

UCH-FC
DOC-F
D687
CL



**APLICACIÓN DE DINÁMICA MOLECULAR
AB-INITIO EN CLUSTERS ATÓMICOS**

**TESIS ENTREGADA A LA UNIVERSIDAD DE CHILE COMO
REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN
CIENCIAS CON MENCIÓN FÍSICA**

FACULTAD DE CIENCIAS

Por

Roberto Simón Luis Donoso Concha

Director de Tesis: Dr. Patricio Fuentealba R.

Co-Director de Tesis: Dr. Carlos Cárdenas V.

Diciembre 2017

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACION

TESIS DE DOCTORADO

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

Roberto Simón Luis Donoso Concha

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Ciencias con mención Física, en el examen de Defensa Privada de Tesis rendido el día 25 de octubre de 2017.

Director de Tesis:

Dr. Patricio Fuentealba R.

Co-Director de Tesis

Dr. Carlos Cárdenas V.

Comisión de Evaluación de la Tesis

Dr. Miguel Kiwi T.

Dr. Gonzalo Gutiérrez G.

Dr. Ricardo Ramírez L.

Dr. Víctor Fuenzalida E.

The image shows handwritten signatures in blue, black, and green ink. The signatures are placed over dotted lines corresponding to the names of the thesis director, co-director, and commission members. The signatures are: Patricio Fuentealba R. (blue), Carlos Cárdenas V. (black), Miguel Kiwi T. (green), Gonzalo Gutiérrez G. (black), Ricardo Ramírez L. (black), and Víctor Fuenzalida E. (black).

A María Esther Concha in memoriam

Roberto Donoso C. es Licenciado en Ciencias con mención Física, Magíster en Ciencias Físicas y candidato a Doctor en Ciencias con mención Física, todos los grados obtenidos en la Universidad de Chile. Actualmente se desempeña como profesor de Física teórica y experimental en la Universidad San Sebastián y como profesor de Física experimental en la Universidad de Chile.



Ha sido profesor en distintas universidades del país entre las cuales caben destacar las Universidades de Chile, Austral de Chile y Arturo Prat del Estado de Chile, entre otras. También, fue Director del Departamento de Física de la Universidad Iberoamericana de Ciencias y Tecnología y Asesor Científico del Museo de Ciencia y Tecnología. En el sector industrial ha ocupado cargos de ingeniero y gerencias de investigación y desarrollo. Su área de investigación actual es la nanociencia; anteriormente realizó investigación en física computacional, programación de microcontroladores y sus aplicaciones a instrumentación digital, control automático, robótica e inteligencia artificial. Sus trabajos de investigación han sido publicados en congresos, libros y revistas nacionales e internacionales.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue posible debido al apoyo de distintas personas. En primer lugar quiero agradecer a mis tutores los doctores Patricio Fuentealba y Carlos Cárdenas, por su guía académica permanente y por la amistad brindada, y a quienes sentí como mis hermanos. También, quiero extender mi agradecimiento a los directivos del Departamento de Física durante mi permanencia en la Escuela de Postgrado, los Doctores M. Kiwi, A. Valdivia y J. Rogan cuyo apoyo siempre sentí. También quiero agradecer a mi familia, a María Antonieta, Roberto Ignacio y Viviana Alejandra, por su comprensión y acompañarme durante estos años de trabajo. Finalmente quiero agradecer a Orfa Reyes y al Dr. Hernán Olmi por su amistad y apoyo.

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó un estudio de las dinámicas de *clusters** atómicos de metales alcalinos usando métodos de la dinámica molecular ab-initio. Los cálculos se realizaron en la aproximación de Born - Oppenheimer. La estructura electrónica se determinó con la teoría del funcional de la densidad (DFT) y las ecuaciones de Kohn y Sham.

Dentro de este formalismo teórico, en una primera etapa se estudiaron y caracterizaron las dinámicas moleculares de *clusters* pequeños neutros en el estado de mínimo espín y simulando el interior de un baño térmico (ensamble canónico). Para estos sistemas, el movimiento de los núcleos iónicos de los átomos del *cluster* se describió como la combinación de pseudorotaciones y transposiciones. Estos movimientos se caracterizaron introduciendo diferentes parámetros físicos (curvas de energía potencial, momentos dipolares eléctricos, etc). Mediante las pseudorotaciones y transposiciones fue posible dar cuenta de la discrepancia existente entre ciertos trabajos experimentales y teóricos respecto de la ausencia o no de momento dipolar eléctrico de *clusters* pequeños de metales alcalinos.

Se estudiaron también las explosiones de Coulomb de *clusters* múltiplemente cargados. Se caracterizaron los procesos mediante diferentes

* En esta tesis se usará el término inglés *cluster* y no su traducción (cúmulo o conglomerado), debido a su amplio uso en la literatura especializada y a su significado específico en lo que respecta a sistemas atómicos.

parámetros topológicos, geométricos y físicos. Además, se elaboró un modelo teórico que permite entender los procesos principales involucrados en los mecanismos de las explosiones y dar cuenta de manera cualitativa de los resultados obtenidos mediante las metodologías formales.

Finalmente, se realizó un estudio de los *clusters* de litio Li_9 y Li_{10} en los estados de máxima multiplicidad de espín. Mediante la aplicación de un estudio topológico con la Función de Localización Electrónica (ELF), se desarrolló un modelo para entender el enlace ferromagnético en términos de un hamiltoniano de Heisenberg con sitios efectivos.

Esta tesis ha dado lugar a las siguientes publicaciones:

- 1) R. Donoso, C. Cardenas, P. Fuentealba. Ab Initio Molecular Dynamics Study of Small Alkali Metal Clusters. *Journal of Physical Chemistry A* 118 (6), 1077-1083 (2014)
- 2) R. Donoso, J. Rössler, S. Llano-Gil, P. Fuentealba, C. Cárdenas. Ferromagnetic bond of Li_{10} cluster: An alternative approach in terms of effective ferromagnetic sites. *Journal of Chemical Physics*, 145, 094301 (2016)
- 3) P. Fuentalba, R. Donoso and C. Cárdenas. Dynamic and electronic structure of atomic clusters. *Chemical Modelling: Volume 14*. The Royal Society of Chemistry; 2018. ISBN: 978-1-78801-004-7 (en prensa).

ABSTRACT

In the present work a study of the dynamics of atomic clusters of alkali metals was carried out using ab-initio molecular dynamics methods. The calculations were performed in the Born- Oppenheimer approach. The electronic structure was determined using density functional theory (DFT) and the Kohn and Sham equations.

Within this theoretical formalism, in a first stage the molecular dynamics of small neutral clusters in the state of minimum spin and inside of a thermal bath (canonical assembly) were studied and characterized. For these systems, the movement of the ionic nuclei of the atoms of the cluster was described as the combination of pseudorotations and crossovers. These movements were characterized by introducing different physical parameters. Through the pseudorotations and crossovers it was possible to account for the discrepancy between certain experimental and theoretical works respect to the absence or not of electric dipolar moment in small alkali metal clusters.

Coulomb explosions of multiple charged clusters were also studied. These processes were characterized by different topological, geometric and physical parameters. Also, a theoretical model was developed that allows to understand the

main processes involved in the mechanisms of the explosions and to give a qualitative account of the results obtained through the formal methodologies.

Finally, a study of the clusters of lithium Li_9 and Li_{10} in the states of maximum multiplicity of spin was carried out. By applying a topological study with the Electron Localization Function (ELF), a model based on effective sites was developed to understand the ferromagnetic bonds in terms of a Heisenberg hamiltonian with effective sites.

This thesis has given rise to the following papers:

1) R. Donoso, C. Cardenas, P. Fuentealba. Ab Initio Molecular Dynamics Study of Small Alkali Metal Clusters. *Journal of Physical Chemistry A* 118 (6), 1077-1083 (2014)

2) R. Donoso, J. Rössler, S. Llano-Gil, P. Fuentealba, C. Cárdenas. Ferromagnetic bond of Li_{10} cluster: An alternative approach in terms of effective ferromagnetic sites. *Journal of Chemical Physics*, 145, 094301 (2016)

3) P. Fuentalba, R. Donoso and C. Cárdenas. Dynamic and electronic structure of atomic clusters. *Chemical Modelling: Volume 14*. The Royal Society of Chemistry; 2018. ISBN: 978-1-78801-004-7 (en prensa).

INDICE DE CONTENIDOS

	Página
LISTA DE TABLAS	ix
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS	xix
I. Introducción	1
1.1 Importancia del estudio de <i>clusters</i>	5
1.2 Investigación experimental en <i>clusters</i>	6
1.3 Métodos teóricos ab initio de estudio de <i>clusters</i>	8
1.4 Objetivo General	9
1.5 Objetivos Específicos	9
1.6. Hipótesis	10
II. Método	11
2.1 Dinámicas moleculares	12
2.1.1 Dinámicas moleculares cuánticas.	13
2.1.2 Dinámicas moleculares de Ehrenfest	15

2.1.3 Dinámicas moleculares de Born -Oppenheimer	18
2.1.4 Dinámicas moleculares de Car-Parrinello	21
2.2 Integración numérica de las ecuaciones de movimiento	22
2.3 La carga eléctrica como parámetro característico en las explosiones de <i>clusters</i>	28
III. Dinámicas moleculares <i>ab initio</i> de <i>clusters</i> pequeños de metales alcalinos	30
3.1 Antecedentes y planteamiento del problema	30
3.2 Detalles computacionales	33
3.3 Resultados y discusión	35
3.3.1 Estructuras de equilibrio de los estados fundamentales	35
3.3.2 Dinámicas	37
3.4 Conclusiones	49
IV. Explosiones de Coulomb de <i>clusters</i> multicargados de metales alcalinos	50
4.1 Antecedentes y planteamiento del problema	51
4.2 Detalles computacionales	54

4.3 Resultados y discusión	56
4.3.1 Caracterización topológica de las explosiones de Coulomb mediante la Función de Localización Electrónica (ELF)	63
4.3.2 Variables físicas empleadas para describir las fisiones de los <i>clusters</i> muticargados	66
4.3.3 Parámetros geométricos característicos de las explosiones de Coulomb	70
4.4 Tiempos de fisión	75
4.5 Mecanismos involucrados en los procesos de fisión de los <i>clusters</i> multicargados	77
4.6 Explosiones de los <i>clusters</i> altamente cargados Na_8^{+3} y Na_8^{+4}	84
Conclusiones	86
V. Enlace ferromagnético del <i>cluster</i> Li_{10}: Un enfoque alternativo en términos de sitios ferromagnéticos efectivos	88
5.1 Antecedentes y planteamiento del problema	89
5.2. Detalles computacionales	92
5.3 Resultados y discusión	93
5.3.1. Importancia del intercambio en la estabilidad de los	93

<i>clusters</i> con máxima multiplicidad de espín	
5.3.2. Deslocalización de los enlaces	96
5.3.3. Una nueva visión del enlace en términos de centros ferromagnéticos efectivos	100
5.4. Conclusiones	106
CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	109
Apéndice A. Análisis de las Poblaciones Electrónicas	111
Apéndice B. Ejemplo de cálculo de las constantes de acoplamiento del hamiltoniano de Heisenberg para el <i>cluster</i> Li_{10}	113
Referencias	119

Lista de Tablas

	Página
<p>Tabla 2.1. Frecuencias máxima (v_{\max}) y fundamental (v_{\min}) de vibración de los isómeros estables Li_8^{+2} y Na_8^{+2}.</p>	25
<p>Tabla 2.2. Desviación fraccional de la energía total en la dinámica de la explosión $\text{Na}_8^{+2} \rightarrow \text{Na}_5^+ + \text{Na}_3^+$ con respecto al valor medio, para pasos de integración de 1 [fs]</p>	26
<p>Tabla 2.3. Desviación fraccional de la energía potencial electrónica en la dinámica de la explosión $\text{Na}_8^{+2} \rightarrow \text{Na}_5^+ + \text{Na}_3^+$. $\sigma_f^E(\Delta t)$: desviación fraccional para paso de integración Δt [fs] respecto al de 0,1 [fs]</p>	27
<p>Tabla 2.4. Desviación fraccional de las cargas Hirshfeld en la dinámica de la explosión $\text{Na}_8^{+2} \rightarrow \text{Na}_5^+ + \text{Na}_3^+$. $\sigma_f^c(\Delta t)$: desviación fraccional para paso de integración Δt [fs] respecto al de 0,1 [fs]</p>	28
<p>Tabla 3.1. Parámetros geométricos (distancia interatómica en los lados congruentes, R, y ángulo subtendido por los mismos), energía de disociación por átomo E_b, momento dipolar μ y frecuencia fundamental ν_0 de los <i>clusters</i> M_3 ($M = \text{Li} - \text{Cs}$), con simetría C_{2v}.</p>	35

Tabla 3.2. Distancia interatómica R y energía de disociación por átomo E_b en los *clusters* M_3 ($M = \text{Li} - \text{Cs}$), con simetría $D_{\infty h}$ (lineal) Para todos los sistemas la frecuencia mínima calculada fue menor a 10 cm^{-1} . 36

Tabla 3.3. Componentes medias del momento dipolar $\langle \mu_x \rangle$, $\langle \mu_y \rangle$ y módulo $\langle |\vec{\mu}| \rangle$, en un período de tiempo de 16 ps a 100K. 43

Las unidades son Debye

Tabla 4.1. Potencial de ionización del sodio (PI) 56

Tabla 4.2. Energías de enlace E_b por átomo del Na_8 y Na_8^+ 57

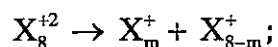
Tabla 4.3 Energías de enlace de los *clusteres* X_8^{+q} , $q = 0$ y 2 , $X = \text{Li} - \text{Na}$; multiplicidad de spin 1. Método: B3PW91/6-311+g(d) 58

Tabla 4.4. Energías de disociación, 59

$$\Delta E_k = E^*(\text{Na}_8^{+2}) - E(\text{Na}_{8-k}^+) - E(\text{Na}_k^+).$$

PI_{V_k} y PI_{A_k} ($k = 1, 2$), son las energías de ionización vertical y adiabática de los procesos $\text{Na}_8 \rightarrow \text{Na}_8^+$ y $\text{Na}_8 \rightarrow \text{Na}_8^{++}$, respectivamente; PI_{V^+} e PI_{A^+} , son los potenciales de ionización para $\text{Na}_8^+ \rightarrow \text{Na}_8^{++}$.

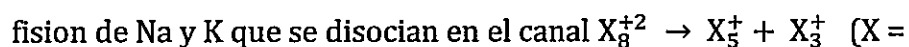
Tabla 4.5* Energía de disociación de los decaimientos 61



$$E_b = \text{Energía}(X_8^{+2}) - \text{Energía}(X_m^+) - \text{Energía}(X_{8-m}^+), \text{ con } X = \text{Na} - \text{Cs}.$$

Configuración inicial: ionización vertical del isómero estable X_8^+ .

Tabla 4.6. Aumento de la energía cinética de los fragmentos de 67



Na, K): $\Delta E = \text{KE}(X_8^{+2}) - \text{KE}(X_5^+) - \text{KE}(X_3^+)$. La configuración inicial

del *cluster* corresponde a aquella del isómero estable X_8^+

Tabla 4.7. Comparación de las distancias medias de fisión del 71

Na_8^{+2} calculados con la geometría inicial del Na_8^+ a diferentes energías (en unidades de temperatura), con los funcional B3LYP y B3PW91.

Tabla 4.8. Comparación de las distancias medias de fisión (en Å), 72

de la serie X_8^{+2} calculados con la geometría inicial X_8^+ a diferentes energías (en unidades de temperatura), con el funcional B3PW91.

Tabla 4.9. Comparación de los tiempos medios de fisión del Na_8^{+2} 74

calculados con el criterio de la carga y el del doble de la distancia mínima del *cluster*.

