-311+G(d)) tienen una precisión de aproximadamente 0.2 eV, de acuerdo a una comparación⁴⁶ reciente sobre el desempeño de diferentes funcionales. En la Figura 3.1A se presentan las energías de ionización teóricas y experimentales para los clusters de Li_n ($n = 3 - 20$), la línea discontinua superior representa la energía de ionización del átomo solo, y la línea inferior representa la función de trabajo para el Li. Se puede apreciar que los resultados teóricos reproducen la oscilación observada en los valores experimentales; fenómeno relacionado con efectos de apareamiento de spin, debido al cambio entre capas abiertas y cerradas en dependencia del número

impar o par de constituyentes del cluster, así como también un decrecimiento paulatino de la energía de ionización a medida que aumenta el número de átomos, con una tendencia hacia el valor de la función de trabajo. La menor diferencia entre los valores experimentales y teóricos se presenta en el Li_7 , con un valor de 0.14 eV y la mayor en Li_{18} , con un valor de 0.75 eV. Fournier et al.³⁵, plantean que la diferencia entre las energías de ionización calculadas y experimentales podría deberse a que los valores que se toman son los del umbral de la energía de ionización, que no necesariamente corresponde al isómero más estable, sino al de menor energía de ionización, ya que generalmente se encuentran mezclados. En este trabajo se utilizaron varias formas de comprobar este resultado. Para ello se trabajó, aparte de los isómeros más estables, con los clusters de menor energía de ionización y con el promedio de las energías de ionización. Al graficar el valor de las energías de ionización experimentales contra las energías de ionización verticales correspondientes a los isómeros más estables, al promedio de todos los isómeros y al de los isómeros con la menor energía de ionización se obtuvieron los siguientes coeficientes de correlación $R^2_{\text{Promedio vs Experimental}} = 0.89$, $R^2_{\text{Estable vs Experimental}} = 0.80$ y $R^2_{\text{Menor vs Experimental}} = 0.77$, por lo que podemos concluir que no necesariamente se mide la energía de ionización menor, sino posiblemente la de la mezcla de isómeros. Como se puede observar en el gráfico, los métodos teóricos reproducen cualitativamente la tendencia de los valores experimentales, con excepción del método VWN que muestra un valor anormal para $n = 13$, no siendo así cuantitativamente, ya que los valores teóricos son mayores que los experimentales.

En la Figura 3.1B se presentan las energías de ionización teóricas y experimentales para los clusters de Na_n ($n = 3 - 15$), la línea discontinua superior representa la energía de ionización del átomo solo, y la línea inferior representa la

función de trabajo para el Na. Como se puede observar en la figura, existen coincidencias en los valores calculados y los experimentales ($\Delta EI < 0.1$ eV) para los clusters de 4, 7, 9, 10, y 11 átomos de sodio, con un valor igual al experimental para los clusters de 9 y 11 átomos, con una correspondencia entre los valores calculados y los experimentales con $R^2 = 0.65$. Al comparar nuestros resultados con los calculados por Soloy'ov et al.³⁶, observamos que prácticamente el 50% de las energías de ionización calculadas corresponden a valores de energías de ionización verticales, el otro 50% se acerca más a los valores de energías de ionización adiabáticas calculadas por Soloy'ov et al.³⁶ La baja correlación ($R^2 = 0.36$) que existe entre los valores experimentales y los adiabáticos calculados por Soloy'ov et al.³⁶, nos sugiere que, para el caso del sodio, posiblemente las energías de ionización experimentales sean verticales.

En la Figura 3.1C se presentan las energías de ionización teóricas y experimentales para los clusters de K_n ($n = 3-10$). La línea discontinua superior representa la energía de ionización del átomo solo, y la línea inferior representa la función de trabajo para el K. En todos los casos se pueden observar las variaciones entre los valores de la energía de ionización para los valores pares e impares del número de constituyentes del cluster.

En la Figura 3.1D se presenta la variación periódica de las energías de ionización. En este caso, solamente se han utilizado los clusters de hasta diez átomos. Como se puede observar, existe una clara separación entre el conjunto de valores de las energías de ionización de los clusters de K con los de Li y Na, debido, quizás, a la aparición de la capa *d* en el nivel 3 de energía. El menor valor de estas energías de ionización con respecto a las de Li y Na se podría deber al aumento del radio covalente, y por tanto a una remoción más fácil de los electrones de valencia.

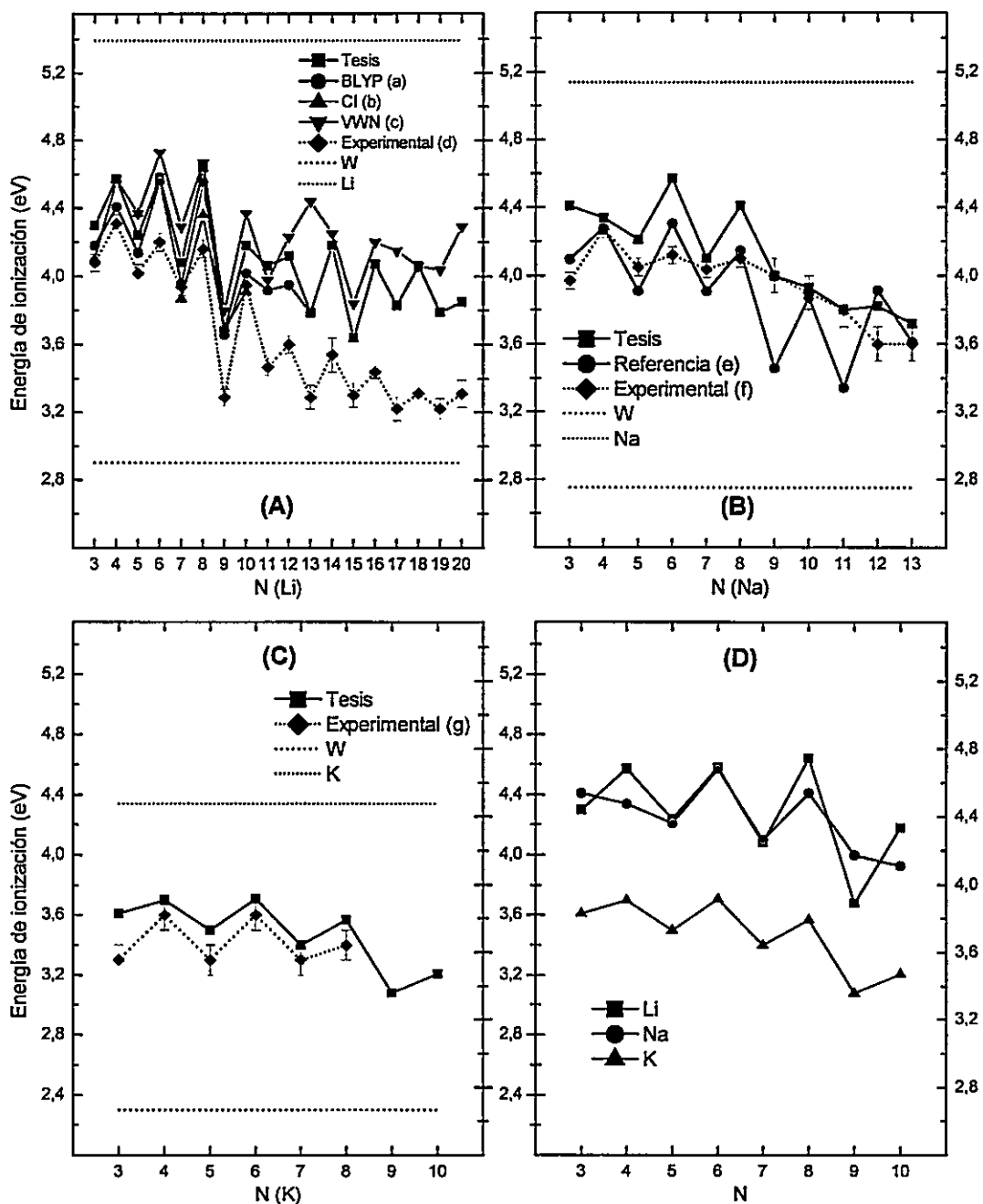


Figura 3.1. Energías de ionización teóricas y experimentales para los clusters estudiados. W es la función trabajo.
 (a) Referencia 34; (b) Referencia 47; (c) Referencia 35; (d) Referencia 48; (e) Referencia 36;
 (f y g) Referencia 49.

3.2 Energías de enlace

La energía de enlace por átomo se define como:

$$\frac{E_b}{N} = E_1 - \frac{E_N}{N} \quad (3.2)$$

donde E_1 es la energía para un sólo átomo y E_N es la energía del cluster de N constituyentes.

En la Figura 3.2A se muestra la variación de la energía de enlace por átomo conforme aumenta la nuclearidad del cluster. Las variaciones en la propiedad tienden a ser menos pronunciadas a medida que aumenta el tamaño del cluster. Es interesante notar la forma escalonada que toma la curva entre los valores 8 y 9, 10 y 11, y 12 y 13 átomos. Los mayores incrementos en el valor de la energía de enlace se dan al pasar de Li_3 a Li_4 y entre Li_5 y Li_6 . Existe una buena correspondencia entre los valores teóricos y los experimentales. Los valores de energía de enlace por átomo tienden muy lentamente al valor de la energía de cohesión del bulk, este comportamiento podría atribuirse a que las geometrías están muy alejadas de la disposición que tienen los átomos en el cristal, además del hecho de que el cociente "átomos de bulk"- "átomos de superficie" es aún muy pequeño.

En la Figura 3.2B se puede observar la variación de la energía de enlace por átomo para los clusters de sodio. Al igual que en el caso de los clusters de litio, el mayor incremento en el valor de la energía de enlace se da al pasar de Na_3 a Na_4 , seguido del paso de Na_5 a Na_6 . Entre Na_{10} y Na_{13} se mantiene constante para luego comenzar a crecer muy lentamente a medida que aumenta el número de átomos. Para $n = 8$ se observa que la energía de enlace es mayor que la de los clusters vecinos,

confirmando la existencia de un número mágico en este valor.

En la Figura 3.2C se presenta la variación de la energía de enlace por átomo para el caso de los clusters de potasio. La energía de enlace para estos clusters muestra un crecimiento sostenido, obteniendo su mayor valor para $n = 8$, tal como en el caso de los clusters de sodio, sugiriendo la presencia de un número mágico en el caso de K_n .

En la Figura 3.2D se muestra la variación de la energía de enlace por átomo. Como se puede apreciar, las energías de enlace por átomo disminuyen al descender en el grupo, fenómeno que podría atribuirse al aumento del radio covalente, y por consiguiente de las distancias de enlace, lo que resulta en un enlace más débil. Estas variaciones están en total concordancia con las variaciones periódicas predichas por la tabla periódica de los elementos, como ha sido discutido⁵⁰ anteriormente.

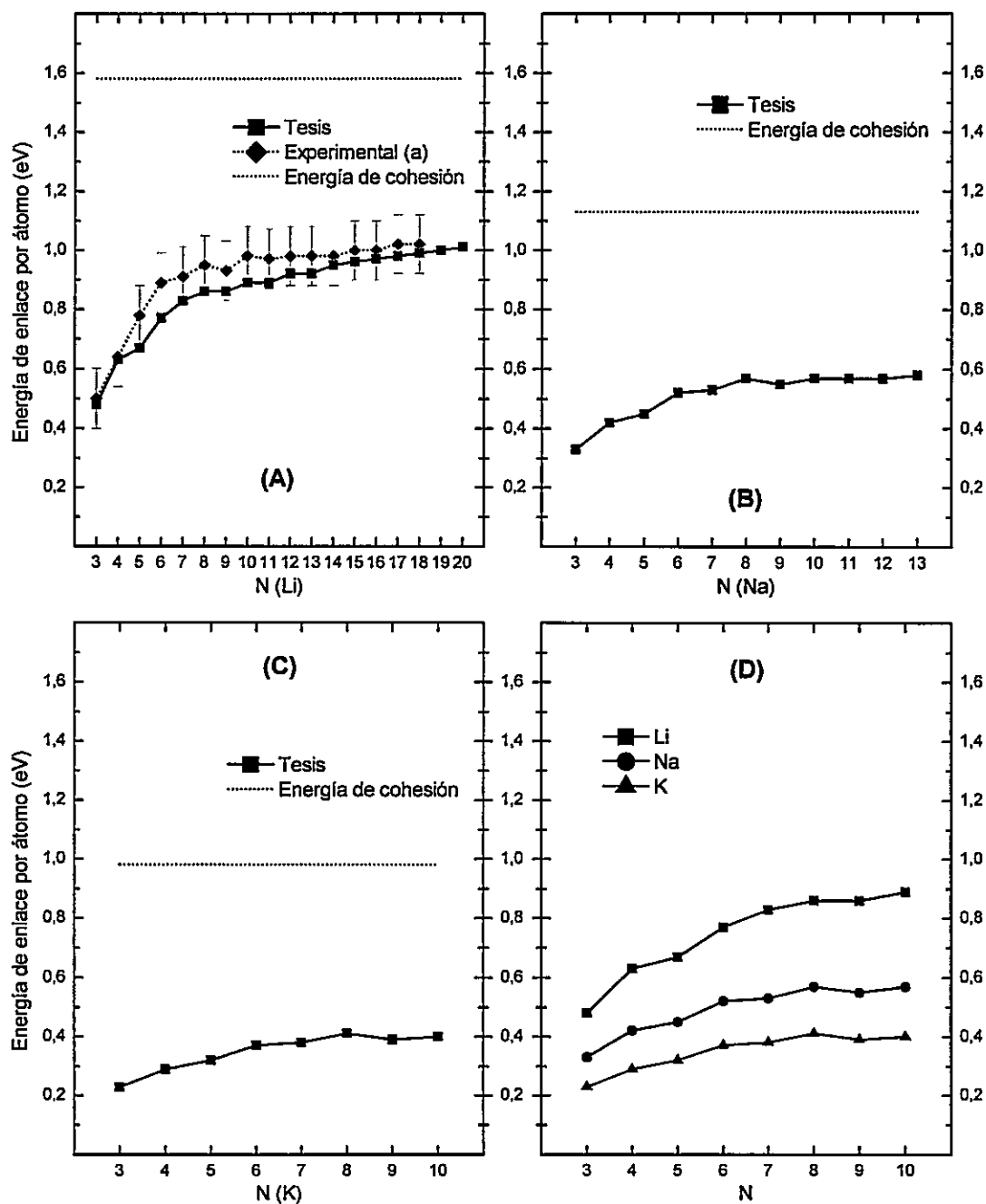


Figura 3.2. Energías de enlace por átomo para los clusters estudiados.