Tabla 4.10. Tiempos medios de fisión del canal $X_8^{+2} \rightarrow X_5^+ + X_3^+$ con $X = \text{Na} - \text{Cs}$, calculados con la geometría inicial del isómero estable X_8^+ a diferentes energías (en unidades de temperatura). Método: B3PW91/6-311+g(d)	75
Tabla 4.11 Balance de energía de los decaimientos: $Na_8^{+3} \rightarrow Na_m^+ + Na_n^+ + Na_{8-m-n}^+$ Método: B3PW91/6-311+g(d). Configuración inicial Na_8 .	84
Tabla 5.1. Energía relativa (respecto al singlete) de los estados $^{2s+1}Li_{10}$, $s = 0$ a 5.	99

Lista de Figuras

	Página
Figura 1.1. Geometrías de equilibrio de <i>clusters</i> atómicos (a,b,c) y moleculares (d).	3
Figura 2.1. Esquema del algoritmo de cálculo computacional de una dinámica molecular del tipo Born-Oppenheimer <i>ab initio</i> con DFT.	20

Figura 2.2. Energías potenciales de una misma trayectoria dinámica a 300 K (en unidades de temperatura) de la explosión	27
$Na_8^{+2} \rightarrow Na_5^+ + Na_3^+$, integrada con pasos de 1 fs y 0,1 fs.	
Figura 2.3. Cargas del fragmento de fisión Na_3^+ de la misma trayectoria dinámica a 300K de la explosión:	29
$Na_8^{+2} \rightarrow Na_5^+ + Na_3^+$, integrada con pasos de 1 fs y 0,1 fs.	
Figura 3.1. Transposición y pseudorotación en el <i>cluster</i> Na_3 a 300 K (en unidades de temperatura). Las imágenes consecutivas están separadas por un intervalo de tiempo de 300 fs.)	38
Figura 3.2. Trayectorias de los átomos de sodio en la dinámica del <i>cluster</i> Na_3 a 300 K, respecto al centro de masa, en un período de 12 ps.	39
Figura 3.3. Ángulos del <i>cluster</i> Na_3 en función del tiempo para dinámicas a distintas temperaturas: (a) 100K; (b) 200K; (c) 300K	40
Figura 3.4. Desviación cuadrática de la distancia a lo largo de una trayectoria dinámica del Na_3 a las temperaturas: (a) 20 K; (b) 300 K.	41
Figura 3.5. Vector momento dipolar eléctrico del Na_3 , en una dinámica a 300K, evaluados cada cuatro pasos de integración sobre un periodo total de 8ps.	42




Figura 3.6. Periodos de tiempo para tres temperaturas distintas, de todos los <i>clusters</i> de la familia M_3 ($M=Li-Cs$) en función de la raíz cuadrada de la correspondiente masa molecular.	44
Figura 3.7. Instantáneas de una dinámica molecular del $LiNaK$ a 300 K (el intervalo de tiempo entre imágenes consecutivas es de 500 fs). Se tiene: $Li=$  ; $Na=$  ; $K=$  .	45
Figura 3.8. Ángulos del <i>cluster</i> Li_3 a la temperatura de 20K.	46
Figura 3.9. Isómeros de menor energía del <i>cluster</i> Na_7 : (a) simetría D_{5h} ; (b) simetría C_{3v} .	47
Figura 3.10 Desviación cuadrática de la distancia en función del tiempo en una dinámica molecular del Na_7 a 300K	48
Figura 3.11. Trayectorias descritas por cada uno de los átomos del <i>cluster</i> Na_7 , proyectadas sobre el plano ecuatorial, en un período de 8 ps a 300K.	49
Figura 4.1. Configuración de equilibrio del Na_8 (A) y Na_8^+ (B), ambas con simetría C_{2v} .	61
Figura 4.2. Geometrías de equilibrio de los isómeros Na_3^+ y Na_5^+ con simetrías C_{2v} y D_{2d} respectivamente.	62

Figura 4.3. Isosuperficies ELF = 0,8 del (a) Na_8 , (b) Na_8^+ y (c) Na_8^{+2} (este último en la configuración de equilibrio del Na_8^+). Método: B3PW91/ base 6-311+G(d).	64
Figura 4.4. Secuencia de imágenes de la ELF en la fisión $\text{Na}_8^{+2} \rightarrow \text{Na}_5^+ + \text{Na}_3^+$ (300K).	65
Figura 4.5. Curva de energía potencial adiabática de la trayectoria dinámica (4.3) correspondiente a la fisión $\text{Na}_8^{+2} \rightarrow \text{Na}_5^+ + \text{Na}_3^+$ (300K).	66
Figura 4.6. Evolución en el tiempo de las poblaciones Hirshfeld, NPA y Mulliken de los componentes del fragmento de fisión Na_3^+ de la trayectoria dinámica (4.3) correspondiente a la fisión $\text{Na}_8^{+2} \rightarrow \text{Na}_5^+ + \text{Na}_3^+$ (300K).	69
Figura 4.7. Evolución de las cargas Hirshfeld de los dos fragmentos de fisión de la fisión $\text{Na}_8^{+2} \rightarrow \text{Na}_5^+ + \text{Na}_3^+$ a energías de 100K, de dos trayectorias diferentes. Las curvas superiores corresponden a la carga del pentámero y las inferiores al trímero. Las trayectorias fueron calculadas con el método B3PW91/6-311+G(d).	69

Figura 4.8. Distancia entre los centros de masa de los fragmentos de fisión de la trayectoria dinámica (4.3) correspondiente a la fisión $\text{Na}_8^{+2} \rightarrow \text{Na}_5^+ + \text{Na}_3^+$ (300K).	70
Figura 4.9. Evolución de la traza I del tensor de inercia en el tiempo, en la fisión $\text{Na}_8^{+2} \rightarrow \text{Na}_5^+ + \text{Na}_3^+$.	72
Figura 4.10. Distancia mínima d entre los fragmentos de fisión del sistema X_8^{+2} .	74
Figura 4.11. Tiempos medios de fisión del <i>cluster</i> X_8^{+2} , X = Na - Cs. Método B3PW91/6-311+G(d).	76
Figura 4.12. Tiempos medios de fisión del <i>cluster</i> Na_8^{+2} , calculados con los funcionales B3PW91 y B3LYP.	77
Figura 4.13. Variación de la energía cinética de dos cargas puntuales unitarias, con la distancia R. La línea segmentada representa la energía térmica radial media a 600K.	79
Figura 4.15. Evolución en el tiempo de las cargas poblaciones de los fragmentos de fisión de la trayectoria dinámica $\text{Na}_8^{+3} \rightarrow \text{Na}_3^+ + \text{Na}_5^{+2} \rightarrow \text{Na}_3^+ + \text{Na}_2^+ + \text{Na}_3^+$ para una energía cinética nuclear de 300K.	85

Figura 4.16. Isosuperficies ELF = 0,8 y población electrónica de las cuencas del Na ₈ ⁴⁺ .	86
Figura 5.1. Isosuperficies ($\psi = \pm 0,02a_0^{-3}$) de los 10 orbitales moleculares de Valencia del <i>cluster</i> ¹¹ Li ₁₀ . Debajo de cada orbital se indica el autovalor correspondiente de Kohn-Sham B3LYP/6-311+G(d) (en Hartree) y la simetría.	96
Figura 5.2. Constantes de acoplamiento de los diez sitios del hamiltoniano de Heisenberg empleado en ecuación (5.3).	98
Figura 5.3. Dominios de localización de ELF=0,43 del <i>cluster</i> ¹¹ Li ₁₀ . Dentro de cada lóbulo se encuentra un único atractor del campo de gradiente de la ELF. Método: UB3LYP/ 6-311+G(d)	102
Figura 5.4. Posiciones, en negro, de los atractores de la ELF del <i>cluster</i> ¹¹ Li ₁₀ . Nótese que los 16 atractores forman 8 pares equivalentes de atractores A y B, los cuales se interpretan (ver texto) como sitios efectivos para los enlaces ferromagnéticos de los electrones de valencia. Los números en las flechas son la densidad de espín integrada en cada cuenca. También se indica la distancia (en Å) entre los atractores. Las imágenes A y B corresponden a diferentes vistas del mismo <i>cluster</i> : Todos los pares son equivalentes pero se han omitido algunas etiquetas por	104

claridad.

Figura 5.5. Posiciones, en negro, de los atractores de la ELF del *cluster* ${}^9\text{Li}_8$. Los números en las flechas corresponden a la densidad de espín integrada en cada cuenca. También se indica la distancia (en Å) entre los atractores. Se observa como los atractores se presentan en pares de sitios efectivos para las interacciones ferromagnéticas enlazantes de los electrones de valencia.

106

Figura 5.6. Isosuperficies de la densidad electrónica de valencia, calculada con UB3LYP/ 6-311+G(d), del *cluster* ${}^{11}\text{Li}_{10}$. (a) $\rho(\vec{r}) = 0,0075a_0^{-3}$ y (b) $\rho(\vec{r}) = 0,008a_0^{-3}$.

107

Figura B1. Geometría *cluster* Li_{10}

113

Lista de Abreviaturas

IR	= Infrarrojo
UV	= Ultravioleta
TOF	= Tiempo de vuelo
ELF	= Función de localización electrónica
DFT	= Teoría del funcional de la densidad
GGA	= Aproximación de gradiente generalizado
HOMO	= Orbital molecular de mayor energía ocupado
LUMO	= Orbital molecular de menor energía desocupado
CCSD	= Método <i>coupled cluster</i>
ADMP	= Propagación de la Matriz de la Densidad del Átomo
BOMD	= Dinámica molecular de Born-Oppenheimer
LSDA	= Aproximación de la densidad de espín local
VB	= Enlace de Valencia

I. Introducción

La nanociencia es el estudio de los sistemas cuyos tamaños o dimensiones son inferiores a unos 100 nanómetros (1, 2). La nanotecnología corresponde al diseño y manipulación de estos sistemas. El concepto nanociencia no hace referencia a una nueva disciplina, sino que incluye distintas áreas del saber tales como física, química, ingeniería, informática¹ y electrónica entre otras. Las diversas aplicaciones que se están realizando y/o que se esperan para un futuro próximo de la nanociencia y la nanotecnología en áreas como medicina (3-5) industria(6, 7), ciencia de los materiales (8-10) y nanoingeniería (11-13), proyectan a estas disciplinas como áreas fundamentales de investigación científica y tecnológica para el siglo XXI. Es por esto que naciones como Estados Unidos, Japón, China, Rusia, Francia, Alemania, Inglaterra, Corea del Sur e India han invertido montos millonarios de dinero para la investigación y desarrollo de estas disciplinas (14).

En la escala de los nanómetros, los sistemas están formados por un número reducido de átomos, comprendido desde unos pocos hasta algunos cientos de miles o millones (2). Entre las distintas estructuras nanométrica cuyo estudio reviste interés, los *clusters* o agregados atómicos, son sistemas especialmente importantes por su interés teórico y experimental (15). Si bien no existe una definición formal para *cluster*, en general se admite la de J.P. Connerade et al. (16).

¹ Las aplicaciones de los métodos numéricos dependen de las capacidades de cálculo de los computadores.

<<Se llama *cluster* a un grupo de átomos (subunidades estructurales) enlazados entre sí mediante fuerzas interatómicas. Si bien no existe una distinción cualitativa entre la definición de un *cluster* pequeño y una molécula, en un *cluster* las fuerzas de enlace deben ser tales que le permitan al sistema crecer a través de la incorporación de más subunidades del mismo tipo que las que conforman el sistema (átomos o moléculas). >>

En la definición anterior el crecimiento del *cluster* se refiere al de la especie química genérica y no necesariamente a la entidad física considerada. Por ejemplo, el fullereno C_{60} tiene una estructura de icosaedro truncado, configurado por 20 hexágonos y 12 pentágonos, distribuidos de modo que los pentágonos no son adyacentes entre sí, con un átomo de carbono en cada vértice y un enlace covalente a lo largo de cada arista (17). Esta configuración hace del fullereno uno de los estados alotrópicos más estable del carbono, junto al grafito y al diamante. En el caso del fullereno el crecimiento del sistema no significa incorporar un nuevo átomo de carbono al C_{60} si no que existen otros *clusters* C_N con $N > 60$, como C_{70} y C_{540} . En la figura 1.1 se muestran las geometrías de equilibrio de algunos *clusters*.

En un *cluster* no todas las unidades que lo componen deben ser átomos o iones del mismo tipo. Así, por ejemplo, un *cluster* puede estar constituido por un núcleo metálico de uno o más átomos, rodeado por moléculas llamadas ligandos (18).

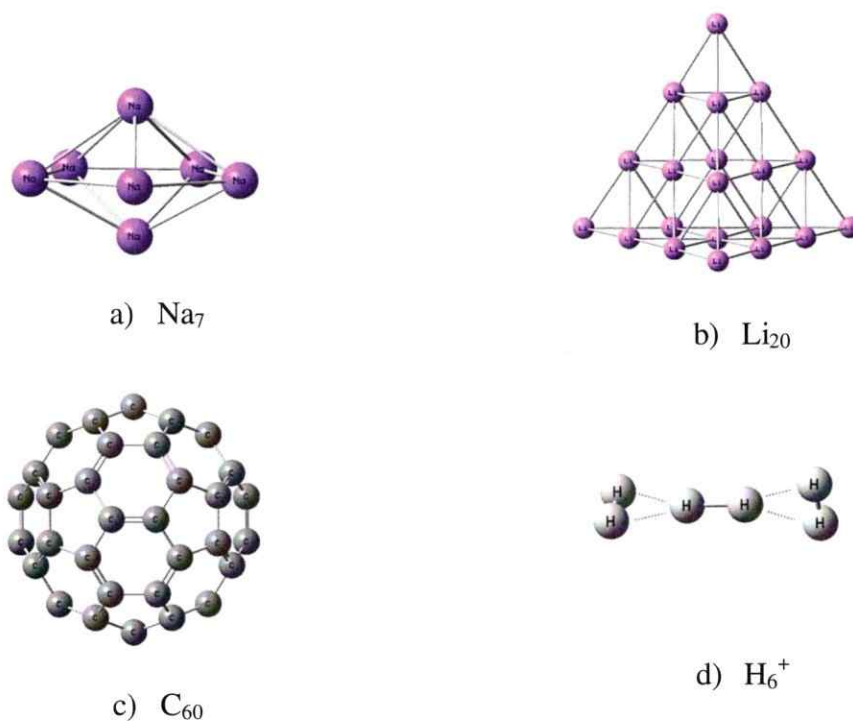


Figura 1.1. Geometrías de equilibrio de *clusters* atómicos (a,b,c) y moleculares (d).

También, los *clusters* pueden estar formados exclusivamente por átomos o moléculas. Algunos ejemplos de *cluster* son los sistemas Na₇ (19, 20), B₁₆ (21), Si₁₂-W (18) y los fullerenos de carbono o nitrógeno y boro (17, 22-24).

Los *clusters* se pueden clasificar atendiendo al tipo de enlace con que se unen las unidades estructurales que los componen; así, se tienen los siguientes tipos de *clusters*, entre otros (15, 18):

■ **Clusters de Van der Waals** (25): los componentes estructurales en estos *clusters* interactúan entre sí mediante fuerzas atractivas del tipo dipolos inducidos, con energías

de enlace del orden de 0,3 eV por átomo. La simpleza matemática con que se modelan las interacciones en estos sistemas permite aplicar técnicas de dinámica molecular clásica para simular y comprender los cambios de fase de sólido a líquido y de líquido a vapor en estos *clusters*. Algunos ejemplos de estos sistemas son los *clusters* $(I_2)_N$, $(N_2)_N$, $(CO_2)_N$ y $(H_2O)_N$. En los *clusters* de gases nobles las energías de enlace por átomo son del orden de los meV.

■ **Clusters metálicos (26):** son agregados de átomos de elementos metálicos tales como Na_N , Al_N y Fe_N . Las energías de enlace en los *clusters* metálicos están comprendidas en los rangos intermedios y fuertes (unos 0,5 a 3 eV por átomo). Estos *clusters* son útiles pues existe información experimental que permite hacer comparaciones con la teoría para validar los modelos teóricos.

■ **Clusters iónicos (27):** son agregados de unidades compuestas por átomos electropositivos y electronegativos que interactúan entre sí mediante fuerzas electrostáticas. Las energías de enlace en estos *clusters* están en el rango de 2 a 4 eV por átomo. Ejemplos de estos *clusters* son los agregados $(NaCl)_N$. Los *clusters* iónicos son interesantes ya que se comportan como nanocristales.

■ **Clusters covalentes (28):** son *clusters* del tipo Si_N , Ge_N y C_N , donde los átomos están ligados entre sí mediante enlaces covalentes. Las energías de enlace se encuentran en el rango de 1 a 7 eV por átomo. Un ejemplo importante de estos *clusters* son los fullerenos C_{20} y C_{240} (29).

1.1 Importancia del estudio de *clusters*

El estudio teórico y experimental de los *clusters* es importante debido a sus diversas aplicaciones, entre las cuales se pueden distinguir:

- i) Son sistemas intermedios entre los átomos y la materia macroscópica. Sus dimensiones abarcan un amplio rango de tamaños, desde el molecular (caracterizado por estados de energía cuantizados) hasta el microcristalino (los estados forman un cuasi-continuo de energía). A menudo los *clusters* presentan propiedades únicas que dependen de sus tamaños, naturaleza química y estructura (18).
- ii) Muchos *clusters* en el rango de las nanopartículas presentan propiedades catalizadoras y magnéticas (30-34).
- iii) La presencia de enlaces faltantes en las superficies de algunos *clusters* los torna muy reactivos (30)
- iv) Muchas propiedades de los *clusters* tales como sus geometrías, energías de enlace y barreras de energía, no se pueden o son difíciles de medir directamente en los experimentos (15). La aplicación de modelos teóricos y el desarrollo de métodos computacionales han sido muy útiles para interpretar la información proveniente de estudios de espectroscopía IR, UV, visible, fotoelectrónica y de masa. Debido a las dificultades del trabajo experimental con *clusters* se hace valioso el estudio teórico de los mismos (18, 35, 36). Cabe señalar que en algunos sistemas inestables o muy reactivos, o para describir procesos muy breves o difíciles de observar experimentalmente, los cálculos teóricos son la principal y en ocasiones la única fuente de información disponible.

1.2 Investigación experimental en *clusters*

Las técnicas experimentales usadas para el estudio de los *clusters* involucran la producción (generación de los *cluster*), selección (número de átomos N) y detección de éstos. Para producir *clusters* de hasta cien o más átomos de cualquier sustancia que exista en estado sólido, se utiliza el método de vaporización por láser (37-39). En esta técnica un intenso haz de luz láser pulsante, visible o UV, se hace incidir sobre una muestra metálica en el interior de un tubo y en presencia de un gas noble (normalmente helio). La intensidad del láser es mayor que 10^7 W/cm² y cada pulso de unos 10 ns, vaporiza entre 10^{14} a 10^{15} átomos por mm² de la muestra. El material vaporizado a una temperatura en torno a los 10^4 K se enfría mediante un flujo de gases nobles, que fluye a través del tubo. La condensación del vapor induce la formación de *clusters* de diferentes tamaños. Posteriormente, el flujo de gas transporta los *clusters* a una cámara de vacío donde se produce una expansión supersónica, enfriando aún más las partículas del haz, condensando nuevos *clusters*.

En la producción experimental de *clusters*, el tamaño de éstos depende de diversos factores como por ejemplo, la presión y temperatura del flujo de gas noble empleado para refrigeración, las dimensiones de las regiones de expansión, etc. En general, altas presiones y bajas temperaturas del gas noble permite la producción de *clusters* más grandes.

Los *clusters* generados tienen distintos números de átomos. Para diferenciarlos se utilizan espectrógrafos de masa. Los *clusters* se deben ionizar con haces de electrones o de luz láser antes de entrar al espectrógrafo de masa para su selección.

Así, por ejemplo, en los espectrógrafos TOF (Time of Flight), los *clusters* de distinta masa se pueden discriminar por el tiempo de vuelo (40-42). En el caso del filtro de Wien la diferenciación de masas se produce con campos eléctrico y magnético homogéneos perpendiculares entre sí y al flujo de los iones del *cluster*.