(a) Referencia 51.

3.3 Segunda diferencia de energía

La segunda diferencia de energía, definida como,

$$\Delta^2 E_n = E_{(n+1)} + E_{(n-1)} - 2E_n \quad (3.3)$$

es un criterio de estabilidad, pues cuantifica la estabilidad que muestra un cluster de n átomos con respecto a la pérdida o ganancia de un átomo. Corresponde a una dureza nuclear⁵² en una aproximación de diferencias finitas y puede interpretarse en consecuencia.

En la Figura 3.3A se muestra la segunda diferencia de energía para los clusters de litio. Al analizar su dependencia con el número de átomos en el cluster se pueden observar varios hechos. En primer lugar los clusters más estables siempre poseen un número par de constituyentes, con excepción del Li_7 que también muestra una segunda diferencia de energía positiva. También se observan las oscilaciones pares e impares que se han observado en otras propiedades. La mayor variación, de 0.64 eV, está entre Li_4 (D_{2h}) y Li_5 (C_{2v}), evidenciando, quizás, el paso de geometrías 2D a 3D. El valor máximo se encuentra para $n = 10$ y el mínimo para $n = 5$. En la Figura 3.3B se presenta la segunda diferencia de energía para el caso de los clusters de sodio. Al igual que en los clusters de litio, se pueden observar las oscilaciones par e impar, siendo los pares los más estables. El máximo valor se encuentra situado en $n = 8$, que en los clusters de sodio es un número mágico. El menor valor corresponde a $n = 9$. La Figura 3.3C muestra la segunda diferencia de energía para los clusters de potasio estudiados. Se observa claramente un máximo en $n = 8$, al igual que para los clusters de sodio, evidenciándose un número mágico en este caso. El menor valor para la

segunda diferencia de energía se encuentra para $n = 9$, coincidiendo también con el caso del sodio.

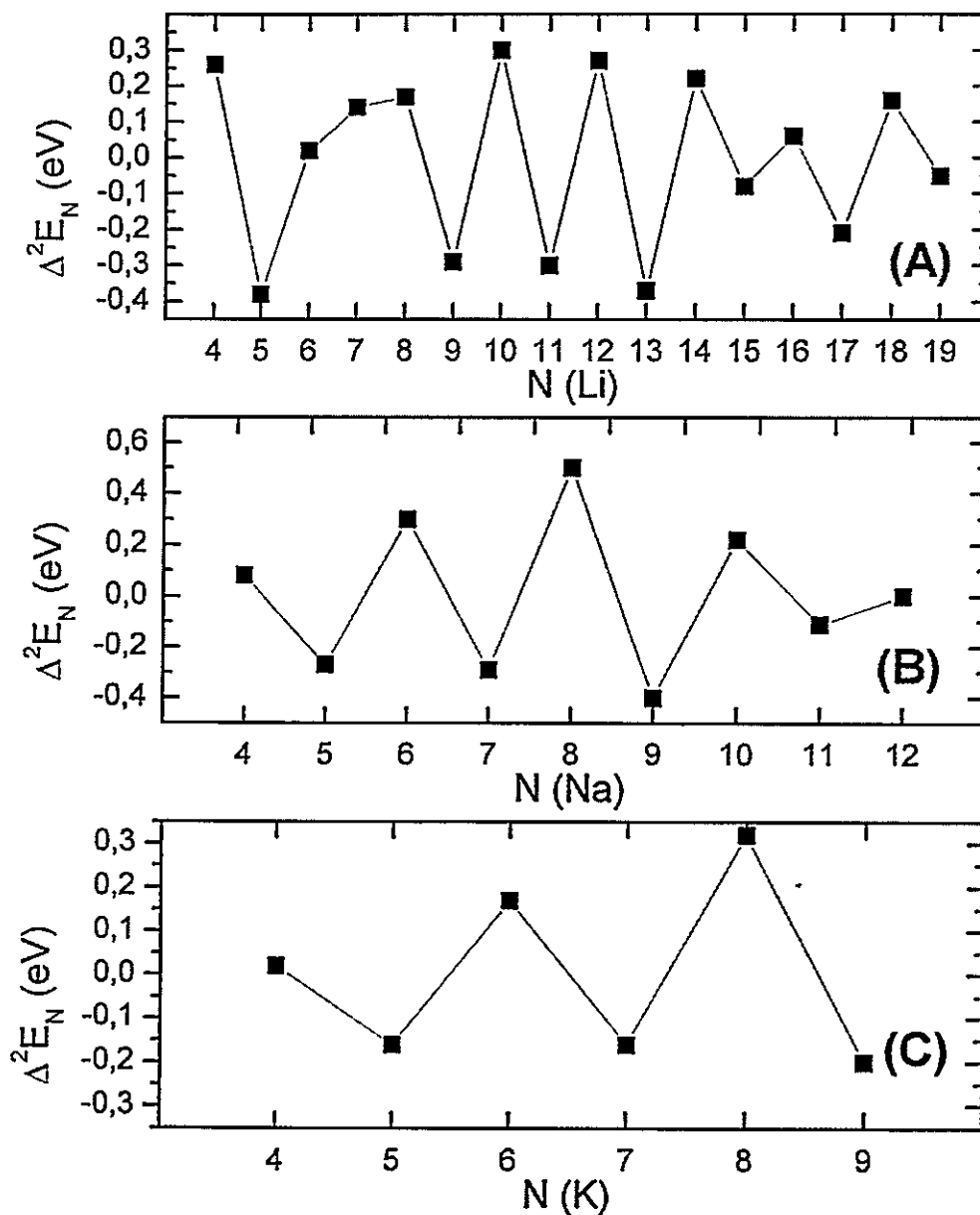


Figura 3.3. Segunda diferencia de energía para los clusters estudiados.

3.4 Polarizabilidad dipolar electrónica estática

La polarizabilidad dipolar electrónica estática es una medida de la distorsión experimentada por la densidad electrónica bajo la influencia de un campo eléctrico externo, y se puede expresar como una expansión de Taylor de la energía total en términos del campo eléctrico uniforme F , y siguiendo la convención de Einstein para la sumatoria, que establece que los subíndices repetidos indican una sumatoria sobre las tres componentes de las coordenadas cartesianas:

$$E = E^0 - \mu_a^0 F_a - \frac{1}{2} \alpha_{\alpha\beta} F_\alpha F_\beta - \frac{1}{6} \beta_{\alpha\beta\gamma} F_\alpha F_\beta F_\gamma - \frac{1}{24} \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} F_\alpha F_\beta F_\gamma F_\delta \dots \quad (3.4)$$

donde E^0 y μ_a^0 son la energía y el momento dipolar, respectivamente, en ausencia de campo eléctrico. $\alpha_{\alpha\beta}$ son los componentes del tensor de polarizabilidad dipolar.

Experimentalmente se puede obtener los valores de la polarizabilidad dipolar media, definida por:

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3} (\alpha_{XX} + \alpha_{YY} + \alpha_{ZZ}) \quad (3.5)$$

El poder medir experimentalmente la polarizabilidad dipolar estática es de gran importancia, ya que se puede relacionar⁵³⁻⁵⁷ con algunos conceptos químicos relacionados con la estabilidad como la dureza o la blandura no accesibles experimentalmente, complementando además algunos principios, como el de máxima dureza – mínima polarizabilidad.⁵⁷⁻⁵⁹ Para el cálculo de la polarizabilidad el uso de funciones difusas en el conjunto de base es muy importante. De hecho, existen conjuntos de bases especialmente diseñados⁶⁰ para el cálculo de la polarizabilidad. Sin embargo, el conjunto de base utilizado en este trabajo contiene suficientes funciones

difusas para asegurar que sea despreciable el error debido al conjunto de base.

En la Figura 3.4A se presentan los resultados de la polarizabilidad por átomo para los clusters de litio, los valores están expresados en Å^3 . Como se puede apreciar existe una clara correspondencia entre los valores calculados y los experimentales para los clusters de 5, 7, 9, 10, 14 y 20 átomos de litio. Los valores más alejados del valor experimental están en los clusters de 3, 6, 12 y 19 átomos. Este fenómeno podría estar dado por la posibilidad de que los isómeros detectados en el experimento sean diferentes a los calculados en este trabajo. La discrepancia que existe entre los valores teóricos y los experimentales ha sido discutida⁶¹ empleando métodos más sofisticados que el presente, obteniéndose resultados aún más alejados de los valores experimentales (por ejemplo, para el Li_4 , el valor calculado en este trabajo es de 13 Å^3 , y en el trabajo de Maroulis et al.⁶¹ se obtienen valores de 14.3 Å^3 al nivel CCSD(T), 14.1 Å^3 usando MP2, 14.3 Å^3 usando MP4, siendo el valor experimental⁶² de 12.1 Å^3) y permanece como un problema abierto. Entre las diferentes razones que se podrían esgrimir está, en primer lugar, el hecho de que muchas veces las polarizabilidades son medidas tomando como referencia la polarizabilidad del átomo de aluminio y han sido demostradas⁶³ las fuertes discrepancias (cerca de un 20%) que existe entre los valores teórico y experimental para este elemento. Otra razón de peso es la dependencia que muestra la polarizabilidad con la temperatura, ya que los cálculos se realizan a 0 K que es una temperatura muy diferente a las condiciones experimentales, aunque para los clusters de litio no parece ejercer mucha influencia. Tampoco se deben descartar los errores en los métodos teóricos y los errores en las mediciones experimentales. La tendencia en el caso teórico es a la disminución del valor de la polarizabilidad por átomo a medida que aumenta la nuclearidad, suavizando la pendiente, demostrando,

como apuntan Bonačić-Koutecký et al.⁶⁴, que aunque los clusters mayores tengan diferentes estructuras, las distribuciones electrónicas responden de una manera similar a la influencia del campo eléctrico externo.

En la Figura 3.4B se muestran los valores de polarizabilidad por átomo para los clusters de sodio, los valores están expresados en Å^3 . Al igual que en los valores experimentales, la polarizabilidad decrece gradualmente hasta $n = 8$, un número mágico, incrementándose para $n = 9$ y mostrando un comportamiento oscilatorio a partir de este punto, aunque en sentido contrario a los valores experimentales. De igual manera que en el caso de los clusters de litio, se puede observar que existe discrepancia entre los valores experimentales y los teóricos. En todos los casos se subestima el valor experimental de la polarizabilidad, sin importar el nivel de cálculo utilizado (por ejemplo, para Na_4 , con otros métodos más sofisticados, se han obtenido⁶⁵ los siguientes valores: 18.8 Å^3 , 18.7 Å^3 y 18.9 Å^3 a los niveles CCSD(T), MP2 y MP4, respectivamente, valores no muy alejados del valor calculado en esta tesis, 18.2 Å^3). Las razones para estas discrepancias son las mismas que para el caso de los clusters de litio, aunque en el caso del sodio puede que sí exista dependencia de la polarizabilidad con la temperatura.⁶⁶

En la Figura 3.4C se muestra la variación de la polarizabilidad por átomo para los clusters de potasio. Los valores de polarizabilidad están expresados en Å^3 . En este caso no se dispone de valores experimentales para realizar una comparación. Como se puede observar existen dos descensos bruscos en los valores de polarizabilidad, en el paso de $n = 3$ a $n = 4$, y de $n = 6$ a $n = 7$, donde el cambio de geometría es de un cluster plano a uno tridimensional. La polarizabilidad disminuye hasta $n = 8$, al igual que en el caso de los clusters de sodio, y luego aumenta su valor.