Los métodos experimentales principales para estudiar la naturaleza de los *clusters* (geometría, estructura electrónica y propiedades físicas y químicas), son:

i) Haces de *clusters* moleculares. Esta técnica resulta muy útil para estudiar los *clusters* en estado gaseoso, libres de la influencia de ligandos y soportes. La dificultad de este método es producir haces suficientemente intensos y con una estrecha distribución de energía, para generar información confiable sobre un *cluster* específico.

ii) Deposición de *clusters* en superficies o matrices inertes. Los *clusters* se depositan sobre superficies de sustratos de grafito u otros materiales inertes y se estudian en forma individual (aislados) con técnicas de microscopía de superficie (microscopía de efecto túnel, de barrido, electrónica, etc.) o con métodos de espectroscopía estándar (UV – visible – IR, fotoelectrónica, etc.).

iii) *Clusters* en estado sólido. En la última década se ha probado cristalizar sólidos compuestos de *clusters*. Estos *clusters* se estudian usando difracción de rayos X y microscopía electrónica.

En general, los *clusters* con un mismo número N de átomos presentan diferentes formas (isómeros) (19, 20). Los métodos experimentales de detección basados en espectrógrafos de masa no permiten diferenciar estos isómeros entre sí. Por ello resulta importante el estudio teórico de los *clusters*.

1.3 Métodos teóricos *ab initio* de estudio de *clusters*

El estudio teórico *ab initio* de los mecanismos, etapas y dinámicas de los procesos de fisión de *clusters* múltiplemente cargados, provee un medio para la exploración de las estructuras, estabilidad y propiedades de estos sistemas, por lo que su estudio constituye un área activa en investigación en nanoestructuras (15).

En el presente trabajo se plantea el estudio sistemático *ab initio* de las dinámicas moleculares de *clusters* metálicos formados por los mismos o diferentes tipos de átomos. En una primera etapa se analizarán las dinámicas moleculares de *clusters* metálicos triatómicos; se caracterizarán los procesos que generan fluctuaciones periódicas y cuasi periódicas en las geometrías de éstos sistemas y se investigarán sus consecuencias en algunas propiedades electrónicas medibles como por ejemplo, los momentos dipolares eléctricos. Debido a las bajas energías de enlace de los átomos en estos *clusters*, el estudio se llevará a cabo en las regiones de energías térmicas correspondientes a temperaturas menores o del orden de la temperatura ambiente (300 K).

En esta tesis se investigará el efecto de la carga eléctrica de un *cluster* en la explosión de coulomb² del mismo por ionización múltiple. Este estudio es importante debido a que en muchos tipos de mediciones experimentales se deben ionizar los *clusters*. También, se realizará un análisis topológico de los patrones de enlace en los *clusters* mediante la distinción de regiones de localización de pares electrónicos con la

² El exceso de cargas positivas en un *cluster* tiende a deformarlo por repulsión eléctrica, elongándolo. Estas deformaciones aumentan la superficie del *cluster* y la energía superficial, reduciendo la energía de cohesión interna, lo que produce la fragmentación o fisión del sistema. A este proceso se le llama explosión o fisión de Coulomb.

función de localización electrónica o ELF (por las siglas en inglés *Electron localization Function*) (43, 44). Los resultados obtenidos en este trabajo serán comparados con los de otros autores y con la información experimental disponible.

Conforme a lo anterior, en esta tesis se plantean los objetivos generales y específicos que se indican a continuación.

1.4. Objetivo General

- i) Estudiar las dinámicas moleculares de *clusters* atómicos.

1.5. Objetivos Específicos

- i) Estudiar las dinámicas moleculares *ab initio* de trímeros de metales alcalinos del mismo o diferente tipo de átomo. En lo posible, ampliar este estudio a *clusters* con un mayor número de átomos para investigar la variación de algunas de sus propiedades electrónicas a lo largo de las trayectorias dinámicas.

- ii) Estudiar las fragmentaciones de *clusters* múltiplemente cargados, identificando y describiendo los canales de fisión, mediante cálculos de dinámica molecular *ab initio*.

- iii) Analizar las distribuciones de las densidades de carga electrónica en *clusters* mediante la función de localización electrónica (ELF), para caracterizar topológicamente los patrones de enlace involucrados en la formación de nanoestructuras.

1.6. Hipótesis

Para llevar a cabo los objetivos propuestos, el trabajo se realizará fundamentado en las hipótesis siguientes:

- i) Los sistemas estudiados en esta tesis, en los rangos de energía considerados, se pueden describir mediante un modelo semiclásico, donde el movimiento de los núcleos atómicos obedece las leyes de la física clásica, en tanto que los electrones se describen en términos de la mecánica cuántica.
- ii) Los funcionales de las energías de intercambio y correlación disponibles actualmente permiten describir dentro del margen de la incerteza experimental, las configuraciones electrónicas a lo largo de las trayectorias dinámicas.
- iii) Los sistemas estudiados son ergódicos, esto es, los promedios temporales y sobre el espacio de estados coinciden.

Cabe observar finalmente que en esta tesis las energías cinéticas nucleares de los *clusters* se expresaron en unidades de temperatura utilizando la fórmula clásica:

$$\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \bar{V}_i^2 = f \cdot \frac{k_B T}{2}$$

siendo f el número de grados de libertad del sistema³, \bar{V}_i la velocidad con respecto al centro de masa del *cluster* del átomo i de masa m_i ; k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura.

³ Para un *cluster* no lineal con N átomos $f = 3N - 6$

II. Método

En el presente trabajo se plantea el estudio sistemático *ab initio* de las dinámicas moleculares de *clusters* de metales alcalinos. El cálculo de las propiedades electrónicas de los *clusters* se llevará a cabo mediante teoría del funcional de la densidad DFT (de las siglas del inglés *Density Functional Theory*) (45, 46). Para la descripción de las estructuras electrónicas se determinará el funcional a emplear mediante comparaciones con los datos experimentales disponibles. En el cálculo de las estructuras electrónicas de los *clusters* de Li y Na se considerará la totalidad de los electrones de cada átomo. En los *clusters* de K, Rb y Cs, se usarán pseudopotenciales del tipo *effective core potential* para describir los electrones internos (capas llenas).

Para las dinámicas moleculares, el cálculo de las trayectorias de los núcleos atómicos se llevará a cabo dentro de la aproximación de Born–Oppenheimer, en el cual los núcleos se mueven en trayectorias clásicas en tanto que los electrones se describen mediante las reglas de la mecánica cuántica (47). Las trayectorias de los núcleos se integrarán numéricamente usando el método de Verlet de velocidades (48-50), con el programa computacional Gaussian 09 (51), ejecutado en el sistema operativo Linux.

Como las energías de enlace de los átomos en los *clusters* metálicos son pequeñas (algunas décimas de eV (19)), las dinámicas moleculares se correrán en el rango de energías cinéticas comprendidas en torno a la temperatura ambiente (unos 300K).

Se investigará el efecto de la carga eléctrica de un *cluster* en la explosión del mismo por ionización múltiple. Este estudio es importante debido a que muchas técnicas experimentales, como la espectroscopía de masa por tiempo de vuelo, requieren ionizar los *clusters* para su estudio (15). Para esta investigación se aplicarán funcionales GGA (del inglés, *generalized gradient approximation*), meta-GGA, meta-GGA y con correcciones de largo alcance (52, 53).

Finalmente, se analizarán los patrones de enlace en *clusters* mediante la ELF (43, 44); de este modo se podrán caracterizar las regiones donde es más probable encontrar los pares electrónicos en estos sistemas, involucrados en los enlaces de las nanoestructuras (54).

A continuación, se describen los métodos de modelamiento, simulación computacional y de cálculo empleados para realizar este trabajo.

2.1 Dinámicas moleculares

Una dinámica molecular es la simulación computacional de la evolución en el tiempo de un conjunto de átomos interactuantes, para ciertas condiciones iniciales y de acuerdo al modelo matemático empleado para aproximar las interacciones de los átomos entre sí.

Según el modelo con que se describen las fuerzas con que interactúan las partículas del sistema las dinámicas se clasifican en dos grandes familias, clásicas y cuánticas⁴; entre estas últimas se incluyen las dinámicas de Ehrenfest, Born-

⁴ A veces se llaman dinámicas cuánticas los modelos semiclásicos con potenciales de interacción *ab initio*.

Oppenheimer y Car–Parrinello, ampliamente empleadas en los trabajos de investigación que se realizan actualmente (55, 56).

Debido a la naturaleza cuántica de la materia, el rango de validez de las dinámicas clásicas es limitado. Así, los procesos que involucran cambios en los enlaces químicos y estructuras electrónicas, efecto túnel de protones y electrones, excitaciones e intercambios de carga, son algunos fenómenos que no pueden ser descritos adecuadamente mediante expresiones funcionales clásicas y es necesario hacer uso de las leyes de la mecánica cuántica para dar cuenta de ellos en forma apropiada.

2.1.1 Dinámicas moleculares cuánticas.

Sea un sistema de N núcleos atómicos con cargas Z_α , masas M_α y coordenadas cartesianas \vec{R}_α , $\alpha = 1, 2, \dots, N$ y N_e electrones descritos con las coordenadas \vec{r}_i , $i = 1, 2, \dots, N_e$. La descripción cuántica no relativista de este sistema se obtiene resolviendo la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo que, en unidades atómicas⁵, es:

$$i \frac{\partial \Xi(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i, t)}{\partial t} = \hat{H} \Xi(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i, t) \quad (2.1)$$

siendo $\Xi(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i, t)$ la función de onda del sistema y \hat{H} el operador hamiltoniano:

⁵ En el sistema de unidades atómicas la masa y carga del electrón, la constante de Planck reducida \hbar y la constante de fuerza electrostática se definen como la unidad.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha}^N \frac{\nabla_{\alpha}^2}{M_{\alpha}} - \frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta>\alpha}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (2.2)$$

con $R_{\alpha\beta} = |\bar{R}_{\alpha} - \bar{R}_{\beta}|$, $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ y $r_{\alpha i} = |\vec{r}_i - \bar{R}_{\alpha}|$.

En (2.2) los índices griegos describen las coordenadas nucleares y los latinos las electrónicas (\vec{r}_i).

Es conveniente definir:

$$V_{N-e}(\bar{R}_{\alpha}, \vec{r}_i) = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta>\alpha}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (2.3)$$

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2 + V_{N-e}(\bar{R}_{\alpha}, \vec{r}_i) \quad (2.4)$$

El término $V_{N-e}(\bar{R}_{\alpha}, \vec{r}_i)$ corresponde a la energía potencial de interacción entre núcleos y electrones; \hat{H}_e es el hamiltoniano electrónico.

Para resolver ecuación (2.1) se puede utilizar una aproximación semiclásica. En efecto, se considera que la masa de los núcleos atómicos es miles de veces mayor que la de los electrones, los primeros se pueden describir en términos de la mecánica clásica en tanto que los segundos se tratan con el formalismo de la mecánica cuántica.

Se demuestra que en el límite clásico la ecuación de movimiento nuclear es (55):

$$\frac{d\bar{P}_{\alpha}}{dt} = -\nabla_{\alpha} \langle \psi | \hat{H}_e | \psi \rangle, \quad (2.5)$$

donde \vec{P}_α es el momento lineal del núcleo α y $\psi(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i, t)$ la función de onda electrónica del sistema. Así, de ecuación (2.5), los núcleos se mueven siguiendo trayectorias clásicas en el campo medio de los electrones $\langle \psi | \hat{H}_e | \psi \rangle$, dependiente sólo de las coordenadas nucleares en cada instante t .

Por su parte, la ecuación que describe el movimiento electrónico es:

$$i \frac{\partial \psi}{\partial t} = \sum_i -\frac{\nabla_i^2 \psi}{2} + V_{N-e}(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i) \psi \quad (2.6)$$

2.1.2 Dinámicas moleculares de Ehrenfest.

El modelo descrito por las ecuaciones (2.5) y (2.6) se llama dinámica molecular de Ehrenfest. Para resolver la ecuación (2.6), se puede desarrollar la función de onda electrónica en términos de un conjunto completo de estados electrónicos normalizados del hamiltoniano electrónico independiente del tiempo $\{\psi_k(\vec{R}_\alpha(t), \vec{r}_i)\}$ (estados adiabáticos):

$$\psi(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i, t) = \sum_k c_k(t) \psi_k(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i) \quad (2.7)$$

con

$$\sum_k |c_k(t)|^2 = 1 \quad (2.8)$$

Para describir el movimiento de los núcleos se debe calcular el gradiente del potencial de campo medio $\langle \psi | \hat{H}_e | \psi \rangle$. Reemplazando (2.7) en (2.5), se llega a:

$$\frac{d\bar{P}_\alpha}{dt} = -\nabla_\alpha \langle \psi | \hat{H}_e | \psi \rangle = -\sum_k |c_k|^2 \nabla E_k - \sum_{k,l} \bar{c}_l c_k (E_l - E_k) \langle \psi_l | \nabla_\alpha | \psi_k \rangle \quad (2.9)$$

Al introducir la expansión (2.7) en (2.6), se obtienen las ecuaciones para los coeficientes de la expansión (2.7):

$$i \frac{dc_k}{dt} = c_k E_k - \sum_{\alpha,l} \bar{c}_l \frac{d\bar{R}_\alpha}{dt} \langle \psi_k | \nabla_\alpha | \psi_l \rangle \quad (2.10)$$

El sistema de ecuaciones (2.10) acopla los estados electrónicos con el movimiento nuclear y permite la ocurrencia de transiciones no adiabáticas entre distintos estados electrónicos ψ_k y ψ_l .

En los sistemas en que la diferencia de energía entre los niveles HOMO y LUMO es suficientemente alta (algunas décimas de eV) para que la rapidez de los núcleos⁶ $\frac{d\bar{R}_\alpha}{dt}$ no acople en forma efectiva los niveles excitados con el inicial (normalmente el de menor energía), la expansión (2.7) se reduce a un solo estado correspondiente al nivel fundamental del hamiltoniano electrónico ψ_0 , quedando las ecuaciones de Ehrenfest (2.5) y (2.6) reducidas a:

$$\frac{d\bar{P}_\alpha}{dt} = -\nabla_\alpha \langle \psi_0 | \hat{H}_e | \psi_0 \rangle \quad (2.11)$$

⁶ Las energías cinéticas nucleares son de algunas centésimas de eV a temperatura ambiente.

$$i \frac{\partial \Psi_0}{\partial t} = \hat{H}_e \Psi_0 \quad (2.12)$$

De la ecuación (2.12) se observa que el autoestado Ψ_0 evoluciona en el tiempo con un propagador unitario que preserva la norma y las relaciones de ortonormalidad entre las posibles funciones base que se usen para expandir Ψ_0 .

Las dinámicas moleculares de Ehrenfest se han usado principalmente en problemas de colisiones (55, 57-59). En sistemas con muchos grados de libertad, como los de la materia condensada, la convergencia de la integración numérica de las ecuaciones 2.9 y 2.10 es más lenta que la obtenida con otros métodos como las dinámicas de Born–Oppenheimer y de Car–Parrinello, que se describen a continuación.

En efecto, la integración simultánea de las ecuaciones (2.9) y (2.10) obliga a que la escala del tiempo y por lo tanto el paso de integración este determinado por la dinámica de los electrones. Como el movimiento de éstos es mucho más rápido que el de los núcleos, el mayor paso de integración utilizable es el que se requiere para integrar la ecuación de movimiento de los electrones.

En el caso de las dinámicas de Born–Oppenheimer no se necesita resolver ninguna dinámica electrónica y en consecuencia, para definir el paso de integración se puede usar una escala de tiempo determinada por los núcleos (56).

2.1.3 Dinámicas moleculares de Born -Oppenheimer.

El modelo de Born–Oppenheimer es una descripción semiclásica de las dinámicas moleculares en las que los electrones se describen mediante la mecánica cuántica y los núcleos con las leyes de la física clásica. Como los núcleos se mueven mucho más lento que los electrones, se puede considerar que en cada instante de tiempo y por lo tanto, en cada paso de integración de las ecuaciones de movimiento, los electrones se adaptan instantáneamente al movimiento de los núcleos. Así, el problema electrónico se trata resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo en cada instante con una configuración de núcleos estática. La dependencia en el tiempo de la estructura electrónica se describe en forma paramétrica como consecuencia del movimiento nuclear. El campo medio generado por los electrones determina el potencial en que se mueven los núcleos, de manera similar a lo que ocurre en modelo de Ehrenfest. Además, puesto que en un amplio rango de temperaturas las energías asociadas a las transiciones entre niveles electrónicos ($\sim eV$) son mucho mayores que las energías térmicas de los núcleos (unos 10^{-2} eV a temperatura ambiente), la función de onda electrónica consta sólo del estado fundamental de los electrones.

En el modelo de Born–Oppenheimer las ecuaciones que describen las dinámicas moleculares son (55):

$$\frac{d\vec{P}_\alpha}{dt} = -\nabla_\alpha \min_{\psi_0} [\langle \psi_0 | \hat{H}_e | \psi_0 \rangle] \quad (2.13)$$

$$\hat{H}_e \psi_0 = E_0 \psi_0 \quad (2.14)$$

Una diferencia fundamental con el modelo de Ehrenfest está en las ecuaciones del movimiento nuclear. En efecto, en el modelo de Born–Oppenheimer se debe minimizar la energía en cada paso de integración, de acuerdo con ecuación (2.13). En las dinámicas de Ehrenfest la función de onda que minimiza inicialmente $\langle \hat{H}_e \rangle$, evoluciona con el propagador unitario asociado a la ecuación (2.12), en tanto que los núcleos evolucionan según ecuación (2.11).

Un método especialmente efectivo para calcular $\min_{\psi_0} [\langle \psi_0 | \hat{H}_e | \psi_0 \rangle]$ es la DFT en combinación con las ecuaciones de Kohn–Sham (45, 46, 60, 61).

En las dinámicas moleculares Born–Oppenheimer la mayor parte del tiempo de cálculo numérico involucrado se invierte en la resolución de la ecuación (2.14) y en el cálculo de los gradientes de las funciones de onda y los valores medio del hamiltoniano electrónico. Una vez minimizado $\langle \psi_0 | \hat{H}_e | \psi_0 \rangle$, que corresponde a la superficie de potencial adiabático sobre la que se mueven los núcleos (en trayectorias clásicas), se debe calcular la fuerza sobre éstos (los núcleos) mediante el gradiente de $\langle \psi_0 | \hat{H}_e | \psi_0 \rangle$ y con ello integrar los momentos nucleares, ecuación (2.13), para el siguiente paso de la trayectoria. En la figura 2.1 se muestra el esquema típico de un algoritmo de cálculo computacional empleado en una dinámica molecular de Born–Oppenheimer *ab initio*, basada en DFT y las ecuaciones de Kohn – Sham, que es el método empleado en esta tesis (adaptación de (62)).