En la Figura 3.4D se presenta la variación periódica de la polarizabilidad por átomo. Se puede notar una mantención de la misma tendencia con respecto al aumento del número de átomos y un aumento del valor de la propiedad con el descenso en el grupo. Este fenómeno podría estar dado por el aumento del número de capas electrónicas al pasar del Li al K, lo que hace que los electrones estén menos atraídos por el núcleo, siendo su estructura menos compacta. Además se puede deber al aumento del tamaño de los enlaces, lo que hace que sean más largos y menos fuertes, por lo que la densidad electrónica estará menos localizada.

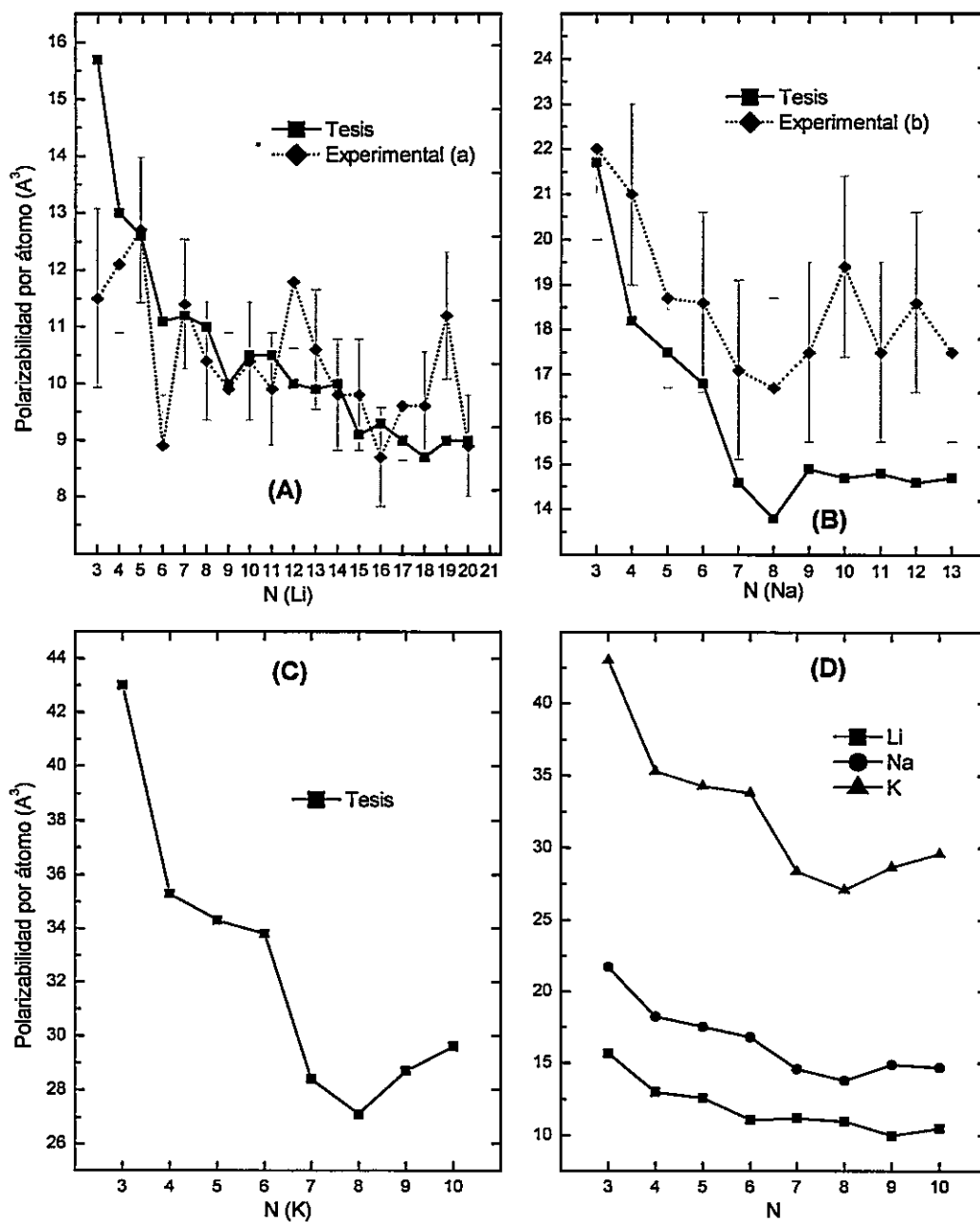


Figura 3.4. Polarizabilidad por átomo para los clusters estudiados.

(a) Referencia 62 ;(b) Referencia 67.

3.5 Propiedades ópticas. Quiralidad

Durante la comparación de los isómeros de K_{10} se notó que existían dos clusters prácticamente isoenergéticos ($\Delta E=0.00024$ eV) con CASI = 0.0036, por lo que el índice lo reportaba como el mismo cluster. Un análisis detallado de las geometrías de estas moléculas arrojó un resultado inesperado: las estructuras eran imágenes especulares. Para comprobar la suposición de que se estaba en presencia de isómeros ópticos se procedió a calcular el espectro Dicroísmo Circular Vibracional de estas moléculas.

En la Figura 3.5A se muestra el espectro calculado para estas estructuras. Como se puede observar, existe correspondencia entre los espectros de ambas, con pequeñas diferencias atribuibles al proceso de optimización de sus geometrías, siendo uno la imagen especular del otro.

El índice de semejanza CASI, por definición, no tiene en cuenta la geometría de la molécula, solamente la distribución de las cargas. Este hecho hace que el índice presente un valor por debajo del umbral definido (0.1) cuando se comparan clusters que presentan isomería óptica.

Comprobado este hecho, se procedió a realizar una búsqueda de isómeros ópticos en todos los clusters estudiados. Este estudio nos permitió crear algunas pautas para la generación de enantiómeros en clusters. La condición necesaria para que exista este tipo de isomería es que la molécula no presente elementos de simetría de ningún tipo, es decir, que sea C_1 . Para construir el enantiómero a partir de la geometría de un cluster dado basta solamente cambiar el signo de las coordenadas de un eje determinado, cualquiera de los tres, pero solamente uno.

En la Figura 3.5B se presenta el espectro VCD para un cluster de Li de 14 constituyentes. El enantiómero fue construido según las especificaciones dadas anteriormente. Existe una correspondencia exacta en la posición de las señales y en el valor de éstas (igual, pero de signo contrario). En total se obtuvieron 37 isómeros ópticos, 24 para los cluster de litio, 9 para los de sodio y 4 para los de potasio. De todos ellos se poseen los espectros VCD, solamente se muestra el de Li_{14} en aras de la simplicidad. Los espectros se construyeron mediante la convolución con curvas Gaussianas.

Es interesante notar que este es un caso especial de quiralidad, pues al contrario de las moléculas orgánicas donde el responsable del fenómeno es un carbono con hibridación sp^3 , en los clusters estudiados toda la molécula es quiral, es decir, la molécula como un todo, no uno de sus átomos constituyentes.

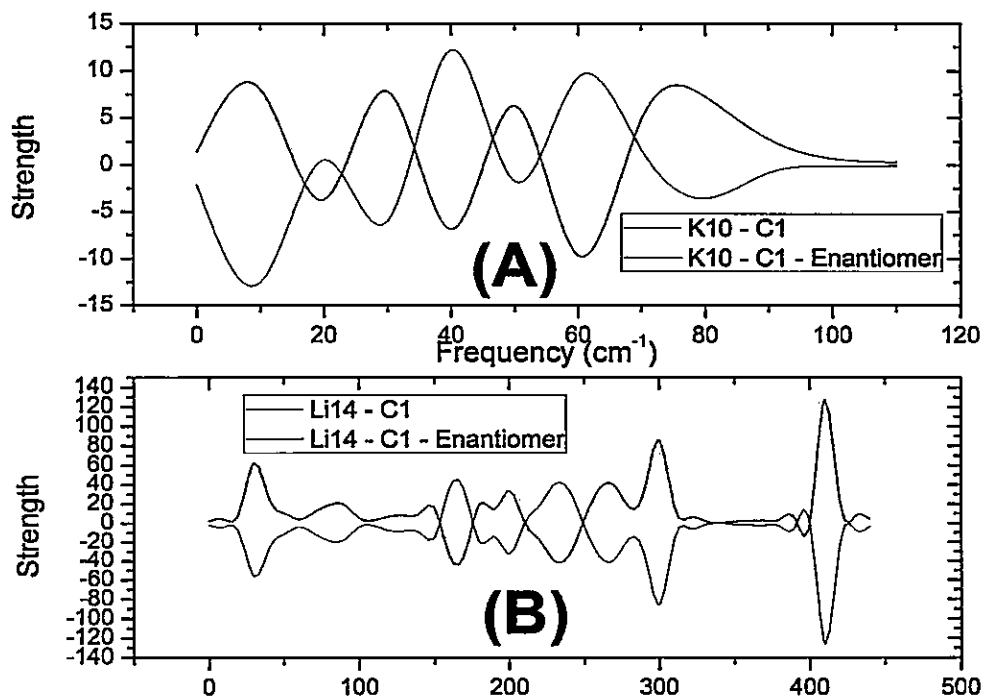


Figura 3.5. Espectros de dicroísmo circular vibracional. (A) Enantiómeros del cluster K_{10} (C_1). (B) Enantiómeros del cluster Li_{14} (C_1).

4 PREDICCIÓN DE NUEVOS CLUSTERS

4.1 Introducción

El diseño de nuevos clusters químicamente estables ha ganado importancia como parte de la estrategia para obtener materiales nanoestructurados. Desde el descubrimiento de la estructura de capa en los clusters de metales alcalinos,⁶⁸ el estudio teórico y experimental de los mismos ha conducido a una comprensión de sus propiedades fundamentales. Entre los clusters más estudiados están los de Litio, el elemento más ligero que posee carácter metálico bajo condiciones normales y que, al tener solamente tres electrones, hace que su estudio sea computacionalmente menos demandante que los de los otros metales alcalinos. Posee solamente un electrón *s* de valencia, la hipersuperficie de energía de sus clusters posee muchos mínimos locales y no hay tendencia a formar enlaces direccionales como pasa con los elementos con electrones *p* y *d*.

Se han realizado varios estudios de clusters binarios, en particular de aquellos formados por elementos mono- y divalentes combinados con un elemento más electronegativo. Ejemplos de estos clusters son Cs_nO_m ,⁶⁹ Li_nH_m ,^{70,71} Mg_nO_m ,⁷² y Ca_nO_m .⁷³ Todos con enlaces iónicos estequiométricos y en algunos casos, con una parte puramente iónica localizada y una parte metálica delocalizada.

Este capítulo de la tesis se concentra en un cluster binario en particular, el Li_{10}O . La primera evidencia experimental de un cluster binario de litio y oxígeno fue el sistema

Li_3O , descubierto por Wu et al.⁷⁴ Este mismo grupo confirmó luego la existencia⁷⁵ de Li_4O y Li_5O . Por otra parte, se ha encontrado⁷⁶ que el ión Li_6O^{4+} es el núcleo de el cluster fosfanediada de dilitio, con una simetría O_h . El mismo núcleo se ha encontrado⁷⁷ en cristales de benzamidinatos de litio. Sin embargo, el cluster neutro Li_6O no ha sido aislado y los cálculos predicen⁷⁸ que posee una simetría D_{3d} . En ninguno de estos sistemas se cumple la regla del octeto para el segundo período de la tabla periódica, por lo que se ha acuñado el término "oxígeno hipervalente". De hecho, cálculos realizados por Schleyer et al.⁷⁹ han predicho que los clusters de litio y oxígeno tienen al oxígeno ubicado en el centro, y que son estables con respecto a la pérdida de una molécula de litio o un átomo de oxígeno. Al ser el oxígeno una especie más electronegativa, acepta dos electrones del esqueleto de átomos de litio y las dos cargas positivas se distribuyen entre los átomos de litio. Por tanto, la geometría se debe reestructurar de forma tal que disminuya la repulsión electrostática, contribuyendo a la estabilidad. Jones et al.³³ han realizado estudios computacionales de clusters de Li_n ($n = 2-10$) y Li_nO ($n = 1-9$) y Bonacić-Koutecký et al.⁸⁰ han estudiado los miembros menores de la serie Li_nO ($n = 3,4$). Las moléculas "hiperlitiadas" han sido estudiadas por Schleyer y otros.^{79,81} Ellos han resaltado la importancia de estas moléculas para comprender la nueva clase de moléculas no estequiométricas. Experimentalmente, la familia de clusters de óxidos de litio se han producido a partir de una fuente de vaporización por láser y se han medido sus energías de ionización.⁸²⁻⁸⁴ Las energías de ionización medidas en la referencia [83] muestran claramente un máximo en Li_6O y Li_{10}O , que ha sido bien explicado mediante el modelo de capas.