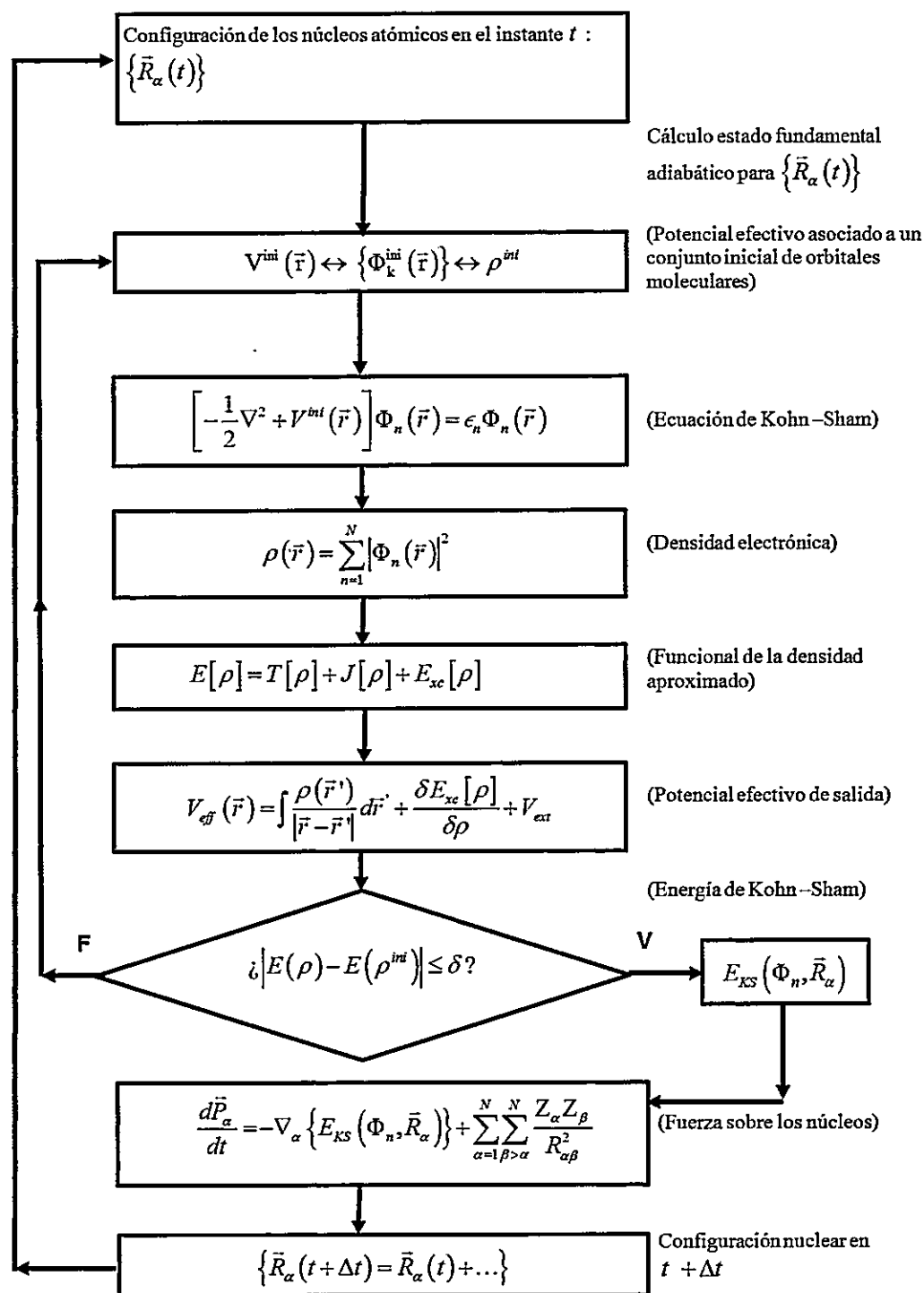


Figura 2.1. Esquema del algoritmo de cálculo computacional de una dinámica molecular del tipo Born-Oppenheimer *ab initio* con DFT (adaptación referencia (62)).

2.1.4 Dinámicas moleculares de Car-Parrinello.

Otro método empleado en la actualidad para estudiar las dinámicas moleculares es el de Car-Parrinello (55, 63, 64). En este modelo se describe la dinámica electrónica mediante el lagrangiano clásico:

$$\mathcal{L}(\psi_i, \bar{R}_\alpha, \eta_{ij}) = \sum_i \frac{\mu}{2} |\dot{\psi}_i|^2 + \sum_\alpha \frac{M_\alpha}{2} \left| \dot{\bar{R}}_\alpha \right|^2 - \langle \psi_0 | \hat{H}_e | \psi_0 \rangle + \sum_{ij} \eta_{ij} \int (\bar{\psi}_i \psi_j - \delta_{ij}) dr \quad (2.15)$$

En la ecuación (2.15) μ es un parámetro inercial (masa “ficticia”) introducido para ayudar a controlar el carácter adiabático de los electrones (es decir, reducir la temperatura ficticia asociada a los grados de libertad electrónicos proporcional a la suma de μ por los orbitales), ψ_0 es la función de onda que minimiza \hat{H}_e expandida como un determinante de Slater o combinación de éstos en términos del conjunto de funciones monoeléctricas $\{\psi_i\}$ y η_{ij} son multiplicadores de lagrange empleados para garantizar la ortonormalidad del conjunto $\{\psi_i\}$.

A partir de las ecuaciones de Euler-Lagrange se obtienen las ecuaciones de movimiento de Car-Parrinello:

$$\ddot{\bar{R}}_\alpha(t) = -\nabla_\alpha \langle \psi_0 | \hat{H}_e | \psi_0 \rangle \quad (2.16)$$

$$\mu \cdot \ddot{\psi}_i(t) = -\frac{\delta}{\delta \bar{\psi}_i} \langle \psi_0 | \hat{H}_e | \psi_0 \rangle + \sum_j \eta_{ij} \psi_j \quad (2.17)$$

Esta formulación permite establecer las escalas de tiempo y los pasos de integración en la escala del movimiento nuclear. Definiendo temperaturas nucleares y

electrónicas proporcionales a las correspondientes energías cinéticas, se demuestra que las ecuaciones de Car-Parrinello de los electrones convergen a las adiabáticas si la temperatura de los electrones tiende a cero (se “enfían”), es decir, el sistema converge a las superficies de energía potencial de Born–Oppenheimer (65).

En esta tesis la simulación computacional de las dinámicas moleculares se llevó a cabo tanto con el método de Car-Parrinello como con el modelo de Born–Oppenheimer. La aplicación del primero se llevó a cabo para describir las dinámicas que toman lugar a energía cinética nuclear constante (simulando un baño térmico). El método de Born–Oppenheimer se aplicó para modelar las explosiones de Coulomb, que se toman lugar a energía constante. Cabe señalar, también, que la precisión obtenida en la integración de las ecuaciones de movimiento en esta tesis fue superior al estándar definido en la literatura (56), con un costo computacional razonable, establecido por el número de pasos de integración requeridos (en el orden de algunos miles), como se discute en la siguiente sección.

2.2 Integración numérica de las ecuaciones de movimiento

La integración de las trayectorias de los núcleos en una dinámica molecular se debe realizar en forma numérica ya que en general no existen soluciones analíticas. Así, por ejemplo, en el caso de las dinámicas de Born–Oppenheimer la ecuación (2.13) se puede escribir en términos de las coordenadas nucleares con la ecuación (2.17), que para

un sistema de N núcleos corresponde a un sistema de $3N$ ecuaciones acopladas en forma no lineal a través de $\langle \psi_0 | \hat{H}_e | \psi_0 \rangle$.

Los métodos estándares de integración numérica se basan en diferencias finitas, en los cuales las posiciones de los núcleos en un instante $t + \Delta t$ se obtienen a partir de las posiciones, velocidades y/o aceleraciones conocidas en instantes anteriores. Entre los distintos métodos existentes, el algoritmo de Verlet es ampliamente usado por su simplicidad y estabilidad (48, 49). En este método, las posiciones de los núcleos en el instante $t + \Delta t$ se obtienen a partir de las posiciones y aceleraciones en los instantes anteriores t y $t - \Delta t$:

$$\bar{R}_\alpha(t + \Delta t) = 2\bar{R}_\alpha(t) - \bar{R}_\alpha(t - \Delta t) + \bar{a}_\alpha(t)\Delta t^2 \quad (2.18)$$

con

$$\bar{a}_\alpha(t) = \frac{-\nabla_\alpha \min_{\psi_0} [\langle \psi_0 | \hat{H}_e | \psi_0 \rangle]}{M_\alpha} \quad (2.19)$$

La precisión de la ecuación (2.18) varía como Δt^4 . Si a partir de (2.18) se calculan las velocidades de los núcleos por diferencias finitas, la precisión en éstas es proporcional a Δt^2 .

Existen variaciones del método de Verlet. Así, por ejemplo, en el programa Gaussian empleado para la realización de este trabajo la integración de las ecuaciones del movimiento de los núcleos se lleva a cabo con el algoritmo de Verlet de velocidades, definido por las ecuaciones (50):

$$\bar{R}_\alpha(t + \Delta t) = \bar{R}_\alpha(t) + \bar{V}_\alpha(t)\Delta t + \bar{a}_\alpha(t)\Delta t^2 \quad (2.20)$$

$$\bar{V}_\alpha(t + \Delta t) = \bar{V}_\alpha(t) + \frac{\bar{a}_\alpha(t) + \bar{a}_\alpha(t + \Delta t)}{2}\Delta t \quad (2.21)$$

Esta variante permite calcular en forma directa las velocidades de las partículas, ecuación (2.21).

Es claro que el paso de tiempo Δt determina la precisión con que se integran las trayectorias de los núcleos y queda establecido por las variables rápidas del sistema. En moléculas y *clusters* atómicos el valor de Δt sugerido en la literatura (56) es un cincuentavo del período del modo normal de mayor frecuencia del sistema.

En esta tesis se estudian las dinámicas de las explosiones de coulomb del tipo:



con $X = \text{Li}$ al Cs . Para establecer el paso de integración adecuado para las ecuaciones de movimiento se deben considerar los períodos de las mayores frecuencias en que oscilan estos sistemas. En la tabla 2.1 se muestran los rangos de frecuencias con que oscilan los isómeros estables Li_8^{+2} y Na_8^{+2} , los cuales al tener las menores masas de la serie de los alcalinos oscilan con las frecuencias más altas.

Tabla 2.1. Frecuencias máxima (ν_{\max}) y fundamental (ν_{\min}) de vibración de los isómeros estables Li_8^{+2} y Na_8^{+2} .

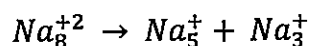
Sistema	$\nu_{\min} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\max} \text{ cm}^{-1}$
Li_8^{+2}	73	327
Na_8^{+2}	13	130

Luego, de acuerdo a los criterios teóricos establecidos anteriormente, el paso de integración recomendado para describir las explosiones del Li_8^{+2} es de unos 2 fs y para el Na_8^{+2} es de 5 fs.

Una forma de controlar la precisión con que se integran las ecuaciones de movimiento es recurrir a las leyes de conservación. Así, por ejemplo, para la conservación de la energía de un sistema en el ensamble microcanónico se considera adecuada una desviación fraccional máxima de la energía en cada paso de la trayectoria menor a 10^{-4} (56).

En la tabla 2.2 se muestra las fluctuaciones de la energía total y su desviación fraccional respecto al valor medio una trayectoria dinámica en la explosión del Na_8^{+2} con energía cinética inicial equivalente a 300 K, con un paso de integración de 1 fs. Se observa que las desviaciones fraccionales son del orden de $10^{-9} - 10^{-11}$ en todos los casos, lo que garantiza la convergencia de los resultados.

Tabla 2.2. Desviación fraccional de la energía total en la dinámica de la explosión



Con respecto al valor medio, para pasos de integración de 1 fs

Tiempo fs	Desviación fraccional de la energía
0	$9,6 \times 10^{-11}$
200	$9,6 \times 10^{-11}$
400	$6,0 \times 10^{-10}$
600	$2,1 \times 10^{-10}$
800	$5,2 \times 10^{-10}$
1000	$2,1 \times 10^{-10}$
1200	$6,4 \times 10^{-10}$
1400	$9,6 \times 10^{-11}$
1600	$3,7 \times 10^{-10}$
1800	$4,0 \times 10^{-10}$
2000	$2,5 \times 10^{-10}$

En la figura 2.2 y en la tabla 2.3 se verifica la convergencia de las trayectorias comparando la energía potencial y sus desviaciones cuando son calculadas para una misma trayectoria dinámica en la explosión del Na_8^{+2} a 300K, con pasos de 1, 0,5 y 0,1 fs (respecto a esta última, usada como referencia). En los tres casos las desviaciones fraccionales, definidas como:

$$\sigma_f^E(\Delta t) = \frac{E(t, \Delta t) - E(t, 0, 1fs)}{E(t, 0, 1fs)} \quad (2.23)$$

siendo $E(t, \Delta t)$ es la energía potencial del *cluster* Na_8^{+2} en el instante t de la dinámica molecular integrada con intervalos de tiempo Δt , son del orden de $10^{-9} - 10^{-10}$, lo que verifica la convergencia de los resultados para los pasos de integración considerados.

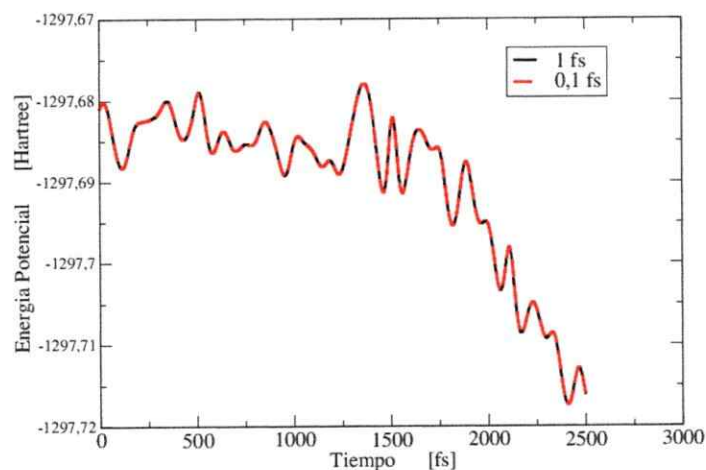
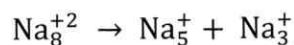


Figura 2.2. Energías potenciales de una misma trayectoria dinámica a 300 K (en unidades de temperatura) de la explosión $Na_8^{+2} \rightarrow Na_5^+ + Na_3^+$, integrada con pasos de 1 fs y 0,1 fs.

Tabla 2.3. Desviación fraccional de la energía potencial electrónica en la dinámica de la explosión



$\sigma_f^E(\Delta t)$: desviación fraccional para paso de integración Δt fs respecto al de 0,1 fs

Tiempo fs	$\sigma_f^E(1.0)$	$\sigma_f^E(0.5)$
200	$1,54 \times 10^{-10}$	$0,00 \times 10^{00}$
400	$0,00 \times 10^{00}$	$0,00 \times 10^{00}$
600	$6,94 \times 10^{-10}$	$2,31 \times 10^{-10}$
800	$1,54 \times 10^{-10}$	$0,00 \times 10^{00}$
1000	$1,62 \times 10^{-09}$	$3,85 \times 10^{-10}$
1200	$7,71 \times 10^{-11}$	$7,71 \times 10^{-11}$
1400	$6,94 \times 10^{-10}$	$1,54 \times 10^{-10}$
1600	$1,31 \times 10^{-09}$	$3,08 \times 10^{-10}$
1800	$2,77 \times 10^{-09}$	$8,48 \times 10^{-10}$
2000	$3,70 \times 10^{-09}$	$1,16 \times 10^{-09}$
2200	$1,00 \times 10^{-09}$	$1,00 \times 10^{-10}$
2400	$1,00 \times 10^{-09}$	$1,00 \times 10^{-09}$

Tabla 2.4. Desviación fraccional de las cargas Hirshfeld en la dinámica de la explosión $\text{Na}_8^{+2} \rightarrow \text{Na}_5^+ + \text{Na}_3^+$.

$\sigma_f^c(\Delta t)$: desviación fraccional para paso de integración Δt fs respecto al de 0,1 fs

Tiempo fs	$\sigma_f^c(1.0)$	$\sigma_f^c(0.5)$
0	$0,00 \times 10^{00}$	$0,00 \times 10^{00}$
200	$1,22 \times 10^{-06}$	$0,00 \times 10^{00}$
400	$7,45 \times 10^{-06}$	$3,72 \times 10^{-06}$
600	$2,70 \times 10^{-06}$	$0,00 \times 10^{00}$
800	$1,28 \times 10^{-06}$	$0,00 \times 10^{00}$
1000	$1,76 \times 10^{-05}$	$4,40 \times 10^{-06}$
1200	$2,46 \times 10^{-06}$	$0,00 \times 10^{00}$
1400	$0,00 \times 10^{00}$	$0,00 \times 10^{00}$
1600	$6,29 \times 10^{-06}$	$2,10 \times 10^{-06}$
1800	$4,56 \times 10^{-05}$	$1,35 \times 10^{-05}$
2000	$3,01 \times 10^{-06}$	$1,00 \times 10^{-06}$
2200	$1,00 \times 10^{-06}$	$1,00 \times 10^{-06}$
2400	$1,00 \times 10^{-05}$	$9,00 \times 10^{-06}$

2.3 La carga eléctrica como parámetro característico en las explosiones de *clusters*

Una variable empleada para describir en forma efectiva los procesos de explosión de Coulomb (2.22) en esta tesis es la carga eléctrica de los fragmentos de fisión y su evolución en el tiempo. En la tabla 2.4 se muestra las fluctuaciones de la desviación fraccional de la carga Hirshfeld (descrita en apéndice A), del fragmento Na_3^+ liberado en la explosión del Na_8^{+2} , correspondiente a las misma dinámica descrita en la figura 2.2, definida como:

$$\sigma_f^c(\Delta t) = \frac{Q(\Delta t, t) - Q(0,1fs, t)}{Q(0,1fs, t)}, \quad (2.24)$$

siendo $Q(\Delta t, t)$ la carga Hirshfeld del fragmento de fisión Na_3^+ en el instante t , de la dinámica molecular integrada con intervalos de tiempo Δt . Se aprecia que las desviaciones fraccionales son del orden de 10^{-5} a 10^{-6} , para los diferentes pasos de integración, lo que brinda una precisión aceptable para nuestro estudio. En la figura 2.3 se muestra la evolución en el tiempo de la carga del fragmento de fisión Na_3^+ . Se aprecia la convergencia a nivel gráfico.

En este trabajo se usó un paso de integración de 0,25 fs en todas las explosiones del tipo (2.22), para garantizar la precisión de la integración de las trayectorias en los distintos sistemas estudiados sin extender demasiado el número de pasos en los ciclos de integración.

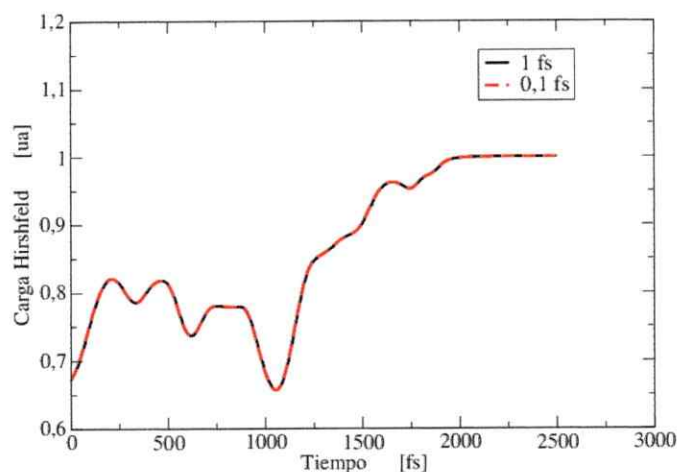


Figura 2.3. Cargas del fragmento de fisión Na_3^+ de la misma trayectoria dinámica a 300K de la explosión $\text{Na}_8^{+2} \rightarrow \text{Na}_5^+ + \text{Na}_3^+$, integrada con pasos de 1 fs y 0,1 fs.

III. Dinámicas moleculares *ab initio* de *clusters* pequeños de metales alcalinos

En este capítulo se presenta un estudio de las dinámicas moleculares de *clusters* del tipo M_3 siendo M un átomo de metal alcalino (serie del Li al Cs). También, se estudian algunos *clusters* heteroatómicos como el LiNaK y el *cluster* más grande Na_7 . Las dinámicas investigadas muestran fenómenos interesantes tales como pseudorotaciones y transposiciones, los cuales podrían explicar las diferencias entre los valores experimentales y teóricos que se encuentran en algunas propiedades eléctricas, como el momento dipolar eléctrico de los *clusters* de metales alcalinos.

3.1 Antecedentes y planteamiento del problema.

Los *clusters* de metales alcalinos están entre los más estudiados tanto teórica como experimentalmente (66, 67). La geometría y otras propiedades de los miembros más pequeños de esta serie han sido ampliamente investigadas. Sin embargo, para los elementos más pesados de la serie, Rb_N y Cs_N sólo hay unos pocos estudios (19, 68). Cabe notar que incluso para los miembros pequeños de la serie todavía hay discrepancias entre la teoría y los experimentos. Así por ejemplo, para el Li_4 , los cálculos computacionales más exhaustivos de la polarizabilidad dipolar producen valores superiores en más del 10% del valor medido (69).

Recientemente, un trabajo experimental informó que todos los *clusters* de sodio de hasta 200 átomos tienen un momento dipolar insignificante, casi cero. Dicho estudio también incluye a uno de los miembros más pequeños de la serie, el Na_3 (70). Sin embargo, diversos cálculos en diferentes niveles de la teoría predicen que el isómero más estable de Na_3 tiene la geometría de un triángulo isósceles, presentando un momento dipolar significativo en clara contradicción con el experimento.

Existen evidencias teóricas de que algunas de estas discrepancias pueden estar relacionadas con la posibilidad que dichos *clusters* se pueden mover fácilmente sobre las superficies de energía potencial entre los distintos mínimos que presentan, por lo que resulta importante el estudio de su comportamiento dinámico. De hecho, esta metodología permitió encontrar una nueva estructura estable para el heptámero de sodio (71). También se ha propuesto la expansión térmica de los *clusters* como una posibilidad para resolver la discrepancia en las polarizabilidades dipolares (72). Aguado et al (73) dieron cuenta de los resultados experimentales de la referencia (70) para *clusters* de sodio con diez o más átomos; para ello optimizaron las configuraciones de equilibrio de los isómeros de menor energía, mostrando que presentan un pequeño momento dipolar eléctrico. El valor medio de este momento dipolar tiende a anularse en la escala de tiempo de los ps, debido a las vibraciones cuánticas de los átomos de sodio a 0 K. Cabe observar que en *clusters* con menos de diez átomos, como el Na_3 , los cálculos CCSD muestran dipolos significativos.

En este capítulo se estudian las dinámicas de los miembros más pequeños de los *clusters* de la serie M_3 ($M = \text{Li-Cs}$), un *cluster* heteronuclear, LiNaK , y el *cluster* Na_7 . La motivación fueron los experimentos que mostraron que tanto el Na_3 como el Na_7

tienen momento dipolar nulo (70), junto a la explicación teórica dada hace décadas por Herzberg y Longuet-Higgins (74), de que estos sistemas presentan un fenómeno de pseudorotación en el cual los átomos intercambian sus posiciones permanentemente sin variar el momento angular nuclear total del sistema. En el presente estudio se muestra que las dinámicas de los trímeros son algo más complicadas que esto ya que además de las pseudorotaciones ocurren también transposiciones.

Una transposición corresponde al movimiento de los átomos que pasan de una configuración angular a la lineal, para retornar nuevamente a la angular pero en la dirección opuesta, lo que produce que el vector momento dipolar esté orientado en la dirección inversa a la inicial. En este trabajo se muestra que el acoplamiento de ambos fenómenos genera que el movimiento de los átomos sea casi periódico y prácticamente armónico, lo que podría explicar la ausencia del momento dipolar medido, incluso temperaturas tan bajas como 20 K.

La estructura de este capítulo es la siguiente: Primero se discuten algunos detalles técnicos específicos de los cálculos; luego, se muestran los resultados obtenidos, con una discusión general de los tipos de movimientos encontrados para diferentes energías cinéticas nucleares; a continuación, se discuten los fenómenos de pseudorotación y transposición. Cabe observar que con la metodología usada en este trabajo no se puede discutir la existencia de una fase de Berry de la función de onda, ya que la DFT no permite acceder a la función de onda del sistema, sólo a su densidad electrónica. Los cálculos fueron realizados para todos los trímeros homonucleares de los metales alcalinos y para algunos sistemas heteronucleares. Como los resultados son cualitativamente muy similares en todos los casos, casi toda la discusión se centrará en

torno al trímero de sodio. Para finalizar, los resultados obtenidos en las dinámicas de los *clusters* del heptámero de sodio muestran que los fenómenos de pseudorotación y transposición también ocurren en los sistemas más grandes.

3.2 Detalles computacionales

Se utilizaron dos funcionales híbridos de intercambio y correlación, el B3PW91 y el B3LYP. Dado que los resultados mostraron diferencias insignificantes entre sí, sólo se presentan los resultados con el funcional B3PW91. Para garantizar la calidad de los resultados obtenidos, éstos fueron comparados con cálculos CCSD(T).

Tanto para el Li como el Na se emplearon bases de Pople 6-311 + G (d) y para el K, Rb y Cs, se usaron los pseudopotenciales de Stuttgart del tipo *effective core potential* con sus respectivos conjuntos de bases (75).

Las geometrías fueron optimizadas y se verificó que correspondían a un mínimo de la superficie de energía potencial ya que todas las frecuencias armónicas resultaron reales y positivas. Todos los cálculos se realizaron en el nivel fundamental con multiplicidad de espín dos (doblete). Las dinámicas de Born-Oppenheimer se llevaron a cabo con diferentes geometrías iniciales, generadas a partir del isómero estable triangular con desviaciones aleatorias de algunas décimas de Å de las coordenadas nucleares. La energía cinética nuclear total media se mantuvo fija en cada dinámica, correspondiendo a valores de 100K, 200K y 300K; en algunos casos las dinámicas también se calcularon a 20K.

El intervalo de tiempo para el paso de integración se estableció en 2 fs y el tiempo total de la dinámica en 12 ps. Sin embargo, la mayoría de los fenómenos que se

discutirán aquí se explican bien en un tiempo de 8 ps. Para cada *cluster*, a una temperatura dada, se corrieron al menos 10 dinámicas con diferentes velocidades iniciales, seleccionadas aleatoriamente de una distribución de Boltzmann, sin encontrar ninguna diferencia cuantitativa en los resultados. Se controló que la energía cinética nuclear total se conserva durante estos procesos.

Para analizar la evolución de la geometría de los *clusters*, en particular en los *clusters* más grandes, se utilizó la desviación cuadrática de las posiciones, definida como:

$$D(t) = \sqrt{\sum_{m=1}^N |\bar{R}_m(t) - \bar{R}_m(0)|^2}$$

siendo $\bar{R}_m(t)$ el vector de posición del átomo m en el instante t . $D(t)$ es una medida del desplazamiento atómico global con respecto a la posición inicial. Para mantener la energía nuclear total fija se escalaron las velocidades en cada paso de integración. Puesto que el programa Gaussian sólo incluye este tipo de termostato en las dinámicas del tipo Car-Parrinello ADMP (*Atom Density Matrix Propagation*), se ejecutó la dinámica ADMP de manera tal que en cada paso se realizara un cálculo autoconsistente a fin de que la dinámica sea equivalente a una dinámica BOMD (51).

Tabla 3.1. Parámetros geométricos (distancia interatómica en los lados congruentes, R , y ángulo subtendido por los mismos), energía de disociación por átomo E_b , momento dipolar μ y frecuencia fundamental ν_0 de los *clusters* M_3 ($M = \text{Li} - \text{Cs}$), con simetría C_{2v} (triángulo isósceles).

Propiedad	Método	Cluster				
		Li ₃	Na ₃	K ₃	Rb ₃	Cs ₃
R Å	CCSD(T)	2,78	3,28	4,43	4,81	
	B3PW91	2,79	3,28	4,25	4,55	5,04
Angulo °	CCSD(T)	71,9	81,3	94,4	95,3	
	B3PW91	72,5	85,1	86,5	90,9	93,2
E_b eV	CCSD(T)	0,51	0,31	0,15	0,12	
	B3PW91	0,47	0,30	0,20	0,17	0,14
μ D	CCSD(T)	1,20	0,48	0,04	0,02	
	B3PW91	0,52	0,09	0,24	0,38	0,35
ν_0 cm ⁻¹	CCSD(T)	176	47	8	6	
	B3PW91	170	39	19	10	6

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Estructuras de equilibrio de los estados fundamentales.

En las tablas 3.1 y 3. 2 se muestran los parámetros geométricos, la energía de disociación por átomo, el momento dipolar y la frecuencia armónica más pequeña de los isómeros triangulares y lineales, respectivamente. Las frecuencias más bajas de los isómeros lineales no se presentan pues, aunque positivas, son todas tan bajas que se encuentran dentro del rango de error del método (menor a 10 cm⁻¹).

Tabla 3.2. Distancia interatómica R y energía de disociación por átomo E_b en los *clusters* M_3 ($M = \text{Li} - \text{Cs}$), con simetría $D_{\infty h}$ (lineal) Para todos los sistemas la frecuencia mínima calculada fue menor a 10 cm^{-1} .

Propiedad	Método	Cluster			
		Na ₃	K ₃	Rb ₃	Cs ₃
R Å	CCSDT	3,32	4,48	4,81	5,41
	B3PW91	3,32	4,29	4,57	5,06
E _b eV	CCSDT	0,29	0,15	0,12	0,09
	B3PW91	0,29	0,19	0,16	0,14

En los cálculos CCSD(T) no se encontró ningún isómero angular estable para el Cs₃, y para el Li₃ no se encontró un isómero lineal estable con ningún nivel de teoría.

En general, se observa que todas las propiedades siguen una tendencia periódica al bajar a través de la tabla periódica. Esta característica ya ha sido discutida exhaustivamente (19). Las distancias de los enlaces son relativamente grandes (3,3 - 5,4 Å) y las energías de disociación pequeñas (0,1 - 0,3 eV/átomo), lo que confirma el hecho conocido que estos *clusters* se encuentran débilmente enlazados. Cuando se emplea el funcional B3PW91, en todos los trímeros alcalinos el isómero triangular resulta más estable que el lineal. Se observa que al bajar por los períodos de la tabla periódica, las diferencias de las energías entre los isómeros estables son tan pequeñas que para el K₃ y el Rb₃ no se puede decidir con certeza cuál es el isómero más estable. Sin embargo, existe una clara tendencia a la geometría lineal cuando aumenta el tamaño de los átomos. Otra manifestación de lo débiles que son los enlaces en estos *clusters* son

las frecuencias de vibración extremadamente pequeñas, lo que indica claramente la pequeña curvatura de las superficies de energía potencial.

La comparación entre los cálculos de Kohn-Sham y los más sofisticados CCSD(T), muestran un acuerdo razonable para los miembros más ligeros de la serie y se deteriora para los trímeros de Rb y Cs.

Todos los *clusters* triangulares presentan un momento dipolar significativo (aunque inferiores a 1,2 D), en contraste con las mediciones experimentales anteriormente mencionadas; sin embargo, se debe notar la dispersión significativa de los valores de los momentos dipolares. Por ejemplo, para el Na_3 el método CCSD(T) da un valor de 0,48 D en tanto que el cálculo con el funcional B3PW91 resulta 0,09 D y con el B3LYP se obtiene 0,35 D. Esto se debe quizás a que en DFT es difícil capturar el decaimiento correcto de largo alcance del funcional de intercambio.

3.3.2 Dinámicas.

Cualitativamente, los fenómenos a discutir son muy similares para todos los *clusters* estudiados. Por lo tanto, la mayor parte de los resultados que se discutan se centrarán en el *cluster* Na_3 .

Las figuras 3.1 a 3.4 muestran distintas maneras de analizar el movimiento global de los átomos en las dinámicas. La figura 3.1 corresponde a una secuencia de imágenes representativas de una dinámica del Na_3 . En esta dinámica se mantuvo la energía cinética nuclear total media en 300 K (en unidades de temperatura).

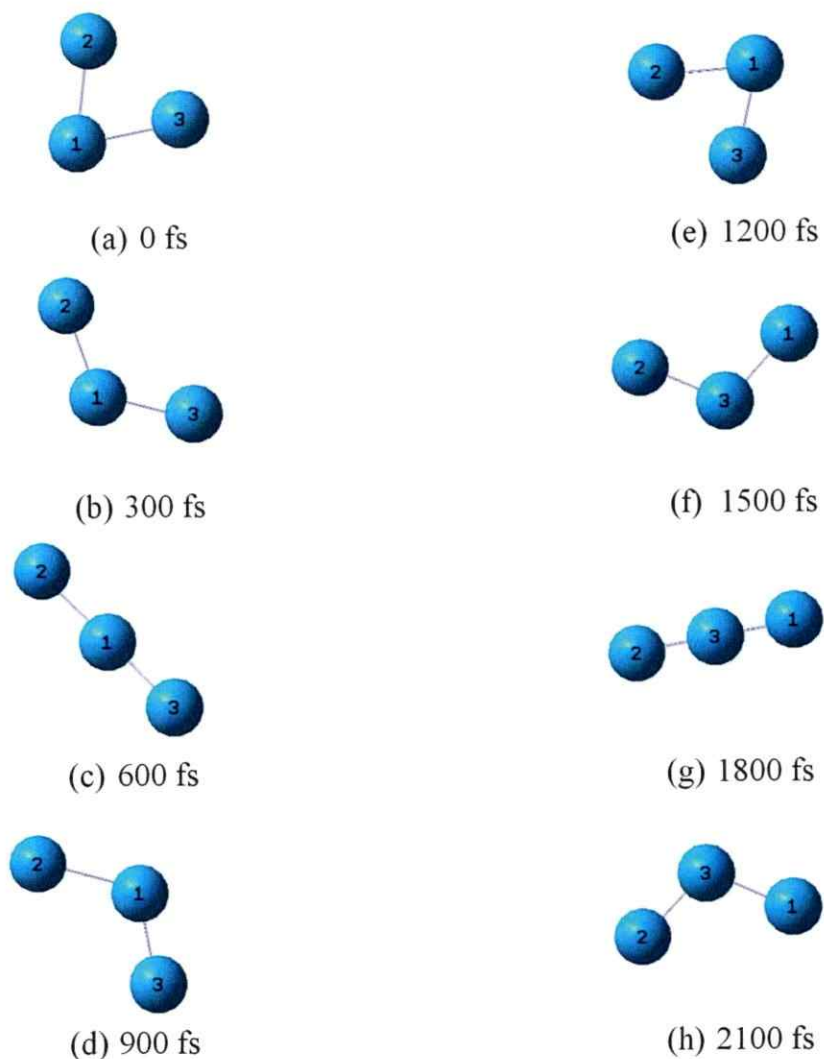


Figura 3.1. Transposición y pseudorotación en el *cluster* Na_3 a 300 K (en unidades de temperatura). Las imágenes consecutivas están separadas por un intervalo de tiempo de 300 fs.

Se observa claramente que el átomo de sodio central inicial (etiquetado 1 en la figura) se desplaza a través de la configuración lineal generando una transposición que luego, cambia el átomo del centro.

En la figura 3.2 se ilustran las trayectorias seguidas por cada átomo en la misma dinámica anterior. Se observa que los tres átomos son equivalentes y todos ocupan en algún instante los diferentes vértices del triángulo correspondiente a la simetría C_{2v} .