El sistema a investigar, Li_{10}O , no ha sido estudiado de forma detallada hasta la fecha. En el estudio sistemático de clusters homonucleares de metales alcalinos,

realizado en el marco de esta tesis, encontramos que entre los isómeros de Li_{10} , existía uno con forma tetraédrica, una simetría que está 15.0 kcal/mol por encima del más estable. Este cluster T_d representa una pirámide. La importancia de tener forma tetraédrica ha sido enfatizada anteriormente. Pyykkö propuso una serie de clusters tetraédricos de cadmio.⁸⁵ Se ha aislado experimentalmente⁸⁶ el cluster tetraédrico de oro Au_{20} , y ha sido observado en solución coordinado con ocho ligandos⁸⁷ PPh_3 (Ph = Fenil) y también se ha propuesto⁸⁸ un cluster bipiramidal de treinta átomos de aluminio, Al_{30} . Todos estos antecedentes motivaron a prestar más atención a las propiedades del Li_{10} piramidal. Este cluster posee una carga negativa de casi dos electrones en el centro de la pirámide. Además, su configuración electrónica, $a_1^2 t_2^6 a_1^2$, sugiere que si se eliminan dos electrones aparece una capa cerrada, aumentando el gap de energía e incrementando la estabilidad.

4.2 Metodología

Los isómeros más estables de Li_{10} son los mostrados en el Capítulo 2. El conjunto de clusters de Li_n y las otras especies Li_nO fueron optimizadas con el programa Gaussian03²¹ mediante el método Kohn-Sham, el funcional híbrido B3LYP²²⁻²⁵ y un conjunto de base 6-311++G(3df,3pd).⁸⁹⁻⁹⁴ En todos los casos se realizó un análisis vibracional para discriminar entre mínimos y estructuras no estables en la superficie de energía potencial y para confirmar la estabilidad de las estructuras. La mayoría de los cálculos también se realizaron con el funcional B3PW91^{95,96} y un conjunto de base menor para calibrar la exactitud de los resultados, sin encontrarse diferencias significativas. Para los clusters más importantes, Li_{10} y Li_{10}O , se realizaron cálculos de energía a CCSD(T)/6-311++G(d) sobre la geometría optimizada a B3LYP.

Se realizó un análisis de población (NPA, Natural Population Analysis) utilizando la implementación del método NBO⁹⁷ en el programa Gaussian03²¹. El análisis topológico de la ELF⁹⁸⁻¹⁰⁰ (Electron Localization Function) y su población electrónica asociada se realizó con el programa TOPMOD.¹⁰¹ Las isosuperficies de la ELF se representaron utilizando el programa UCSF Chimera.^{102,103}

La ELF se define⁹⁸ en términos del exceso de densidad de energía cinética local debido al Principio de exclusión de Pauli,

$$ELF = \left[1 + \left(\frac{D}{D_h} \right)^2 \right]^{-1} \quad (4.1)$$

donde D se expresa en términos de densidad de energía cinética local, T , del sistema fermiónico no interactuante, y el funcional de von Weizsäcker, T_w ,

$$D = T_s - T_w, \quad T_s = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla \phi_i|^2, \quad T_w = \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho} \quad (4.2)$$

y D_h es la densidad de energía cinética del gas homogéneo de electrones con una densidad igual a la densidad local,

$$D_h = C_F \rho^{\frac{5}{3}} \quad (4.3)$$

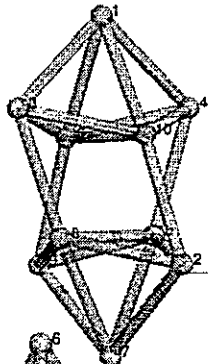
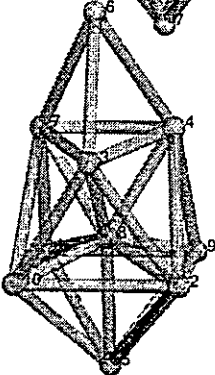
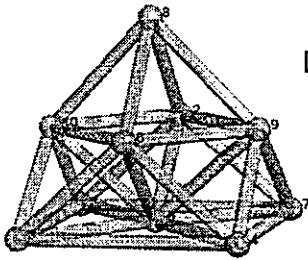
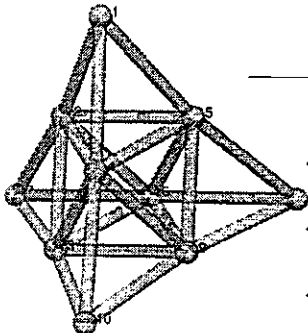
donde C_F es la constante de Fermi. La ELF puede tomar valores en el rango de 0 a 1, donde 1 corresponde a una localización perfecta (por ejemplo, par de electrones con espines antiparalelos o el caso de un electrón solo). El valor 0.5 corresponde a una delocalización perfecta (una situación análoga a la del gas homogéneo de electrones, por ejemplo, el modelo Jellium). Teniendo en cuenta esto, está claro la importancia de la ELF para el estudio de la naturaleza y comportamiento de los enlaces en las

diferentes regiones de un cluster.¹⁰⁴⁻¹⁰⁶

4.3 Resultados y discusión

Los parámetros geométricos y las energías relativas calculadas a B3LYP/6-311++G(3df,3pd), B3LYP/6-311++G(d) y CCSD(T)/6-311++G(d) de los clusters de Li₁₀ se muestran en la Tabla 4.1. El isómero más estable es el D_{2d}, seguido por el C_s, con una energía relativa de 2.06 kcal/mol. Los isómeros C_{4v} y T_d son mayores en energía en 13.55 kcal/mol y 14.99 kcal/mol, respectivamente. Es importante resaltar que el cluster T_d no ha sido propuesto antes y que además, es el más compacto de los isómeros de Li₁₀ investigados, teniendo la menor distancia promedio entre los átomos adyacentes.

Tabla 4.1. Estructuras, energías relativas y distancias de enlace de los clusters Li_{10} .

Clusters	ΔE (kcal/mol)	Distancias de enlace (Å)
	Li_{10} (D_{2d})	
	0.0 (a)	$\text{Li}_3\text{-Li}_{6,10}$, $\text{Li}_4\text{-Li}_{6,10}$, $\text{Li}_2\text{-Li}_{5,8}$, $\text{Li}_9\text{-Li}_{5,8}$ = 2.852
	0.0 (b)	$\text{Li}_1\text{-Li}_{3,4}$, $\text{Li}_7\text{-Li}_{2,9}$ = 3.186; $\text{Li}_1\text{-Li}_{6,10}$, $\text{Li}_7\text{-Li}_{5,8}$ = 2.993
	0.0 (c)	$\text{Li}_2\text{-Li}_{10}$, $\text{Li}_3\text{-Li}_8$, $\text{Li}_4\text{-Li}_5$, $\text{Li}_6\text{-Li}_9$ = 3.077
	Li_{10} (C_s)	
	2.1 (a)	$\text{Li}_8\text{-Li}_{2,10}$ = 2.462; $\text{Li}_8\text{-Li}_{1,9}$ = 2.495; $\text{Li}_1\text{-Li}_9$ = 3.323
	2.2 (b)	$\text{Li}_5\text{-Li}_{1,9}$ = 3.143; $\text{Li}_5\text{-Li}_{2,10}$ = 3.179; $\text{Li}_8\text{-Li}_{4,7}$ = 2.695
	0.6 (c)	$\text{Li}_8\text{-Li}_3$ = 2.793; $\text{Li}_3\text{-Li}_{4,7}$ = 2.830; $\text{Li}_4\text{-Li}_7$ = 2.901
		$\text{Li}_3\text{-Li}_6$ = 3.108; $\text{Li}_6\text{-Li}_{4,7}$ = 3.162
		$\text{Li}_1\text{-Li}_7$, $\text{Li}_4\text{-Li}_9$ = 3.182
	$\text{Li}_2\text{-Li}_4$, $\text{Li}_7\text{-Li}_{10}$ = 3.539; $\text{Li}_3\text{-Li}_{2,10}$ = 3.196	
	Li_{10} (C_{4v})	
	13.5 (a)	$\text{Li}_2\text{-Li}_{9,10}$; $\text{Li}_6\text{-Li}_{9,10}$ = 2.992; $\text{Li}_1\text{-Li}_{3,7}$; $\text{Li}_4\text{-Li}_{3,7}$ = 4.421
	13.5 (b)	$\text{Li}_1\text{-Li}_{2,10}$, $\text{Li}_3\text{-Li}_{6,10}$, $\text{Li}_4\text{-Li}_{6,9}$, $\text{Li}_7\text{-Li}_{2,9}$ = 2.930
	12.1 (c)	$\text{Li}_8\text{-Li}_{2,6,9,10}$ = 3.062; $\text{Li}_5\text{-Li}_{1,3,4,7}$ = 3.126
	$\text{Li}_5\text{-Li}_{2,6,9,10}$ = 2.819	
	Li_{10} (T_d)	
	15.0 (a)	$\text{Li}_2\text{-Li}_{3,4,6,7}$, $\text{Li}_3\text{-Li}_{4,7,9}$, $\text{Li}_9\text{-Li}_{4,6,7}$, $\text{Li}_4\text{-Li}_6$, $\text{Li}_6\text{-Li}_7$ = 2.639
	15.1 (b)	$\text{Li}_1\text{-Li}_{2,3,4}$, $\text{Li}_5\text{-Li}_{2,6,7}$, $\text{Li}_8\text{-Li}_{3,7,9}$, $\text{Li}_{10}\text{-Li}_{4,6,9}$ = 3.181
	15.0 (c)	

(a) B3LYP/6-311++G(3df,3pd); (b) B3LYP/6-311++G(d); (c) CCSD(T)/6-311++G(d).

En el estudio de los clusters de Li_{10} , encontramos que de los cuatro isómeros, tres de ellos (D_{2d} , C_{4v} and T_d) poseen un espacio interior "vacío" en sus estructuras que le permiten alojar un heteroátomo para formar un cluster tipo "jaula". El análisis de la ELF, utilizando una isosuperficie de 0.85 (Figura 4.1), muestra que el cluster T_d es la mejor elección para este tipo de cluster debido a que es el único con un basin* en el centro de la molécula con una población de dos electrones. Los otros clusters no tienen este basin interno. Este isómero tiene otros cuatro basines con máximos entre los átomos de los vértices de las subunidades tetraédricas externas, con una población de dos electrones. El análisis de la isosuperficie muestra enlaces multicéntricos y multielectrónicos, del tipo 4 centros – 2 electrones (4c-2e).

El escenario para el isómero D_{2d} es completamente diferente al del T_d , siendo caracterizado por la existencia de ocho basines con una población electrónica entre 1.17 y 1.27 electrones. Cuatro de esos basines están ubicados en las subunidades tetraédricas que están situadas en las partes superior e inferior del cluster y las otras cuatro en las subunidades tetraédricas que son parte del interior. El análisis de isosuperficie revela enlaces multicéntricos, del tipo 4c-1e para los enlaces interiores, superiores e inferiores.

En el isómero C_s se puede constatar la existencia de subunidades tetraédricas y tres basines, uno en la subunidad tetraédrica superior, con una población de dos electrones, el otro en la subunidad del interior con una población de aproximadamente cinco electrones, y el menor ubicado en la subunidad piramidal con una población de aproximadamente tres electrones. El análisis de isosuperficie muestra la existencia de tres grupos de enlaces, de 4c-2e, multicéntrico-5e y de 5c-3e para las subunidades

* El vocablo "Basin" se traduce al español como "Cuenca"

superior, interior e inferior, respectivamente.

El isómero C_{4v} posee 5 basines, con máximos entre los átomos de los vértices de las subunidades tetraédricas externas, mostrando enlaces del tipo 4c-2c cada uno.

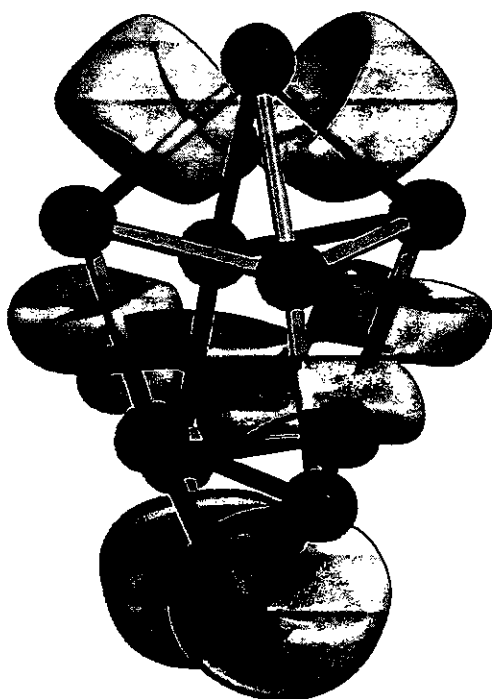
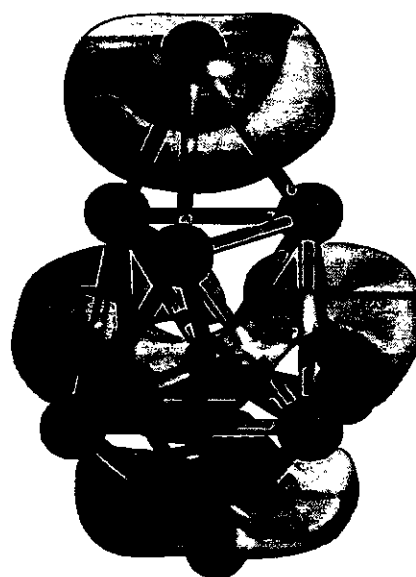
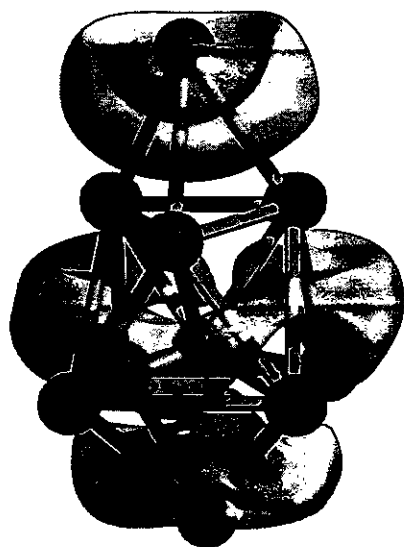
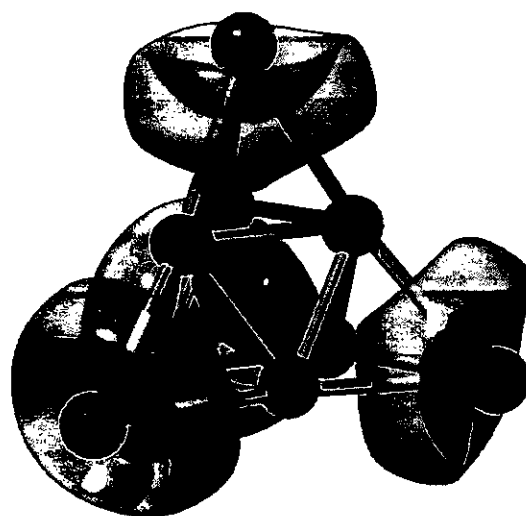
 $\text{Li}_{10} (\text{D}_{2d})$  $\text{Li}_{10} (\text{C}_s)$  $\text{Li}_{10} (\text{C}_{4v})$  $\text{Li}_{10} (\text{T}_d)$

Figura 4.1. Isosuperficies ELF de los clusters de Li₁₀.