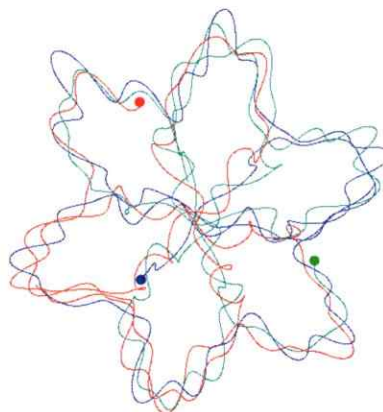


Figura 3.2. Trayectorias de los átomos de sodio en la dinámica del *cluster* Na_3 a 300 K, respecto al centro de masa, en un período de 12 ps.

Como no existe un átomo central permanente en el *cluster*, el sistema presenta una simetría casi circular al

evolucionar a lo largo de la trayectoria dinámica, lo que genera una rotación de las cargas del *cluster*, explicando de manera cualitativa la ausencia del momento dipolar medido experimentalmente.

La figura 3.3 muestra la evolución de los ángulos de Na_3 en el tiempo para tres temperaturas diferentes. Los distintos colores son para distinguir qué átomo está en el centro en cada momento. Cada vez que los ángulos son cercanos a 60° , la configuración del *cluster* es cercana a la geometría del triángulo equilátero prohibida por presentar distorsión Jahn-Teller y una intersección cónica con un estado excitado produce la pseudorotación (74).

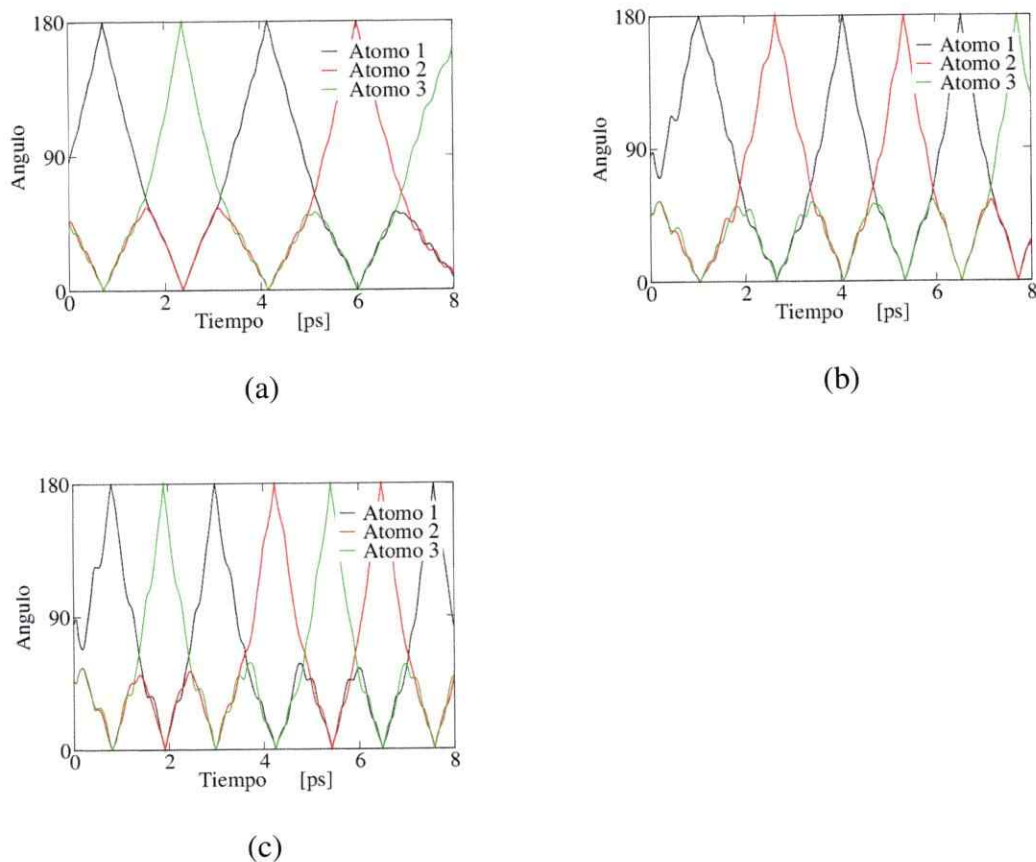


Figura 3.3. Ángulos del *cluster* Na_3 en función del tiempo para dinámicas a distintas temperaturas: (a) 100 K; (b) 200 K; (c) 300 K.

En la figura 3.4 se presenta la desviación cuadrática de la distancia para dos temperaturas diferentes. Cada vez que la desviación cuadrática es cercana a cero, la configuración espacial del *cluster* es próxima a la inicial. La periodicidad con que ocurre esto depende de la temperatura: cuanto mayor es la energía cinética nuclear total más corto es el tiempo para retornar a la posición inicial. La amplitud del movimiento, medida como el valor máximo de la desviación cuadrática de la distancia, es también mayor para temperaturas más elevadas. Esto significa que el volumen del *cluster* aumenta con la temperatura, lo que es un resultado esperable.

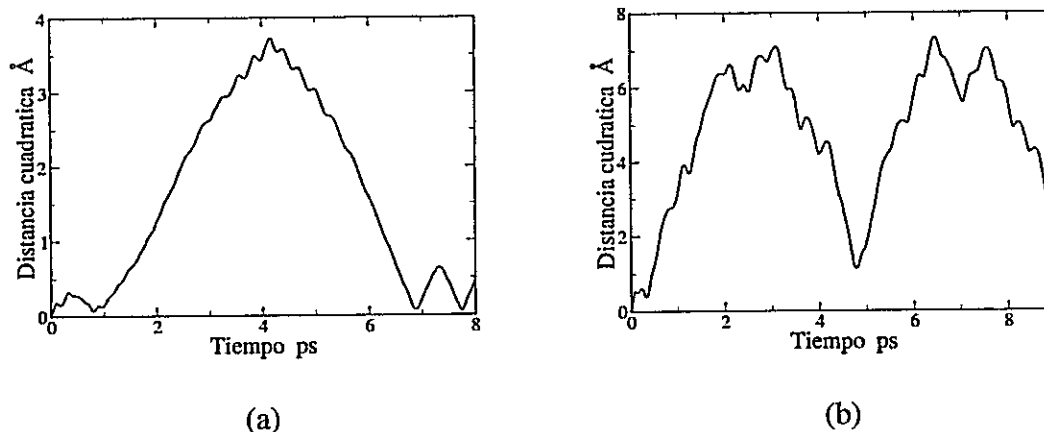


Figura 3.4. Desviación cuadrática de la distancia a lo largo de una trayectoria dinámica del Na₃ a las temperaturas: (a) 20 K; (b) 300 K.

Este hecho implica que muchas otras propiedades podrían depender de la temperatura como, por ejemplo, las polarizabilidades de los dipolos que deberían aumentar con la temperatura.

Se distinguen en el movimiento de los átomos en los *cluster* dos fenómenos diferentes que se acoplan en las dinámicas: la pseudorotación y la transposición. Como se discutió anteriormente, una pseudorotación consiste en un intercambio de posición entre los átomos sin que varíe el momento angular nuclear. Como un ejemplo visual, se puede ver la diferencia entre las instantáneas (e) y (f) de la figura 3.1. Inicialmente, en la instantánea (e), el átomo central pareciera ser el etiquetado como 1, y en la siguiente instantánea el átomo central es el etiquetado 3. Por lo tanto, la dirección del momento dipolar ha cambiado sin que el sistema haya girado realmente.

En los tres recuadros de la figura 3.3 se pueden observar las pseudorotaciones a partir de la variación de los ángulos entre cero y sesenta grados, lo que es causado por

estos procesos. Se debe considerar que los períodos de las pseudorotaciones dependen de la temperatura.

El otro componente del movimiento es la transposición, que se acopla a la pseudorotación, y ya fue descrita anteriormente. En la figura 3.1, se puede ver este fenómeno siguiendo el movimiento desde la instantánea (a) hasta la (e). Es este movimiento el que explica que en la figura 3.2 todos los átomos, en algún momento, pasen por el centro del sistema.

En la figura 3.3, cada vez que un ángulo es de 180° implica que se está produciendo un cruce o transposición. Se debe observar que es posible que sucedan pseudorotaciones sin transposiciones. No obstante, en los sistemas estudiados aquí, la

combinación de ambos movimientos es la que en promedio hace que el momento dipolar sea despreciable. Para ilustrar este punto, en la figura 3.5 se muestra el vector momento dipolar en cada paso de la simulación. Se puede notar que el momento dipolar está girando por lo que durante el tiempo de una medición experimental, probablemente el promedio tiende a anularse.

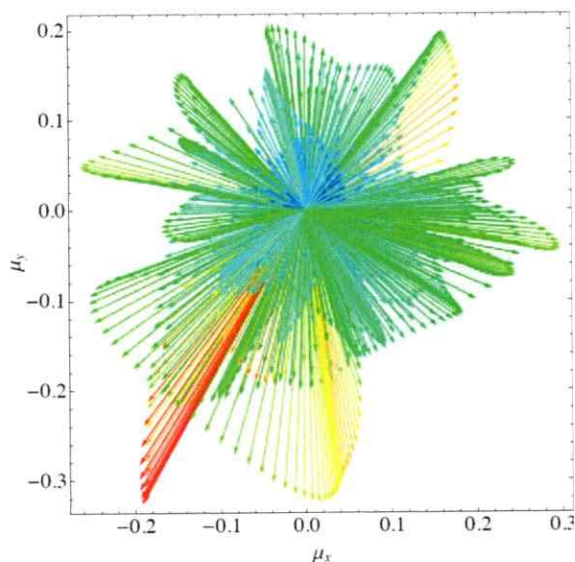


Figura 3.5. Vector momento dipolar eléctrico del Na_3 , en una dinámica a 300K, evaluados cada cuatro pasos de integración sobre un periodo total de 8ps.

Tabla 3.3. Componentes medias del momento dipolar $\langle \mu_x \rangle$, $\langle \mu_y \rangle$ y módulo $\langle |\mu| \rangle$, en un intervalo de tiempo de 16 ps a 100K. Las unidades son Debye

<i>Cluster</i>	$\langle \mu_x \rangle$	$\langle \mu_y \rangle$	$\langle \mu \rangle$
Li₃	-0,01	0,01	0,19
Na₃	0,00	-0,02	0,21
K₃	0,02	-0,05	0,25
Rb₃	0,02	0,02	0,23
Cs₃	0,01	0,01	0,19

En la tabla 3.3, se muestran los resultados del momento dipolar medio. Se puede ver que el promedio de los componentes del momento dipolar es despreciable, conforme con las mediciones experimentales. Sin embargo, la media del valor absoluto del vector momento dipolar no es cero sino que su magnitud es aproximadamente la mitad de los valores que se presentan en la tabla 3.1 para los isómeros no lineales. Este resultado es razonable pues durante las dinámicas estos sistemas fluctúan con probabilidad similar entre las configuraciones de los isómeros triangular y lineal.

Hasta aquí, sólo se han presentado los resultados del Na₃ pues para los otros miembros de la serie de trímeros alcalinos homonucleares los resultados son cualitativamente similares. Sin embargo, como es de esperar, para una misma energía el movimiento de los miembros más pesados de la serie es más lento. Esto se ve claramente en la figura 3.6, donde se grafica el período del movimiento de todos los miembros de la serie para distintas temperaturas, en función de la raíz cuadrada de la

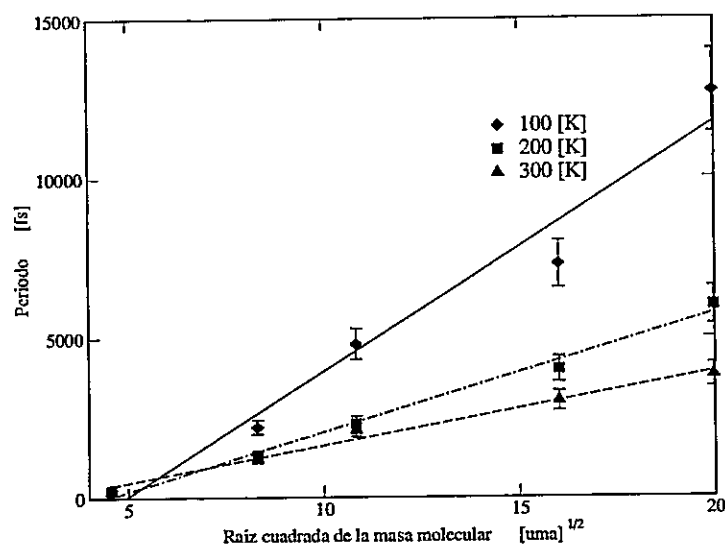


Figura 3.6. Períodos de tiempo para tres temperaturas distintas, de todos los *clusters* de la familia M_3 ($M=Li-Cs$) en función de la raíz cuadrada de la correspondiente masa molecular.

masa molecular. Por período se entenderá el lapso de tiempo entre un cruce o dos pseudorotaciones consecutivas. Así, cuanto más pesado es un elemento, mayor resulta el período de su movimiento.

La dependencia con la temperatura también es razonable. En efecto, cuanto menor es la temperatura, más largo es el período. Resulta interesante observar que la relación obtenida es una línea recta como es de esperar en un comportamiento armónico. Los coeficientes de regresión en todos los casos son próximos a uno. La mayor desviación a este comportamiento se encuentra en uno de los sistemas más pesados, el Rb_3 , en la temperatura más baja.

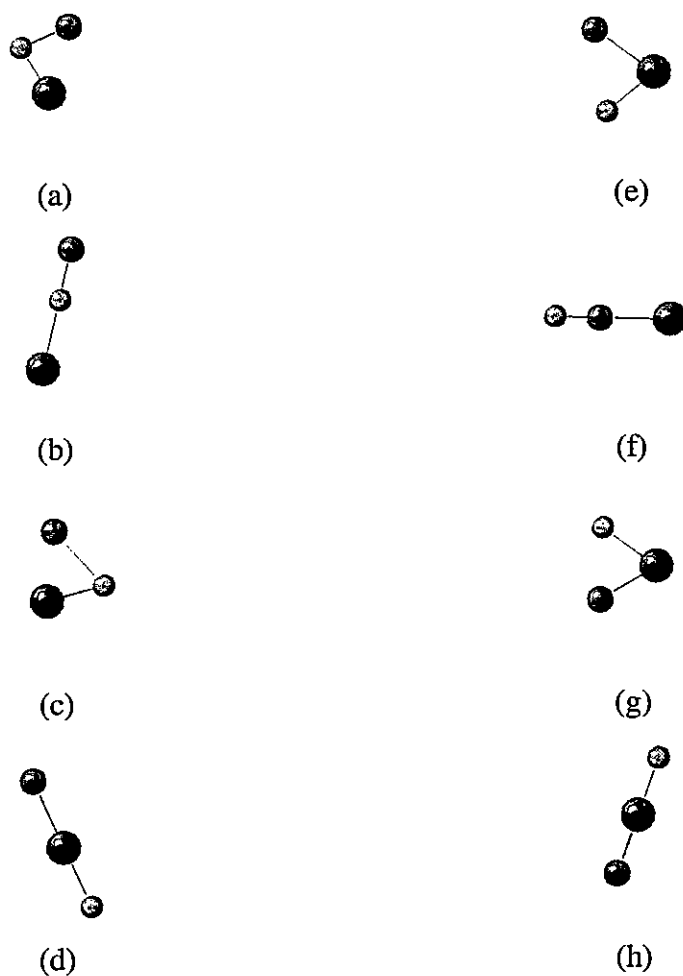


Figura 3.7. Instantáneas de una dinámica molecular del LiNaK a 300 K (el intervalo de tiempo entre imágenes consecutivas es de 500 fs). Se tiene: Li=○; Na=●; K=●.

En general, los fenómenos de pseudorotación y transposición no se deben a las simetrías de los sistemas. La pseudorotación es un fenómeno cuántico causado por la existencia de una intersección cónica y debe ser observable incluso a temperaturas muy bajas. La transposición en cambio, es un fenómeno dinámico que depende de la temperatura por lo que debe desaparecer a temperaturas muy bajas. Para ilustrar este punto, en la figura 3.7

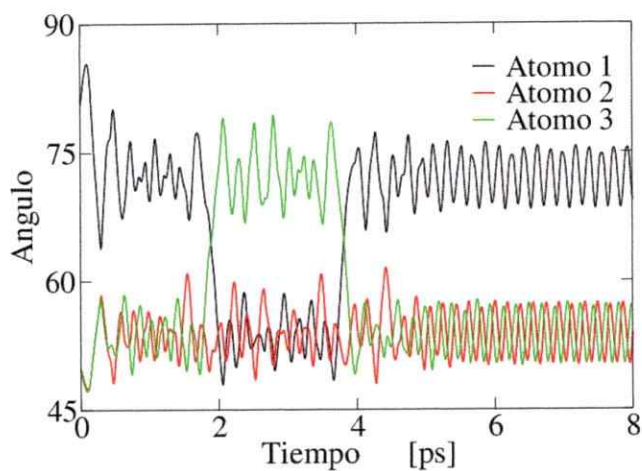


Figura 3.8. Ángulos del *cluster* Li_3 a la temperatura de 20K.

se presenta una secuencia de imágenes de una dinámica del sistema heteronuclear LiNaK . Aunque este *cluster* no tiene simetría, igualmente se observan pseudorotaciones y transposiciones. Del mismo modo, un *cluster* simétrico como el Li_3 experimenta pseudorotaciones a temperaturas tan bajas como 20 K pero no ocurren transposiciones, como se muestra en la figura 3.8.

Las dinámicas son muy similares para los otros trímeros de metales alcalinos. Las pseudorotaciones, cuando están presentes, pueden explicar por sí mismas que el momento dipolar medido sea cercano a cero (con respecto al marco del laboratorio) incluso a bajas temperaturas.