El análisis del diagrama de energía (Figura 4.2) de los isómeros de Li_{10} apoya la elección del isómero con simetría T_d ya que la remoción de un par electrónico trae como consecuencia que el catión sea más estable (conduce a un estado con una triple degeneración), con un incremento del gap de 1.38 eV. La remoción de un par electrónico en los otros isómeros conduce a una doble degeneración para el cluster D_{2d} con un incremento del gap de 0.13 eV, y una cuasidegeneración en el isómero C_{4v} con una diferencia de 0.0016 eV entre un orbital a_1 y dos orbitales e . El incremento del gap para este isómero es de 1.68 eV. En el caso de el cluster C_s , la remoción del par electrónico resulta en un cluster no estable (una frecuencia imaginaria de $12.9i \text{ cm}^{-1}$).

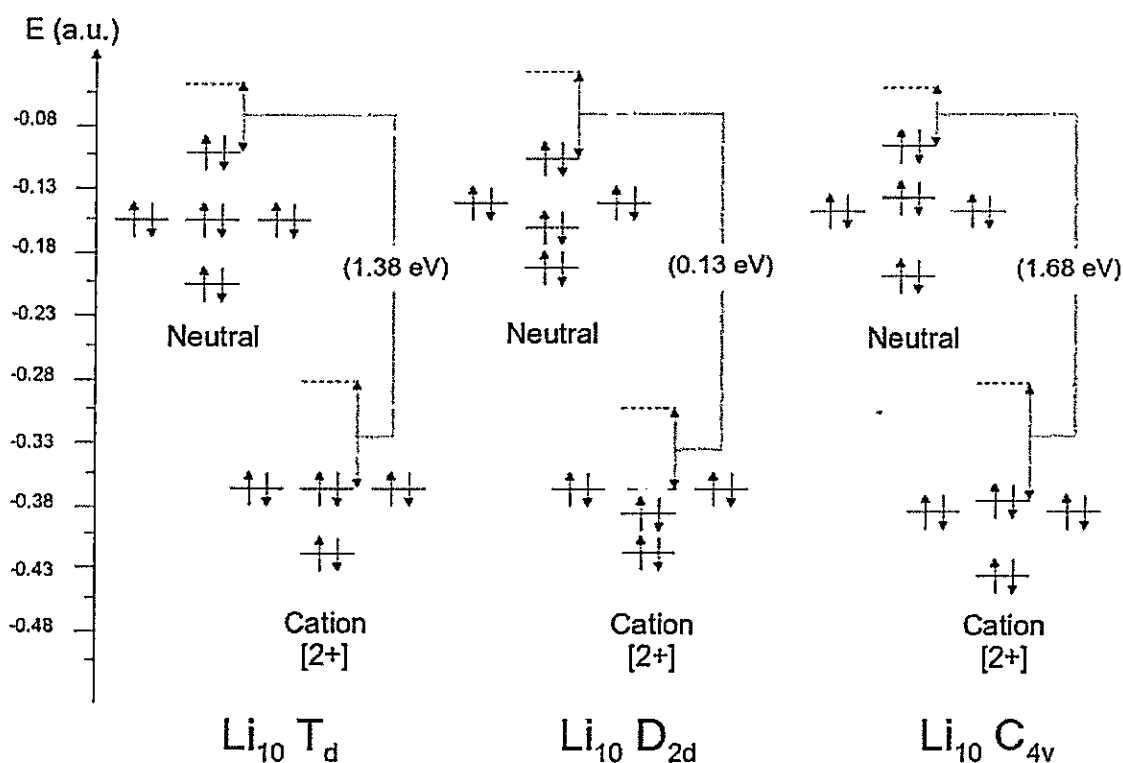
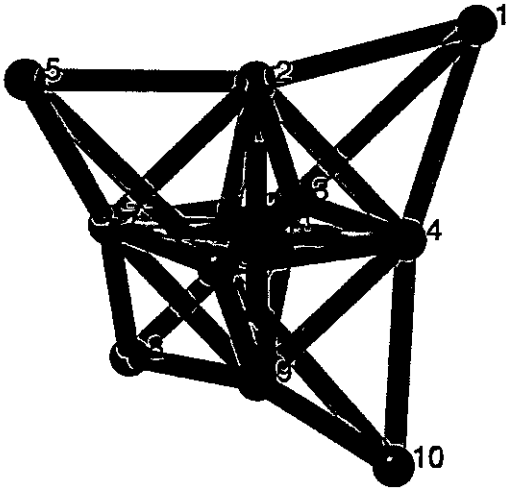
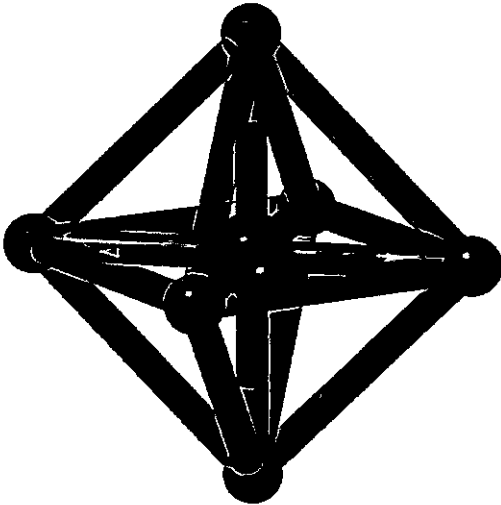


Figura 4.2. Diagrama de energía de los clusters de Li_{10} (neutros y catiónicos). Las líneas discontinuas corresponden a los estados no ocupados (LUMO). Los valores entre paréntesis representan el incremento del gap como resultado de la remoción de un par electrónico.

La existencia de un basin interior con dos electrones y el incremento del gap cuando se remueven dos electrones en el isómero T_d sugiere la posibilidad de la inclusión de un átomo capaz de tomar esos dos electrones "interiores" y formar un cluster tipo "jaula". El candidato perfecto debe ser un átomo del grupo VI de la tabla periódica, ya que éstos solamente necesitan dos electrones para completar su capa exterior. La elección del oxígeno tiene que ver con que existe evidencia experimental⁷⁶ de la existencia de $[Li_6O]^{4+}$, el cual puede ser utilizado como un núcleo para el crecimiento de un cluster $Li_{10}O$. Las distancias experimentales Li-O en el agregado $[Li_6O]^{4+}$ están entre 1.81-1.90 Å, mientras que en nuestros cálculos son de 1.87 Å, valor que está en concordancia con los datos experimentales. Se realizaron cálculos con el cluster $Li_{10}S$, pero éste no es estable, tiene tres frecuencias imaginarias degeneradas de $81.4i\text{ cm}^{-1}$ a un nivel B3LYP/6-31G(d). Al descender en el grupo I de la tabla periódica, se encontró que los clusters $Na_{10}O$ y $K_{10}O$ son estables, a pesar del hecho de que, de acuerdo a nuestros cálculos, no existen clusters Na_{10} y K_{10} con simetría T_d , demostrando este hecho la importancia del oxígeno como centro estabilizador.

Los principales parámetros geométricos de $Li_{10}O$ se muestran en la Tabla 4.2. También se presentan los del cluster Li_6O (O_h). Como se puede observar en las Tablas 4.1 y 4.2, las distancias entre los átomos de Li son las mismas en ambos clusters, Li_{10} y $Li_{10}O$, 2.639 Å para los enlaces horizontales y 3.181 Å para los enlaces ubicados en los bordes del tetraedro, mientras que las distancias entre los átomos de Li, y los átomos de Li y O son un 1.9% menores que en el cluster Li_6O . Es notable que la inclusión de un átomo de oxígeno dentro del cluster Li_{10} no aumente las distancias Li-Li.

Tabla 4.2. Estructuras y distancias de enlace de los clusters Li_{10}O y Li_6O .

Clusters	Distancias de enlace (Å)
	$\text{Li}_{2,3,4,6,7,9}\text{-O} = 1.866$ $\text{Li}_3\text{-Li}_{2,4}, \text{Li}_4\text{-Li}_6, \text{Li}_7\text{-Li}_9 = 2.639$ $\text{Li}_1\text{-Li}_{2,3,4}, \text{Li}_2\text{-Li}_5, \text{Li}_3\text{-Li}_8, \text{Li}_4\text{-Li}_{10} = 3.181$
$\text{Li}_{10}\text{O} (\text{T}_d)$	
	$\text{Li-O} = 1.902$ $\text{Li-Li} = 2.690$
$\text{Li}_6\text{O} (\text{O}_h)$	

Para verificar que el cluster Li_{10}O T_d estaba entre los más estables de los isómeros de Li_{10}O se realizó un búsqueda usando el mismo algoritmo y metodología utilizados para la generación de los isómeros de los clusters de Li, Na y K. Las estructuras y energías relativas de los clusters Li_{10}O encontrados mediante esta propuesta se muestran en la Tabla 4.3.

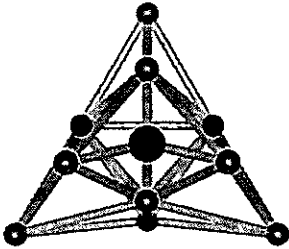
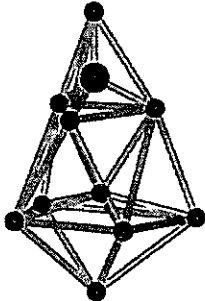
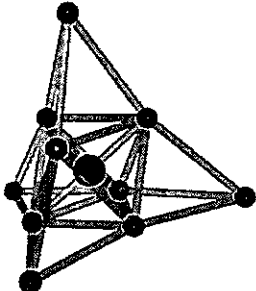
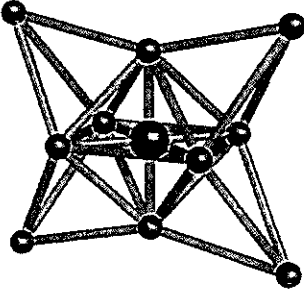
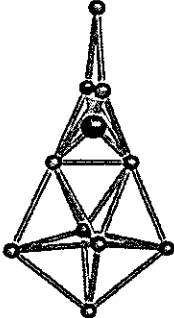
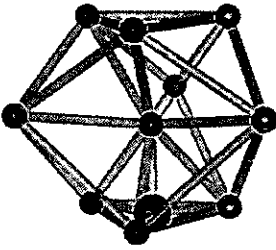
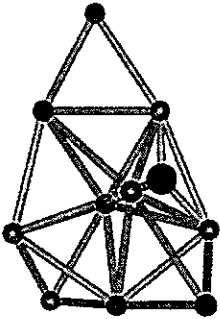
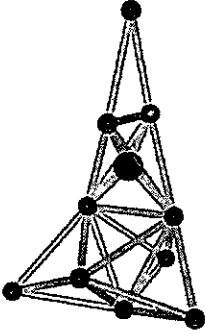
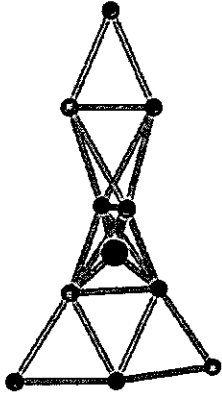
Como se puede observar, el cluster T_d es, de hecho, uno de los más estables, estando solamente 5.5 kcal/mol por encima del isómero más estable de la serie (C_1) a un nivel B3LYP/6-311++G(3df,3pd) y a un nivel CCSD(T)/6-311++G(d) se convierte en el segundo en estabilidad con solamente una diferencia de 2.6 kcal/mol. Esta diferencia de energía es tan pequeña que es imposible excluir su existencia a temperatura ambiente.