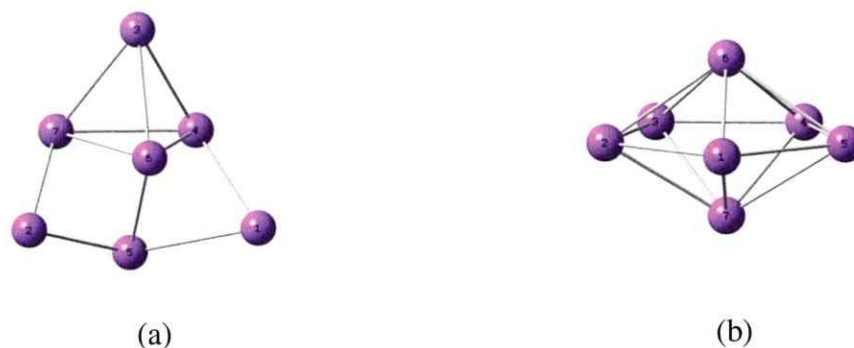


Figura 3.9. Isómeros de menor energía del *cluster* Na₇: (a) simetría D_{5h}; (b) simetría C_{3v}.

En los *clusters* más grandes las dinámicas son más intrincadas pero cualitativamente similares a las de los trímeros. En el *cluster* Na₇ existen dos isómeros de baja energía, uno con simetría D_{5h} y el otro con simetría C_{3v}, como se muestra en la Figura 3.9. El último fue encontrado por Calaminici et al (71) utilizando dinámicas moleculares *ab initio* similares a las realizadas en este trabajo. Para este sistema, partiendo de la configuración con simetría C_{3v}, las dinámicas moleculares también presentan los fenómenos de pseudorotación y transposición; sin embargo, su visualización es complicada porque no se conserva el plano ecuatorial formado por los cinco átomos en la configuración inicial C_{3v} al volver a la misma configuración original. Esto se debe a que el *cluster* entero debe conservar el momento angular clásico. Por lo tanto, cada vez que uno de los átomos axiales intercambia su posición con uno de los ecuatoriales, todos los demás átomos deben moverse de tal manera que el momento angular se conserve.

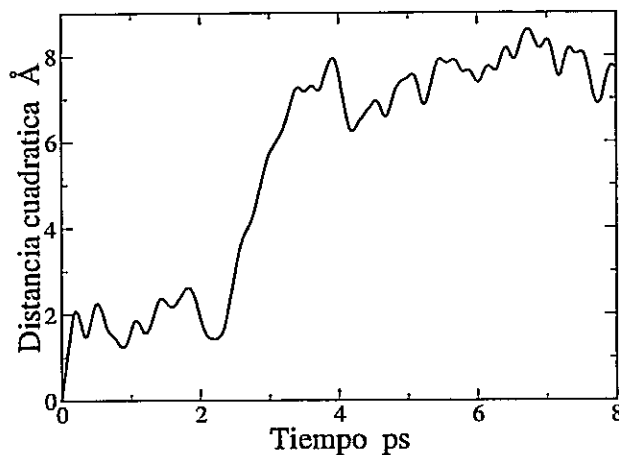


Figura 3.10. Desviación cuadrática de la distancia en función del tiempo en una dinámica molecular del Na₇ a 300K.

En la Figura 3.10, se presenta la desviación cuadrática de la distancia del Na₇ para una trayectoria dinámica correspondiente a una energía cinética nuclear de 300K. Se ve que hay picos muy claros que corresponden a los instantes en que ocurren las transposiciones.

En la figura 3.11 se ilustran las trayectorias seguidas por cada uno de los átomos ecuatoriales proyectados sobre el plano en que estaban inicialmente. Se observan claramente las transposiciones entre ellos. En este caso, sin embargo, es más difícil separar ambos fenómenos, pero nuevamente se evidencia que el dipolo promedio medido es nulo.

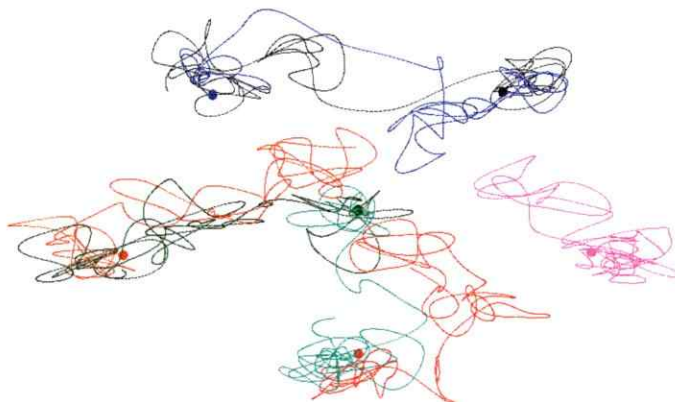


Figura 3.11. Trayectorias descritas por cada uno de los átomos del *cluster* Na_7 , proyectadas sobre el plano ecuatorial, en un período de 8 ps a 300K.

3.4 Conclusiones

En este capítulo se estudiaron las dinámicas de los trímeros homo y heteronucleares de los átomos de metal alcalino al nivel *ab initio*. También se estudió un cluster más grande, el Na_7 . El movimiento se separó en dos fenómenos acoplados, las pseudorotaciones y las transposiciones. Ambos procesos dependen de la temperatura y la masa del sistema. En los trímeros homonucleares el movimiento periódico es en buena aproximación armónico⁷. Se probó a través del cálculo directo del promedio temporal del momento dipolar que ambos fenómenos podrían explicar las diferencias entre las mediciones experimentales de este parámetro y los cálculos teóricos estáticos. Las dinámicas moleculares del *cluster* Na_7 conducen a la misma conclusión. En consecuencia, es posible que las dinámicas de los *clusters* de los metales alcalinos sean las responsables que los momentos dipolares medidos resulten nulos.

⁷ En el sentido que los períodos son proporcionales a las masas moleculares de los *clusters* en el grupo de los alcalinos.

IV. Explosiones de Coulomb de *clusters* multicargados de metales alcalinos

En el presente capítulo se realiza un estudio *ab initio* de las explosiones de Coulomb de *cluster* metálicos del tipo X_8^{+q} , siendo X un átomo de metal alcalino (serie del Li al Cs) y $q = 2, 3$ y 4 . El trabajo se realizó dentro del formalismo de la teoría del funcional de la densidad, con el método de las dinámicas moleculares de Born – Oppenheimer. Para los sistemas investigados se establecieron los canales de fisión dominantes y se caracterizaron los procesos mediante la evolución en el tiempo de la población electrónica Hirshfeld de los fragmentos de fisión. Se analizaron también otros parámetros físicos (curvas de energía potencial, energías cinéticas de los fragmentos de fisión, secuencias de imágenes de la evolución temporal del sistema) y geométricos (distancias interatómicas, traza y determinante del tensor de inercia del sistema respecto a su centro de masa, distancia entre los centros de masa de los fragmentos de fisión, etc.), significativos para la comprensión de los procesos dinámicos involucrados en los mecanismos de la explosión. Además, se analizaron los patrones de enlace de los *clusters* mediante la distinción de las regiones de ubicación de los enlaces de dos electrones y tres o más centros (átomos), con la función de localización electrónica (ELF). Finalmente, se desarrolló un modelo teórico simple que permite describir y

comprender cualitativamente los mecanismos físicos principales involucrados en las fisiones de estos *clusters* multicargados. Los resultados obtenidos en este trabajo son comparados con los de otros autores y con la información experimental disponible.

4.1 Antecedentes y planteamiento del problema.

En el presente capítulo se investiga el efecto de la carga eléctrica de un clúster en la fragmentación o fisión de Coulomb del mismo por ionización múltiple. La importancia del tema se debe a su amplio campo de aplicaciones (15, 76-78). Así, por ejemplo, una parte significativa del estudio experimental que se realiza en *clusters* atómicos se lleva a cabo con espectrógrafos de masa (79). Los *clusters* se deben ionizar con haces de electrones o de luz láser antes de entrar al espectrógrafo de masa para su selección (80, 81).

Experimentalmente se observa que los clústeres múltiplemente cargados del tipo X_N^{+q} sólo pueden existir si el número N de átomos que los componen es mayor que un cierto valor crítico N_c , que depende del tipo de átomo X y la carga $+q$ del clúster (15, 82). Cuando las dimensiones de los *clusters* son cercanas a N_c , se fragmentan o fisionan en sistemas más pequeños, usualmente con diferentes números de átomos (15). Debido a que los procesos de explosión de Coulomb toman lugar en las escalas de tiempo de los fs y ps, los fragmentos de fisión detectados en forma mayoritaria en los espectrógrafos de masa tienen dimensiones iguales o superiores a las dimensiones críticas N_c ya que los tiempos de vuelo de los *clusters* y sus fragmentos son en general mayores que los de

fisión. Es por esto que en la última década gran parte del trabajo realizado se abocó al estudio de las dimensiones críticas de los *clusters* multicargados (15, 83-86).

Por otra parte, un hecho conocido y establecido en la literatura es la alta reactividad de los metales alcalinos al interactuar con el agua (87, 88). Dicha interacción es de tipo explosivo y la explicación aceptada usualmente indica que este comportamiento se debe al calor liberado (reacción exotérmica), y a la generación e ignición de gas de hidrógeno que se produce durante la reacción. Sin embargo, estudios recientes efectuados con cámaras fotográficas de alta velocidad sugieren una naturaleza completamente diferente a los procesos que dan lugar a estas explosiones (89). En efecto, las imágenes de alta velocidad (rapidez 11400 imágenes por segundo), muestran que cuando se deposita en agua una gota de aleación de sodio/ potasio (aproximadamente 90% en peso de K), en fracciones de milésimas de segundo emergen de la gota una suerte de espigas metálicas. Las simulaciones de dinámica computacional realizadas por los autores del trabajo (89) muestran que al sumergirse en agua dichas espigas metálicas, se produce un efecto casi inmediato de liberación de electrones desde la superficie del metal, perdiendo ésta electrones rápidamente. Este proceso causa que el sistema alcance el límite de inestabilidad de Rayleigh (90) en milésimas de segundo, generando la explosión de Coulomb de la gota de metal. La explosión produce la formación de nuevas superficies metálicas (fragmentos de la gota inicial) que al entrar en contacto con el agua, continúan con el ciclo. El efecto descrito permite explicar, entre otros, por qué la reacción no se auto-extingue por sus productos y conduce a un

comportamiento explosivo. En todo caso, la explosión posterior observada en la reacción de la gota con el agua es causada por la ignición del hidrógeno liberado en la reacción.

La investigación teórica de los mecanismos, etapas y dinámicas de los procesos de fisión de *clusters* múltiplemente cargados de metales alcalinos provee un medio para la exploración de las estructuras, estabilidad y propiedades de estos sistemas en este tipo de procesos. La comprensión de dichos mecanismos es importante también en la tecnología y los procesos de seguridad de los reactores rápidos de fisión nuclear, puesto que sus sistemas de enfriamiento primarios están basados en el empleo de sodio líquido y agua (91).

El estudio de la interacción de sistemas nanométricos con campos electromagnéticos intensos, mediante la aplicación de fuentes de haces de luz láser de alta potencia ($10^{15} - 10^{20}$ W/cm²), generada en forma de pulsos breves en períodos de tiempo del orden de los fs, ha permitido investigar propiedades electrónicas fundamentales de los *clusters*, como los potenciales de ionización y las energías de fragmentación, entre otros (92-101). Identificar los mecanismos responsables de la ionización múltiple en campos intensos y la posterior explosión de Coulomb en diversos fragmentos ha sido un área activa de investigación (102-112).

Los pulsos de láser ultrarrápidos separan a los electrones de los *clusters*, generando una acumulación de cargas positivas en el sistema. Estas cargas se repelen entre sí según la ley de Coulomb y da como resultado una explosión de Coulomb del *cluster* en fragmentos ionizados liberados con energías cinéticas que dependen del tamaño del *cluster* y de su composición (113).

Cabe observar finalmente que algunos autores han considerado las ionizaciones múltiples de *clusters* y sus posteriores explosiones de coulomb como un mecanismo efectivo de producción, almacenamiento y disposición de energía en sistemas nanométricos (114, 115).

4.2 Detalles computacionales

Para la realización de este trabajo se utilizaron dos funcionales híbridos de intercambio y correlación diferentes: B3PW91 y B3LYP. Para garantizar la calidad de los resultados obtenidos de las estructuras de equilibrio de los *clusters* estudiados, las energías se compararon con las correspondientes a cálculos CCSD(T). Tanto para el Li como el Na se emplearon bases 6-311 + G (d) y para el K, Rb y Cs, se usaron los pseudopotenciales del tipo “*effective core potential*” de Stuttgart con sus respectivos conjuntos de bases.

Se optimizaron las geometrías de los *clusters* neutros y simplemente cargados de la referencia (19) y se evaluaron algunas propiedades electrónicas importantes. Un cálculo de frecuencias armónicas muestra que las estructuras corresponden a mínimos de energía potencial. Todos los cálculos se realizaron en el nivel fundamental con multiplicidad de espín singlete. Las dinámicas de Born-Oppenheimer se iniciaron con los sistemas en la configuración inicial del isómero estable del *cluster* simplemente ionizado y con distribuciones de velocidades generadas aleatoriamente para cada energía cinética nuclear inicial, respecto al sistema centro de masa del *cluster*. Debido a las bajas

energías de enlace de los sistemas estudiados en este trabajo (19), los valores iniciales de las energías cinéticas nucleares se calcularon en el rango comprendido entre 50 K y 600 K, en unidades de temperatura.

El intervalo de tiempo utilizado para los pasos de integración se estableció en 0,25 fs y el tiempo total de las dinámicas en un máximo de 8 ps. Si bien para estudiar la convergencia de los resultados obtenidos se evaluaron hasta 30 trayectorias dinámicas, la mayoría de los sistemas no requirió más de diez trayectorias dinámicas para observar un promedio representativo del curso de la explosión.

Debido a las características físicas de los procesos estudiados, se mantuvo fija la energía total del sistema, por lo que las dinámicas se corrieron en el ensamble micro canónico (116). Para cada trayectoria dinámica se controló la constancia de la energía del sistema y el momento angular total durante el proceso de cálculo.

Para describir los *clusters* e iones X_8 , X_8^+ , X_5^+ , X_3^+ , X y X^+ con $X = \text{Li} - \text{Cs}$, se emplearon las configuraciones de los isómeros estables reportadas por Florez & Fuentealba (19) y luego se optimizaron las geometrías. Los resultados obtenidos corresponden completamente con los de (19).

Los cálculos de la función de localización electrónica así como su análisis topológico se realizó con el programa TopMod de Silvi et al (117).

4.3 Resultados y discusión

A modo de ejemplo en la tabla 4.1 se comparan los resultados DFT de los potenciales de ionización del Na con los valores experimentales (118) y en la tabla 4.2 las energías de enlace del Na_8 y Na_8^+ con los correspondiente cálculos CCSD(T).

Se aprecia que los diferentes métodos brindan resultados equivalentes y representan bien la información experimental y teórica disponible, avalando la calidad de las geometrías empleadas para las configuraciones iniciales de los *clusters* en las dinámicas moleculares.

Tabla 4.1. Potencial de ionización del sodio (PI)

Método	PI eV
b3lyp/6-311+g(d)	5,42
b3pw91/6-311+g(d)	5,27
Experimental ^(*)	5,14

^(*) (118)

Cabe señalar, sin embargo, que este factor no es estadísticamente crítico, debido a los procesos asociados a las vibraciones térmicas de los núcleos como los tratados en el capítulo III.

Con objeto de establecer las variables asociadas al cálculo numérico de las dinámicas moleculares, se utilizó el Na_8^{+2} como banco de pruebas. Los resultados obtenidos para los otros elementos de la serie, excepto el Li_8^{+2} , son cualitativamente similares, por lo que para efectos de la discusión en muchas oportunidades los resultados se referirán al Na_8^{+2} . En el caso del *cluster* Li_8^{+2} , existe un isómero estable cuya energía de enlace es lo suficientemente elevada para impedir la fisión del mismo incluso hasta energías cinéticas nucleares equivalentes a 1000 K.

Tabla 4.2. Energías de enlace E_b por átomo del Na_8 y Na_8^+

Sistema	Método	$E_b/\text{átomo eV}$
Na_8	b3pw91/6-311+g(d)	0,58
Na_8^+	b3pw91/6-311+g(d)	0,73
Na_8	b3lyp/6-311+g(d)	0,57
Na_8^+	b3lyp/6-311+g(d)	0,73
Na_8	CCSD(T)/6-311+g(d)	0,61
Na_8^+	CCSD(T)/6-311+g(d)	0,72

Si bien el Na_8^{+2} también presenta un isómero estable, la curvatura de la superficie de energía potencial (reflejada en la menor frecuencia de vibración ν_0) es tan pequeña (casi plana) que no es capaz de contener la explosión del *cluster*, al menos a temperaturas tan bajas como 50K. En la Tabla 4.3 se muestran las energías de enlace y las frecuencias mínimas de vibración de los isómeros estables de los *clusters* X_8^{+q} con $q = 0$ y 2 con $\text{X} = \text{Li} - \text{Na}$. Se observa que la energía de enlace de ambos *clusters* de Li es apreciablemente alta, al igual que la curvatura de la superficie de energía potencial reflejada en las frecuencias de vibración ν_0 . En el caso de los iones del *cluster* de Na las energías de enlace no son pequeñas pero la frecuencia de vibración del ión Na_8^{+2} es un indicador de la pequeña curvatura de las superficies de energía potencial correspondientes a este isómero.