Es interesante también observar con atención las estructuras geométrica y electrónica de estos isómeros. Además del cluster T_d , dos de ellos, el más estable con simetría C_1 y el cuarto, con simetría C_{2v} , contienen el átomo de oxígeno en el centro de la estructura, ver Tabla 4.3.

De acuerdo al modelo de capa electrónica, estos clusters deberían tener una tendencia a poseer solamente ocho electrones en la superficie. Para estudiarlos con detenimiento, se procedió a eliminar el átomo de oxígeno y a relajar el esqueleto Li_{10} . Sin embargo, no corresponden a mínimos sino a puntos de inflexión de la superficie de energía potencial, con una y dos frecuencias imaginarias, respectivamente. A pesar de que no representaran mínimos, se calculó la ELF del esqueleto Li_{10} fijo y se encontró que solamente la estructura C_{2v} posee un basin en el centro de la armazón tipo jaula, al igual que el isómero T_d .

Es notable que solamente los clusters T_d y C_{2v} poseen una subestructura Li_6 que forma un octaedro perfecto. Esta alta simetría puede explicar porqué el modelo de capa electrónica funciona solamente para estos isómeros, ya que es sabido que el modelo funciona mucho mejor para las estructuras más simétricas. Por lo tanto, queda claro que, entre todos los isómeros estables de $Li_{10}O$, solamente el que posee simetría T_d tiene un basin en el centro de la jaula.

Tabla 4.3. Estructuras y energías relativas de los clusters de Li_{10}O .

Li_{10}O (C_1)	Li_{10}O (C_s)	Li_{10}O (T_d)
		
$\Delta E = 0.0$ kcal/mol (a) $\Delta E = 0.0$ kcal/mol (b)	$\Delta E = 4.9$ kcal/mol (a) $\Delta E = 4.2$ kcal/mol (b)	$\Delta E = 5.5$ kcal/mol (a) $\Delta E = 2.6$ kcal/mol (b)
Li_{10}O (C_{2v})	Li_{10}O (C_{2v})	Li_{10}O (C_1)
		
$\Delta E = 7.7$ kcal/mol (a) $\Delta E = 6.2$ kcal/mol (b)	$\Delta E = 9.0$ kcal/mol (a) $\Delta E = 10.7$ kcal/mol (b)	$\Delta E = 9.7$ kcal/mol (a) $\Delta E = 7.6$ kcal/mol (b)
Li_{10}O (C_1)	Li_{10}O (C_1)	Li_{10}O (C_{2v})
		
$\Delta E = 13.5$ kcal/mol (a) $\Delta E = 13.5$ kcal/mol (b)	$\Delta E = 17.1$ kcal/mol (a) $\Delta E = 17.5$ kcal/mol (b)	$\Delta E = 23.2$ kcal/mol (a) $\Delta E = 24.3$ kcal/mol (b)

(a) B3LYP/6-311++G(3df,3pd). (b) CCSD(T)/6-311++G(d).

Para estudiar la posible existencia del cluster Li_{10}O se exploraron los canales de disociación del mismo. Como el enlace iónico oxígeno-litio es el más fuerte, se estudiaron todas las posibilidades del tipo $\text{Li}_{10}\text{O} \rightarrow \text{Li}_{10-n}\text{O} + \text{Li}_n$. Las geometrías de los clusters involucrados, Li_n y Li_{10-n}O , fueron obtenidas utilizando la metodología implementada en este trabajo.

Para el caso de los clusters de Li_n , las geometrías optimizadas fueron tomadas del trabajo realizado en el capítulo 2. Los isómeros son similares a los obtenidos en los cálculos de Jones et al.³³, excepto en el caso de Li_7 , Li_8 , Li_9 y Li_{10} . Para Li_7 , ellos reportan una estructura C_{3v} mientras que en el presente trabajo encontramos que la estructura más estable tiene simetría D_{5h} , coincidiendo con la estructura reportada por Boustani et al.⁸⁰ basadas en cálculos HF. En el caso de Li_8 , Jones et al.³³ reportan una estructura D_{5h} , mientras que en este trabajo se encontró una estructura T_d como la más estable, coincidiendo nuevamente con Boustani et al.⁸⁰ Para Li_9 , consideran poco prudente hacer una predicción acerca del isómero más estable. En este trabajo reportamos al cluster C_{4v} como la estructura más estable para este número de átomos de Li. En el caso de Li_{10} , Jones et al.³³ reportan un isómero C_1 ; nosotros encontramos un isómero D_{2d} como el isómero más estable.

En la Figura 4.3 se presentan los clusters más estables para el Li_nO , con sus correspondientes distancias de enlace dadas en la Tabla 4.4. Los isómeros encontrados en este trabajo coinciden mejor con los reportados por Lievens et al.⁸² que con los de Jones et al.³³, excepto en el caso del Li_7O , que Lievens et al.⁸² reportan una estructura C_{2v} y nosotros encontramos un isómero C_s (coincidiendo con Jones et al.³³). Las estructuras reportadas por Viallon et al.⁸³ son, en general, más simétricas.

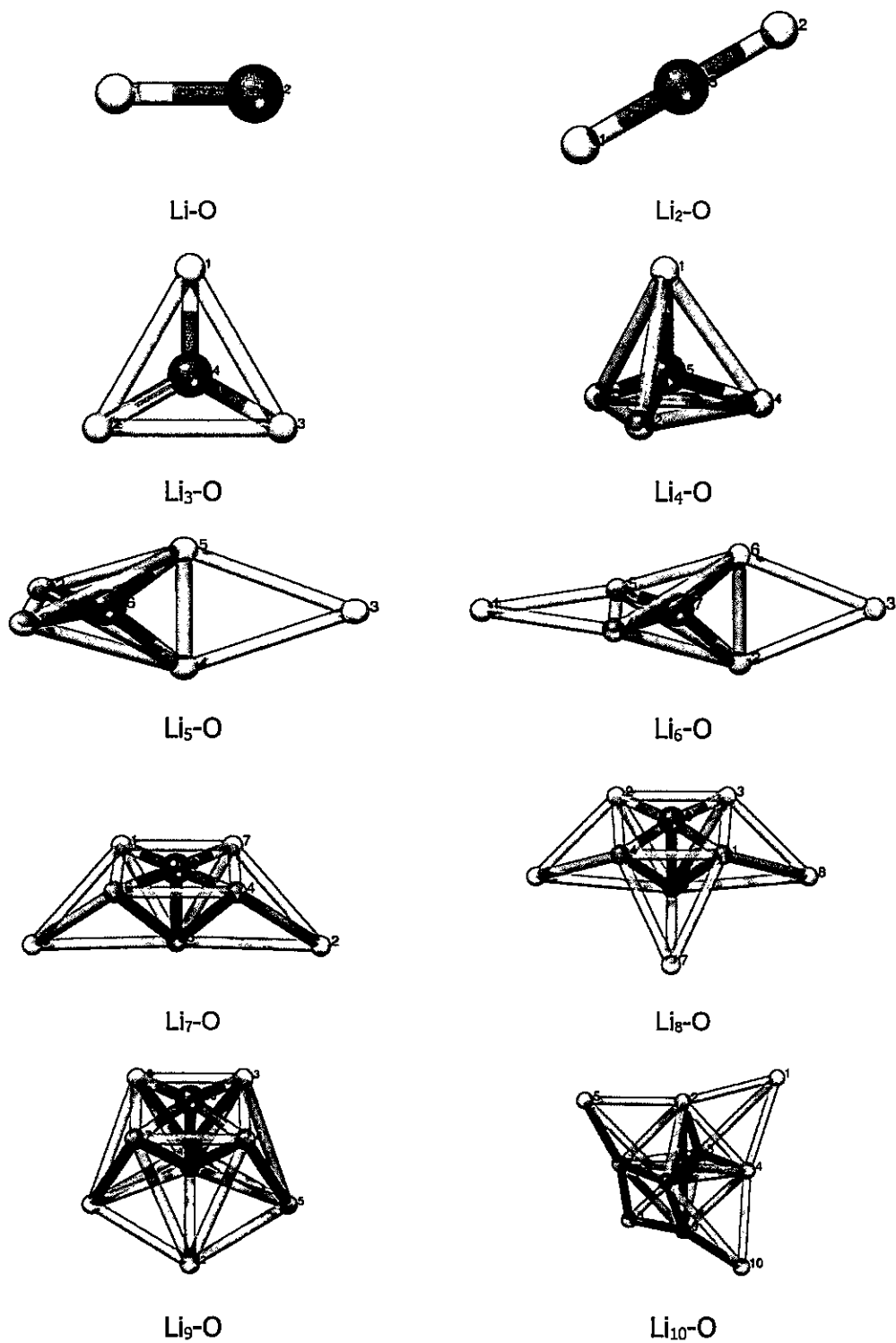


Figura 4.3. Geometrías optimizadas de los clusters Li_nO .

Tabla 4.4. Distancias de enlace para los clusters de Li_nO .

Clusters	Distancias de enlace (Å)
Li-O	$\text{Li-O} = 1.690$
$\text{Li}_2\text{-O}$	$\text{Li}_{1,2}\text{-O} = 1.611$
$\text{Li}_3\text{-O}$	$\text{Li}_{1,2,3}\text{-O} = 1.670$; $\text{Li}_1\text{-Li}_{2,3}$, $\text{Li}_2\text{-Li}_3 = 2.892$
$\text{Li}_4\text{-O}$	$\text{Li}_{1,2,3,4}\text{-O} = 1.731$; $\text{Li}_1\text{-Li}_{2,4}$, $\text{Li}_3\text{-Li}_{2,4} = 2.826$
$\text{Li}_5\text{-O}$	$\text{Li}_{1,2}\text{-O} = 1.732$; $\text{Li}_{4,5}\text{-O} = 1.758$; $\text{Li}_1\text{-Li}_2 = 2.541$; $\text{Li}_4\text{-Li}_5 = 2.387$; $\text{Li}_3\text{-Li}_{4,5} = 3.020$
$\text{Li}_6\text{-O}$	$\text{Li}_{2,4,5,6}\text{-O} = 1.748$; $\text{Li}_2\text{-Li}_6$, $\text{Li}_4\text{-Li}_5 = 2.385$; $\text{Li}_1\text{-Li}_{4,5}$, $\text{Li}_3\text{-Li}_{2,6} = 3.017$
$\text{Li}_7\text{-O}$	$\text{Li}_{1,7}\text{-O} = 1.832$; $\text{Li}_{4,6}\text{-O} = 1.791$; $\text{Li}_3\text{-O} = 1.897$
	$\text{Li}_1\text{-Li}_6$, $\text{Li}_4\text{-Li}_7 = 2.443$; $\text{Li}_1\text{-Li}_7 = 2.586$; $\text{Li}_4\text{-Li}_6 = 2.754$; $\text{Li}_3\text{-Li}_{1,7} = 2.573$
	$\text{Li}_3\text{-Li}_{4,6} = 2.623$; $\text{Li}_1\text{-Li}_5$, $\text{Li}_2\text{-Li}_7 = 3.098$; $\text{Li}_2\text{-Li}_4$, $\text{Li}_5\text{-Li}_6 = 2.916$
$\text{Li}_8\text{-O}$	$\text{Li}_{1,4}\text{-O} = 1.859$; $\text{Li}_{2,3}\text{-O} = 1.767$; $\text{Li}_5\text{-O} = 1.894$
	$\text{Li}_1\text{-Li}_3$, $\text{Li}_2\text{-Li}_4 = 2.460$; $\text{Li}_5\text{-Li}_{1,4} = 2.481$; $\text{Li}_5\text{-Li}_{2,3} = 2.695$
	$\text{Li}_2\text{-Li}_6$, $\text{Li}_3\text{-Li}_8 = 2.883$; $\text{Li}_1\text{-Li}_8$, $\text{Li}_4\text{-Li}_6 = 3.174$
$\text{Li}_9\text{-O}$	$\text{Li}_{3,6,7,8}\text{-O} = 1.809$; $\text{Li}_4\text{-O} = 1.921$
	$\text{Li}_1\text{-Li}_{5,9}$, $\text{Li}_2\text{-Li}_{5,9} = 3.344$; $\text{Li}_3\text{-Li}_6$, $\text{Li}_7\text{-Li}_8 = 2.539$; $\text{Li}_3\text{-Li}_8$, $\text{Li}_6\text{-Li}_7 = 2.536$
	$\text{Li}_4\text{-Li}_{1,2} = 2.615$; $\text{Li}_4\text{-Li}_{5,9} = 2.613$
$\text{Li}_{10}\text{-O}$	$\text{Li}_{2,3,4,6,7,9}\text{-O} = 1.866$
	$\text{Li}_1\text{-Li}_{2,3,4}$, $\text{Li}_2\text{-Li}_5$, $\text{Li}_3\text{-Li}_8$, $\text{Li}_4\text{-Li}_{10} = 3.181$; $\text{Li}_3\text{-Li}_{2,4}$, $\text{Li}_4\text{-Li}_6$, $\text{Li}_7\text{-Li}_9 = 2.639$

En la Tabla 4.5 se presentan las energías asociadas a todos los canales de disociación posibles. En todos los casos el cluster Li_{10}O muestra una gran estabilidad con respecto a la disociación en sus clusters constituyentes, el análisis de los canales de disociación muestra que, una vez que se haya formado el cluster, debería ser estable.

Tabla 4.5. Canales de disociación del cluster Li_{10}O (T_d).

					ΔE (kcal/mol)
Li_{10}O (T_d)	→	LiO ($D_{\infty h}$)	+	Li_9 (C_{4v})	136.0
Li_{10}O (T_d)	→	Li_2O ($D_{\infty h}$)	+	Li_8 (T_d)	71.2
Li_{10}O (T_d)	→	Li_3O (D_{3h})	+	Li_7 (D_{5h})	47.5
Li_{10}O (T_d)	→	Li_4O (T_d)	+	Li_6 (D_{4h})	35.7
Li_{10}O (T_d)	→	Li_5O (C_{2v})	+	Li_5 (C_{2v})	42.5
Li_{10}O (T_d)	→	Li_6O (D_{2d})	+	Li_4 (D_{2h})	66.3
Li_{10}O (T_d)	→	Li_7O (C_s)	+	Li_3 (C_{2v})	42.8
Li_{10}O (T_d)	→	Li_8O (C_s)	+	Li_2 ($D_{\infty h}$)	27.1
Li_{10}O (T_d)	→	Li_9O (C_{2v})	+	Li	26.1

En la Tabla 4.6 se presentan los datos del análisis de población de cargas naturales para el Li_{10}O y los clusters de disociación. Como se puede observar se muestra claramente el carácter iónico del enlace Li-O en estos clusters. Las cargas naturales para el oxígeno varían en el rango de -0.95 para el LiO a -2.03 para el Li_{10}O , estabilizándose alrededor de -1.9 para el resto de los productos de disociación Li_nO . Es interesante el hecho de que la carga sobre el oxígeno aumente justo para el cluster Li_{10}O . Las diferencias en la distribución de carga son debido a la dependencia de la carga con la simetría del cluster.

Tabla 4.6. Población de cargas naturales de los clusters Li_nO .

n	O	Li ₁	Li ₂	Li ₃	Li ₄	Li ₅	Li ₆	Li ₇	Li ₈	Li ₉	Li ₁₀
1	-0.95	0.95*									
2	-1.91	0.95*	0.95*								
3	-1.92	0.64'	0.64'	0.64'							
4	-1.94	0.48'	0.48'	0.48'	0.48'						
5	-1.92	0.51'	0.51'	-0.18	0.55'	0.55'					
6	-1.92	-0.20	0.58'	-0.20	0.58'	0.58'	0.58'				
7	-1.93	0.37'	-0.03	0.45'	0.40'	-0.03	0.40'	0.37'			
8	-1.93	0.41'	0.47'	0.47'	0.41'	0.44'	-0.07	-0.12	-0.07		
9	-1.92	0.13	0.13	0.47'	-0.48	0.13	0.47'	0.47'	0.47'	0.13	
10	-2.03	-0.06	0.38'	0.38'	0.38'	-0.06	0.38'	0.38'	-0.06	0.38'	-0.06

* Átomos unidos al átomo de oxígeno.

La energía de ionización constituye una de las propiedades más importantes de las mediciones experimentales. Para la familia de los óxidos de litio, existen dos experimentos independientes con resultados similares.^{92,93} Los resultados reportados

en este trabajo están en una concordancia razonable con estos experimentos. Por ejemplo, para Li_6O , se calculó una energía de ionización de 4.66 eV, mientras que el valor experimental⁸³ es de 4.70 eV. Para Li_{10}O , el cálculo para el isómero más estable da un valor de 4.17 eV, y la medida experimental⁸³ es de 4.05 eV. El isómero T_d tiene una energía de ionización de 4.67 eV, siendo claramente una manifestación de la gran estabilidad con respecto a la pérdida de un electrón. La confiabilidad de las energías de ionización calculadas ha sido mostrada para cálculos de clusters de litio.⁵⁰

En la Figura 4.4 se muestra el espectro IR para el cluster Li_{10}O , como se puede observar existe una señal fuerte en los 326.5 cm^{-1} , que involucra al átomo de oxígeno central y a los átomos de litio enlazados a él, esta señal es debido a la vibración tipo "wagging" de estos átomos. El espectro se construyó mediante la convolución con curvas Lorentzianas.

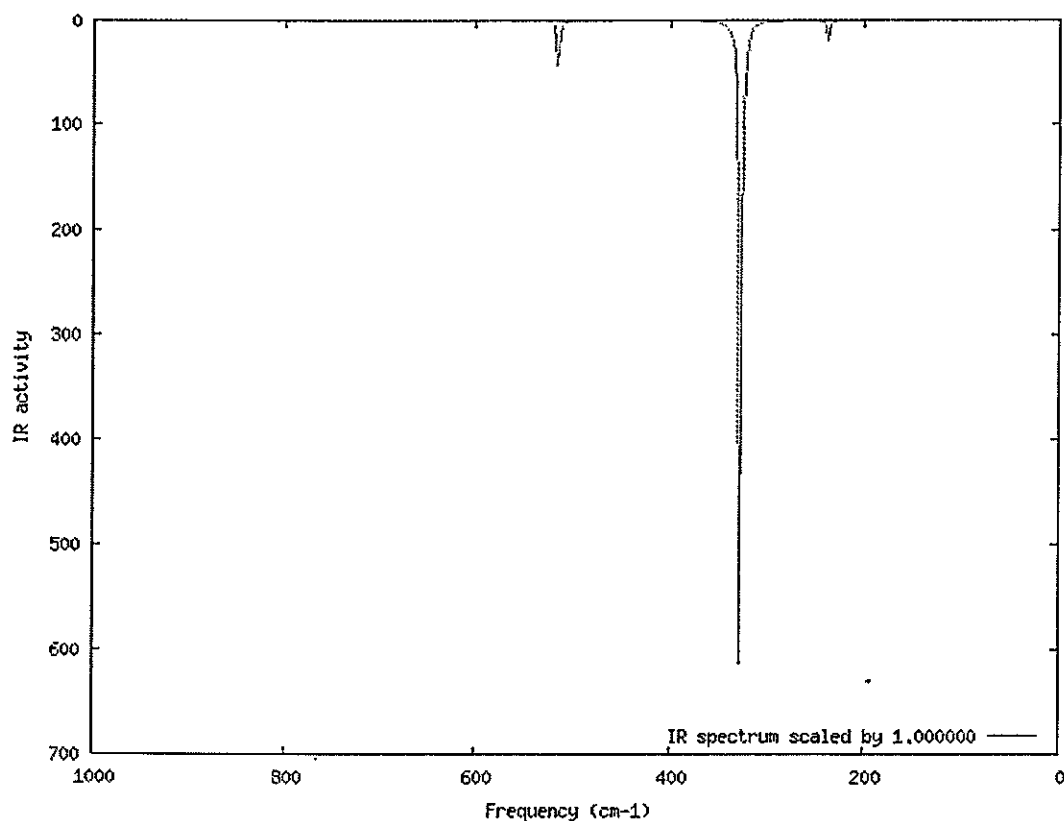


Figura 4.4. Espectro IR del cluster Li_{10}O (T_d).

En la Figura 4.5 se presenta el espectro UV-vis del Li_{10}O , como se puede observar, existe una absorción en la región visible del espectro, específicamente en los 774 nm, con una fuerza del oscilador de 0.05, correspondiente a una transición desde un estado singulete a un estado T_2 . El espectro se construyó mediante la convolución con curvas Gaussianas. Ambos espectros pueden interpretarse como predictivos y como una forma de confirmar experimentalmente la existencia de este cluster.

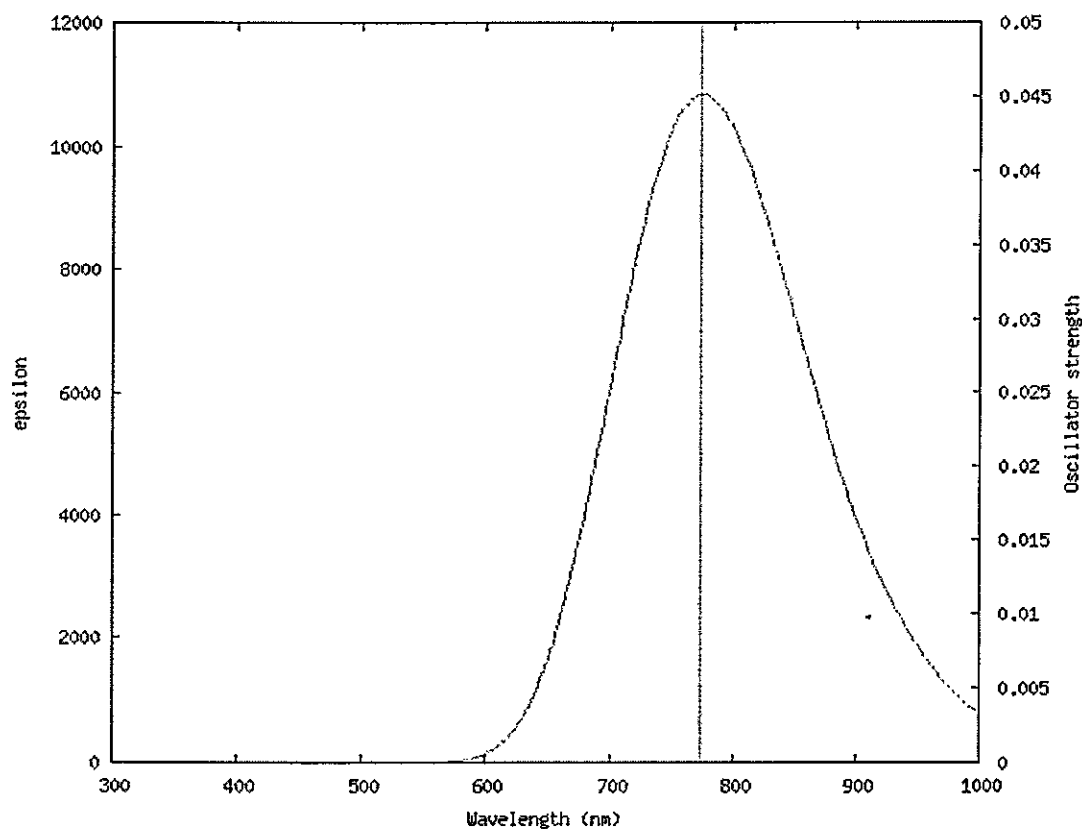


Figura 4.5. Espectro UV-Vis para el cluster Li_{10}O (T_d).

5 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

La técnica del "Big Bang" implementada en este trabajo ha probado ser una herramienta de gran eficiencia para la generación de isómeros, mediante ésta se han encontrado estructuras no reportadas hasta la fecha, y en la mayoría de los casos, se han reproducido las geometrías publicadas. En este estudio se han obtenido 102 nuevos isómeros, que se dividen de la siguiente manera, en los clusters de Li_n , con $3 \leq n \leq 20$ se han obtenido 57 nuevos isómeros, para el caso de los clusters de Na_n , con $3 \leq n \leq 13$ se obtuvieron 32 nuevos isómeros, y por último, para los clusters de K_n , con $3 \leq n \leq 10$ se han obtenido 13 nuevos isómeros. La metodología propuesta fue comparada con otros métodos de búsqueda de isómeros, específicamente algoritmos genéticos, encontrándose isómeros adicionales a los reportados por estas metodologías.

La existencia de isómeros planos, que en los clusters de litio es hasta $n = 7$, se incrementa hasta $n = 13$ para el caso de los clusters de sodio, y disminuye hasta $n = 6$ para los clusters de potasio. Los clusters lineales tienen solamente un representante en los clusters de litio y sodio (Li_3 y Na_3 , respectivamente), y aumentan su representación en los de potasio hasta $n = 5$.

Se encontraron subunidades piramidales pentagonales y tetraédricas en la gran mayoría de los clusters estudiados, lo que indica que estas unidades podrían formar parte de algún tipo patrón de crecimiento en estos clusters.

Se desarrolló e implementó un nuevo índice de semejanza, basado en las cargas, para diferenciar entre los distintos isómeros cuando el criterio de la diferencia de energía no fuera suficiente. Un aparente falla en este índice permitió descubrir la existencia de isómeros ópticos en los clusters estudiados.

La metodología planteada para la proposición de nuevos clusters ha demostrado ser confiable. Se propuso el cluster Li_{10}O como candidato lógico debido a la evidencia experimental de la existencia del *core* $[\text{Li}_6\text{O}]^{4+}$, el análisis de los canales de disociación y la topología electrónica respaldaron la elección de este cluster. En base a esto se ha sido capaz de proponer nuevos clusters tipo jaula que implican la existencia de un heteroátomo interior.

Las herramientas necesarias para la generación de isómeros y su posterior diferenciación utilizando criterios de energía y de semejanza por cargas tuvieron que desarrollarse *in situ* puesto que no existían, por lo que se programaron en el lenguaje Python sobre el sistema operativo Linux.

Una de las contribuciones fundamentales de este trabajo es que provee una herramienta que permite generar rápidamente isómeros con un gran número de átomos, lo que hace que el algoritmo implementado sea ideal para el estudio de clusters de gran tamaño. Se planea trabajar en mejorar las técnicas usadas para la separación de los isómeros y en implementar de mejor manera el índice definido, así como también prestar atención al fenómeno de quiralidad presente en algunos de estos clusters.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Campbell, E. *Encyclopedia of Science & Technology*; 9^o ed.; McGraw-Hill, 2002.
- (2) Smirnov, B. M. *Clusters and Small Particles in Gases and Plasmas*; Springer-Verlag, Ed.; New York, 2000.
- (3) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* 1985, 318, 162-163.
- (4) Johnston, R. L. *Atomic and Molecular Clusters*; Betts, D. S., Ed.; Taylor and Francis: USA and Canada, 2002.
- (5) Hagen, O. F. *Zeitschrift fur Physik D-Atoms Molecules and Clusters* 1991, 20, 425-428.
- (6) Sattler, K.; Muhlbach, J.; Recknagel, E. *Phys. Rev. Lett.* 1980, 45, 821-824.
- (7) Bondybey, V. E.; English, J. H. *J. Chem. Phys.* 1982, 76, 2165-2170.
- (8) Bonačić-Koutecký, V.; Fantucci, P.; Koutecký, J. *J. Chem. Phys.* 1990, 93, 3802-3825.
- (9) Deaven, D. M.; Ho, K. M. *Phys. Rev. Lett.* 1995, 75, 288-291.
- (10) Stillinger, F. H.; Stillinger, D. K. *J. Chem. Phys.* 1990, 93, 6106-6107.
- (11) Brack, M. *Rev. Mod. Phys.* 1993, 65, 677.
- (12) Hoffmann, R.; Schleyer, P.; Ill, H. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 7164-7167.
- (13) de Heer, W. A. *Rev. Mod. Phys.* 1993, 65, 611.

- (14) Ona, O.; Bazterra, V.; Caputo, M.; Facelli, J.; Fuentealba, P.; Ferraro, M. *Phys. Rev. A* **2006**, *73*.
- (15) Perez, J.; Florez, E.; Hadad, C.; Fuentealba, P.; Restrepo, A. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 5749-5755.
- (16) Leary, R. H. *J. Global Optim.* **1997**, *11*, 35-53.
- (17) Jackson, K. A.; Horoi, M.; Chaudhuri, I.; Frauenheim, T.; Shvartsburg, A. A. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 013401.
- (18) Ahlswede, B.; Jug, K. *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 563-571.
- (19) Jug, K.; Geudtner, G.; Homann, T. *J. Comput. Chem.* **2000**, *21*, 974-987.
- (20) Bredow, T.; Geudtner, G.; Jug, K. *J. Comp. Chem.* **2001**, *22*, 861-887.
- (21) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Buran, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennuncci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*; Gaussian, Inc.: Wallingford CT.
- (22) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- (23) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.

- (24) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- (25) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623-11627.
- (26) Carbó, R.; Leyda, L.; Arnau, M. *Int. J. Quantum Chem.* **1980**, *17*, 1185-1189.
- (27) Carbó, R.; Besalu, E.; Amat, L.; Fradera, X. *J. Math. Chem.* **1996**, *19*, 47-56.
- (28) Carugo, O.; Pongor, S. *Protein Science* **2001**, *10*, 1470-1473.
- (29) Willett, P.; Barnard, J. M.; Downs, G. M. *J. Chem. Inf. Comp. Science* **1998**, *38*, 983-996.
- (30) Call, S. T.; Zubarev, D. Y.; Boldyrev, A. I. *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 1177-1186.
- (31) Leach, A. R. *Molecular Modelling, Principles and Applications*; Limited, P. E., Ed.; Pearson, 2001.
- (32) Alexandrova, A. N.; Boldyrev, A. I. *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 566-580.
- (33) Jones, R. O.; Lichtenstein, A.; Hutter, J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 4566-4574.
- (34) Gardet, G.; Rogemond, F.; Chermette, H. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9933-9947.
- (35) Fournier, R.; Cheng, J. B. Y.; Wong, A. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 9444-9454.
- (36) Solov'yov, I. A.; Solov'yov, A. V.; Greiner, W. *Phys. Rev. A* **2002**, *65*, 053203.
- (37) Calaminici, P.; Jug, K.; Koster, A. M. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 4613-4620.
- (38) Ray, A. K. *Solid State Comm.* **1989**, *71*, 311-316.
- (39) Bonačić-Koutecký, V.; Fantucci, P.; Koutecký, J. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 4369-4374.
- (40) Moullet, I.; Martins, J. L.; Reuse, F.; Buttet, J. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 476-479.

- (41) Kronik, L.; Vasiliev, I.; Jain, M.; Chelikowsky, J. R. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 4322-4332.
- (42) Centeno, J.; Contreras, R.; Fuentealba, P. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 13451-13456.
- (43) Ray, A. K.; Altekar, S. D. *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 1444-1447.
- (44) Banerjee, A.; Ghanty, T.; Chakrabarti, A. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 12303-12311.
- (45) Bazterra, V. E.; Caputo, M. C.; Ferraro, M. B.; Fuentealba, P. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 11158.
- (46) Sousa, S. F.; Fernandes, P. A.; Ramos, M. J. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 10439-10452.
- (47) Bonačić-Koutecký, V.; Gaus, J.; Guest, M. F.; Cespiva, L.; Koutecky, J. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *206*, 528-539.
- (48) Dugourd, P.; Rayane, D.; Labastie, P.; Vezin, B.; Chevaleyre, J.; Broyer, M. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *197*, 433-437.
- (49) Herrmann, A.; Schemacher, E.; Woste, L. *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 2327-2336.
- (50) Florez, E.; Fuentealba, P. *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 1080-1093.
- (51) Brechignac, C.; Busch, H.; Cahuzac, P.; Leygnier, J. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 6992-7002.
- (52) Parr, R. G.; Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7512-7516.
- (53) Fuentealba, P.; Reyes, O. *Theochem. J. Mol. Struct.* **1993**, *101*, 65-70.
- (54) Vela, A.; Gazquez, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1490-1492.
- (55) Simon-Manso, Y.; Fuentealba, P. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 2029-2032.

- (56) Chandrakumar, K. R. S.; Ghanty, T. K.; Ghosh, S. K. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6661-6666.
- (57) Chattaraj, P. K.; Poddar, A. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 9944-9948.
- (58) Chattaraj, P. K.; Poddar, A. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 1274-1275.
- (59) Chattaraj, P. K.; Fuentealba, P.; Gomez, B.; Contreras, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 348-351.
- (60) Sadlej, A.; Urban, M. *Theochem. J. Mol. Struc.* **1991**, *80*, 147-171.
- (61) Maroulis, G.; Xenides, D. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4590-4593.
- (62) Benichou, E.; Antoine, R.; Rayane, D.; Vezin, B.; Dalby, F. W.; Dugourd, P.; Broyer, M.; Ristori, C.; Chandezon, F.; Huber, B. A.; Rocco, J. C.; Blundell, S. A.; Guet, C. *Phys. Rev. A* **1999**, *59*, R1-R4.
- (63) Fuentealba, P. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *397*, 459-461.
- (64) Bonačić-Koutecký, V.; Fantucci, P.; Koutecký, J. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1035-1108.
- (65) Chandrakumar, K. R. S.; Ghanty, T. K.; Ghosh, S. K. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 6487-6494.
- (66) Kronik, L.; Vasiliev, I.; Chelikowsky, J. R. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 9992-9995.
- (67) Rayane, D.; Allouche, A. R.; Benichou, E.; Antoine, R.; Aubert-Frecon, M.; Dugourd, P.; Broyer, M.; Ristori, C.; Chandezon, F.; Huber, B. A.; Guet, C. *Eur. Phys. J. D* **1999**, *9*, 243-248.
- (68) Knight, W. D.; Clemenger, K.; Deheer, W. A.; Saunders, W.; Chou, M. Y.; Cohen, M. L. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 2141-2143.
- (69) Limberger, H. G.; Martin, T. P. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2979-2991.
- (70) Fuentealba, P.; Savin, A. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 11531-11533.

- (71) Fuentealba, P.; Reyes, O. *J. Phys. Chem. A* 1999, 103, 1376-1380.
- (72) Ziemann, P. J.; Castleman, A. W. *J. Chem. Phys.* 1991, 94, 718-728.
- (73) Martin, T. P.; Bergmann, T. *J. Chem. Phys.* 1989, 90, 6664-6667.
- (74) Wu, C. H.; Kudo, H.; Ihle, H. R. *J. Chem. Phys.* 1979, 70, 1815-1820.
- (75) Wu, C. H. *Chem. Phys. Lett.* 1987, 139, 357-359.
- (76) Driess, M.; Pritzkow, H.; Martin, S.; Rell, S.; Fenske, D.; Baum, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 986-988.
- (77) Knapp, C.; Lork, E.; Mews, R. *Z Anorg. Allg. Chem.* 2003, 629, 1511-1514.
- (78) Chen, W.; Li, Z. R.; Wu, D.; Li, Y.; Sun, C. C. *J. Chem. Phys.* 2005, 123, 164306.
- (79) Schleyer, P. V.; Wurthwein, E. U.; Pople, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 5839-5841.
- (80) Boustani, I.; Pewestorf, W.; Fantucci, P.; Bonačić-Koutecký, V.; Koutecky, J. *Phys. Rev. B* 1987, 35, 9437-9450.
- (81) Schleyer, P. V. R.; Wurthwein, E. U.; Kaufmann, E.; Clark, T.; Pople, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 5930-5932.
- (82) Lievens, P.; Thoen, P.; Bouckaert, S.; Bouwen, W.; Vanhoutte, F.; Weidele, H.; Silverans, R. E.; Navarro-Vazquez, A.; Schleyer, P. V. *J. Chem. Phys.* 1999, 110, 10316-10329.
- (83) Viallon, J.; Lebeault, M. A.; Lépine, F. J.; Chevaleyre, J.; Jonin, C.; Allouche, A. R.; Aubert-Frecon, M. *Eur. Phys. J. D* 2005, 33, 405-411.
- (84) Despa, F.; Bouwen, W.; Vanhoutte, F.; Lievens, P.; Silverans, R. *Eur. Phys. J. D* 2000, 11, 403-411.
- (85) Johansson, M. P.; Pyykko, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004, 6, 2907-2909.

- (86) Li, J.; Li, X.; Zhai, H. J.; Wang, L. S. *Science* **2003**, *299*, 864-867.
- (87) Zhang, H. F.; Stender, M.; Zhang, R.; Wang, C. M.; Li, J.; Wang, L. S. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12259-12263.
- (88) Zhang, W.; Lu, W.; Sun, J.; Wang, C.; Ho, K. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *455*, 232-237.
- (89) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654.
- (90) McLean, A. D.; Chandler, G. S. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639-5648.
- (91) Blaudeau, J.; McGrath, M. P.; Curtiss, L. A.; Radom, L. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5016-5021.
- (92) Curtiss, L. A.; McGrath, M. P.; Blaudeau, J.; Davis, N. E.; Binning, J.; Radom, L. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6104-6113.
- (93) Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265-3269.
- (94) Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G. W.; Schleyer, P. V. R. *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294-301.
- (95) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- (96) Perdew, J. P.; Burke, K.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 16533.
- (97) Glendening, E. D.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Weinhold, F. *NBO 3.1*; NBO 3.1.
- (98) Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397-5403.
- (99) Savin, A.; Becke, A. D.; Flad, J.; Nesper, R.; Preuss, H.; von Schnering, H. G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 409-412.
- (100) Silvi, B.; Savin, A. *Nature* **1994**, *371*, 683-686.

- (101) Noury, S.; Krokidis, X.; Fuster, F.; Silvi, B. *TopMOD*; TopMOD; Universite Pierre et Marie Curie: France.
- (102) Pettersen, E. F.; Goddard, T. D.; Huang, C. C.; Couch, G. S.; Greenblatt, D. M.; Meng, E. C.; Ferrin, T. E. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1605-1612.
- (103) Goddard, T. D.; Huang, C. C.; Ferrin, T. E. *J. Struct. Biol* **2007**, *157*, 281-287.
- (104) Rousseau, R.; Marx, D. *Chem. Eur. J. A* **2000**, *6*, 2982-2993.
- (105) Fuentealba, P.; Chamorro, E.; Santos, J. C. *Understanding and Using the Electron Localization Function*; Theoretical Aspects of Chemical Reactivity; Toro-Labbé, A.; Elsevier, 2007.
- (106) Santos, J.; Andres, J.; Aizman, A.; Fuentealba, P. *J. Chem. Theory and Comput.* **2005**, *1*, 83-86.

LISTADO DE PUBLICACIONES

- Centeno, J.; Contreras, R.; Fuentealba, P., "Endohedral Cluster of Li_{10}O with T_d Symmetry", *J. Phys. Chem. A* 2009, 113, 13451-13456.
- Centeno, J. and Fuentealba, P., "Big Bang Methodology Applied to Atomic Clusters", *Int. J. Quantum Chem.* (aceptado el 17 de Mayo de 2010)