Tabla 4.3 Energías de enlace de los *clusters* X_8^{+q} , $q = 0$ y 2 , $X = \text{Li} - \text{Na}$; multiplicidad de spin 1. Método: B3PW91/6-311+g(d)

Sistema	B3PW91/6-311+g(d)			CCSD(T)/6-311+g(d)	
	E_b eV	$E_{b/\text{átomo}}$ eV	ν cm^{-1}	E_b eV	$E_{b/\text{átomo}}$ eV
Li_8	6,91	0,86	74	7,47	0,93
Li_8^{+2}	6,26	0,78	73	6,43	0,80
Na_8	4,63	0,58	44	4,87	0,61
Na_8^{+2}	4,27	0,53	13	4,21	0,53

En los *clusters* K_8^{+2} , Rb_8^{+2} y Cs_8^{+2} el cálculo de las superficies de energía potencial también muestra la existencia de configuraciones estables (mínimos de energía), pero las frecuencias de vibración son tan bajas que quedan dentro del rango de incertidumbre del método, por lo que no se puede garantizar su existencia a este nivel de la teoría. En la tabla 4.4 se comparan los resultados obtenidos en este trabajo para el *cluster* Na_8^{+q} con los de Barnett et al (119), quienes estudiaron la fisión del *cluster* Na_8^{+2} con el método LSDA (*local-spin-density-approximation*) y expansión en base de ondas planas. Nótese que los valores de las energías de disociación que se muestran en la tabla 4.4 están referidas al isómero estable del *cluster* Na_8^{+2} , puesto que así se presenta en (119). Si bien en general los resultados obtenidos con ambos métodos corresponden entre sí, las diferencias que se observan se deben a que el funcional de intercambio y correlación empleado en esta tesis representa mejor inhomogeneidades de la densidad y la energía de intercambio que el empleado por Barnett et al.

Tabla 4.4. Energías de disociación, $\Delta E_k = E^*(\text{Na}_8^{+2}) - E(\text{Na}_{8-k}^+) - E(\text{Na}_k^+)$.

PI_{V_k} y PI_{A_k} ($k=1,2$), son las energías de ionización vertical y adiabática de los procesos $\text{Na}_8 \rightarrow \text{Na}_8^+$ y $\text{Na}_8 \rightarrow \text{Na}_8^{++}$, respectivamente; PI_{V^+} e PI_{A^+} , son los potenciales de ionización para $\text{Na}_8^+ \rightarrow \text{Na}_8^{++}$.

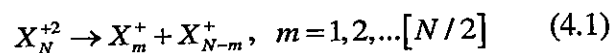
Parámetro	(1)	(2)
	eV	eV
ΔE_1	0,91	1,08
ΔE_2	0,87	0,68
ΔE_3	1,44	1,28
ΔE_4	0,97	0,85
PI_{V1}	4,31	4,62
PI_{A1}	4,07	4,35
PI_{V2}	12,19	12,72
PI_{A2}	10,92	11,61
PI_{V^+}	7,30	7,69
PI_{A^+}	6,85	7,26

(*) Energía del isómero estable del *cluster* Na_8^{+2}

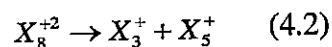
(1) Funcional B3PW91 y Base 6-311+g(d)

(2) Barnett et al. Método: *Local-espín-density* y expansion en ondas planas (119)

En los *clusters* doblemente cargados los canales de fisión son procesos del tipo:



En la tabla 4.5 se muestran las energías de disociación de los posibles canales en los que pueden decaer los *clusters* X_8^{+2} , con $X = \text{Na-Cs}$, al explotar por exceso de carga eléctrica. Se observa que desde el punto de vista termodinámico, el canal de fisión dominante en todos los sistemas es:



Esto concuerda con los resultados obtenidos en la totalidad de las trayectorias dinámicas calculadas con distintas condiciones iniciales (configuración inicial del Na_8 y Na_8^+ y energías en el rango de 50 a 600K, en unidades de temperatura y diferentes distribuciones de velocidades iniciales para la misma energía); los *clusters* X_8^{+2} siempre explotaron vía el canal de fisión (4.2).

En las figuras 4.1 A y B se muestra las geometrías de equilibrio de los *clusters* Na_8 y Na_8^+ (esta última se utilizó como la configuración inicial para las trayectorias dinámicas calculadas). Las estructuras concuerdan con aquellas calculadas por otros autores con diferentes métodos (ver (19) y referencias ahí contenidas). En la figura 4.2 se muestran las configuraciones de equilibrio de los *clusters* ionizados Na_3^+ y Na_5^+ , correspondientes a los fragmentos de fisión del *cluster* Na_8^{+2} en la explosión de Coulomb.

Tabla 4.5* Energía de disociación de los decaimientos $X_8^{+2} \rightarrow X_m^+ + X_{8-m}^+$;

$E_b = \text{Energía}(X_8^{+2}) - \text{Energía}(X_m^+) - \text{Energía}(X_{8-m}^+)$, con $X = \text{Na} - \text{Cs}$

Configuración inicial: ionización vertical del isómero estable X_8^+ .

Canal de Fisión	Energía de disociación eV			
	Na	K	Rb	Cs
$X_8^{+2} \rightarrow X_7^+ + X^+$	1,36	1,09	1,01	0,92
$X_8^{+2} \rightarrow X_6^+ + X_2^+$	1,33	1,02	0,98	0,92
$X_8^{+2} \rightarrow X_5^+ + X_3^+$	1,89	1,43	1,37	1,28
$X_8^{+2} \rightarrow X_4^+ + X_4^+$	1,43	1,18	1,12	1,07

*No se incluye el sistema Li_8^{+2} pues no explota en el rango de energías cinéticas nucleares considerado en este trabajo.

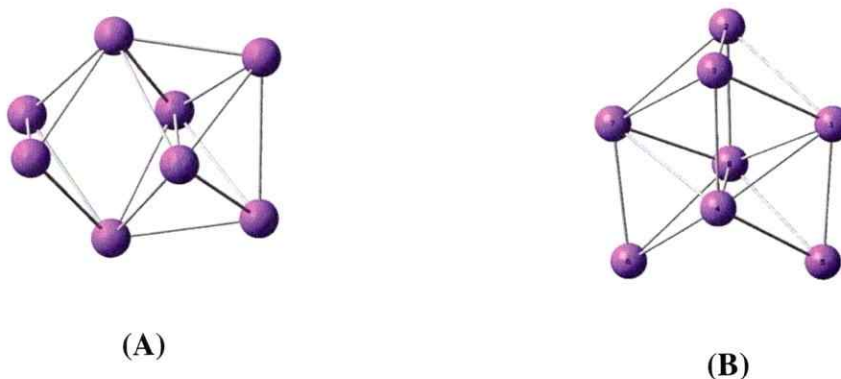


Figura 4.1. Configuración de equilibrio del Na_8 (A) y Na_8^+ (B), ambas con simetría C_{2v} .

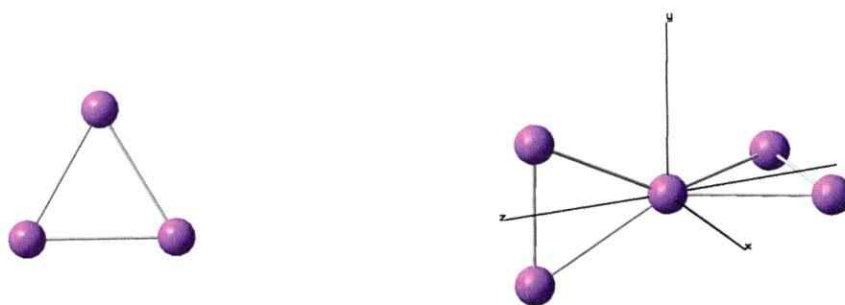
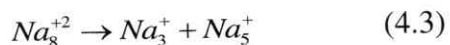


Figura 4.2. Geometrías de equilibrio de los isómeros Na_3^+ y Na_5^+ con simetrías C_{2v} y D_{2d} respectivamente.

Así, en tanto que el trímero presenta una estructura molecular triangular plana con simetría C_{2v} , el pentámero presenta simetría D_{2d} , conformado por dos triángulos isósceles cuyos planos son planos perpendiculares entre sí y con un vértice común correspondiente al átomo central del *cluster*. En el Na_5^+ el exceso de carga positiva del se deslocaliza simétricamente en los átomos de las bases de los triángulos en tanto que el átomo central queda ligeramente negativo, lo que permite equilibrar la repulsión electrostática dentro del *cluster* y estabilizar el sistema.

Con objeto de establecer indicadores efectivos que permitan caracterizar los procesos de fisión de los *cluster* X_8^{+2} , se ensayaron diferentes parámetros topológicos, físicos y geométricos los cuales se describen en la siguiente sección. Los resultados que se muestran corresponden en todos los casos a una misma trayectoria de la explosión:



con una distribución de velocidades iniciales de los iones correspondiente a una energía cinética de 300 K.

4.3.1 Caracterización topológica de las explosiones de Coulomb mediante la Función de Localización Electrónica (ELF).

La ELF suele interpretarse como la probabilidad de encontrar un par de electrones de espín opuesto, localizados en alguna región del espacio (120). El campo gradiente de la ELF divide el espacio en cuencas, que representan las regiones donde los pares de electrones están localizados. Para valores altos de la ELF sus isosuperficies son lóbulos desconectados encerrados, cada uno, dentro de una sola cuenca. Así, a partir de las isosuperficies de la ELF se pueden inferir las regiones más probables de localización de los pares de electrones (121, 122).

En la Figura 4.3 se muestran las isosuperficies de la función de localización electrónica $ELF = 0,8$ para los *clusters* Na_8 , Na_8^+ y Na_8^{+2} (este último en la configuración de equilibrio del Na_8^+). A partir de las isosuperficies se confirma la regla general propuesta para los enlaces en los *clusters* de metales alcalinos: los electrones se deslocalizan en el *cluster*, lo que es propio del carácter metálico de éstos; además, los enlaces están constituidos por pares de electrones compartidos por tres o cuatro átomos. Estos pares se ubican en las cavidades intersticiales que son triangulares y tetraédricas en los casos de estructuras planares y tridimensionales, respectivamente (67, 123).

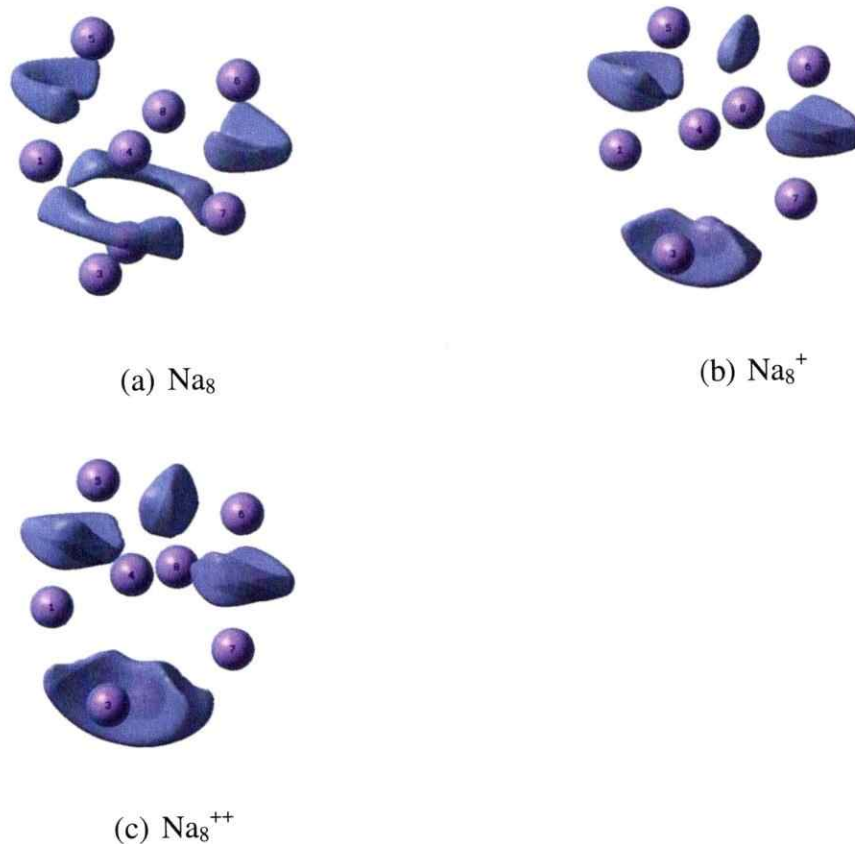


Figura 4.3. Isosuperficies $\text{ELF} = 0,8$ del (a) Na_8 , (b) Na_8^+ y (c) Na_8^{++} (este último en la configuración de equilibrio del Na_8^+). Método: B3PW91/ base 6-311+G(d).

Los cálculos para la figura 4.3 se realizaron con el funcional B3PW91 y son equivalentes a las que se obtienen con el funcional B3LYP.

En la figura 4.4 se muestra una sucesión de imágenes representativas de la evolución de las isosuperficies de valor $\text{ELF} = 0,8$ de una dinámica típica del Na_8^{+2} , para una energía cinética nuclear inicial correspondiente a la energía térmica de 300K. Se aprecia una deslocalización electrónica sobre todo el *cluster* en una etapa temprana del proceso (~ 200 fs), seguida por la elongación del *cluster* y su posterior fisión alrededor de los 1900 fs.

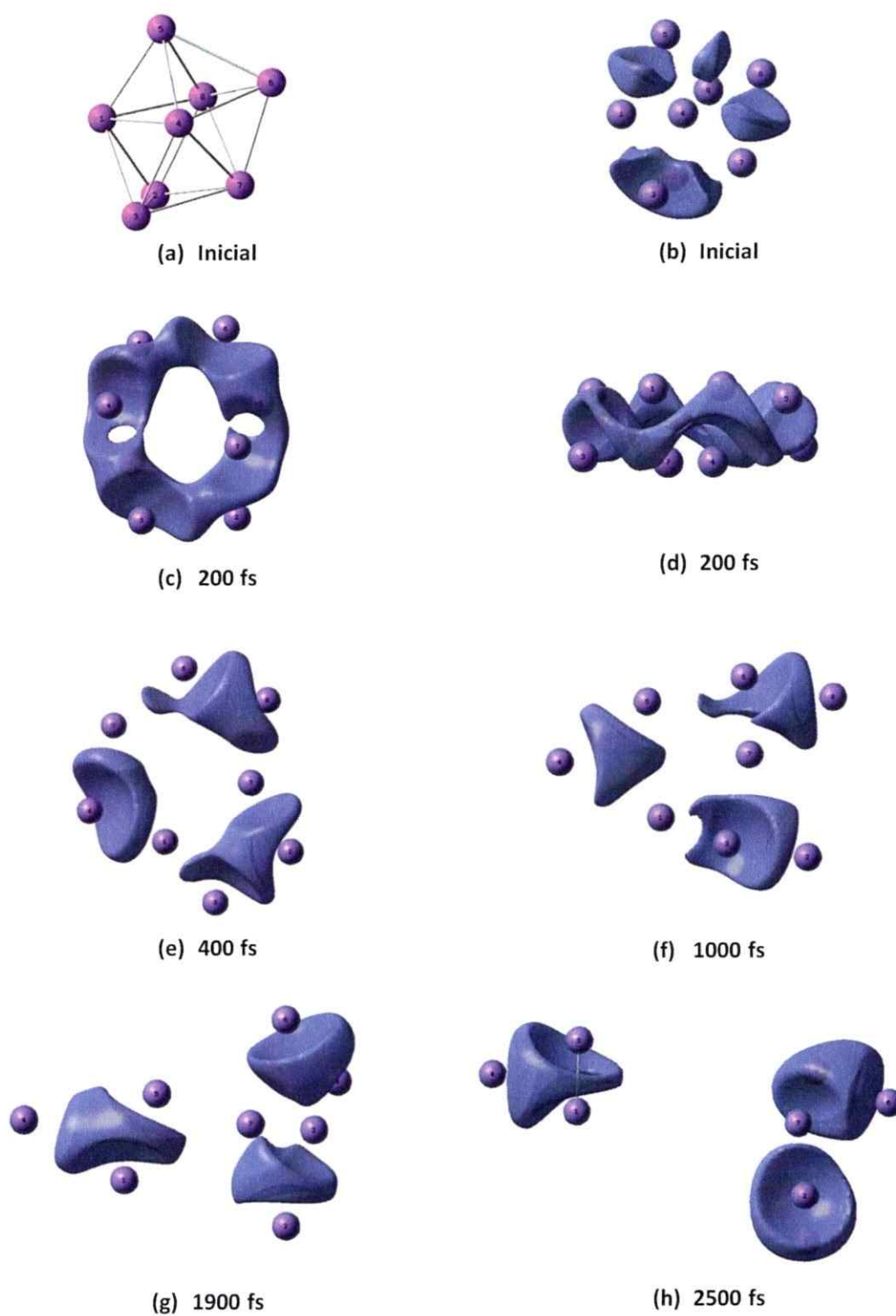


Figura 4.4. Secuencia de imágenes de la ELF en la fisión $\text{Na}_8^{+2} \rightarrow \text{Na}_5^+ + \text{Na}_3^+$ (300 K).

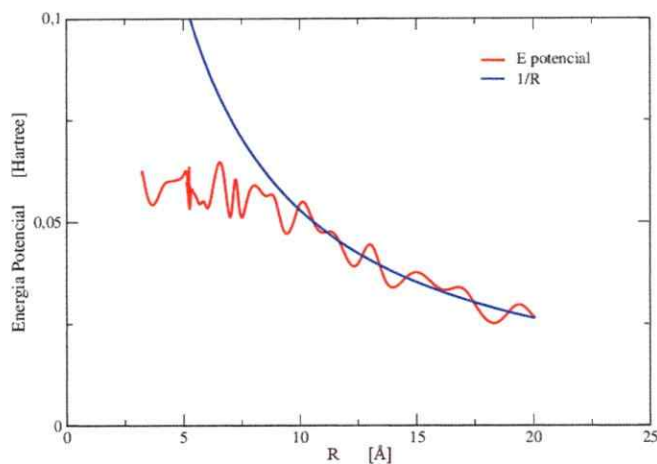


Figura 4.5. Curva de energía potencial adiabática de la trayectoria dinámica (4.3) correspondiente a la fisión $Na_8^{+2} \rightarrow Na_5^+ + Na_3^+$ (300 K).

4.3.2 Variables físicas empleadas para describir las fisiones de los *clusters* multicargados.

Debido a que en la aproximación de Born–Oppenheimer los núcleos atómicos describen trayectorias clásicas sobre las superficies de energía potencial adiabática, el conocimiento de estas curvas constituye una ayuda importante para describir y entender los procesos dinámicos involucrados en las fisiones de Coulomb. En la figura 4.5 se muestra la curva de energía potencial nuclear en función de la distancia entre los centros de masa de los fragmentos de fisión, R , correspondiente a la misma trayectoria dinámica usada como ejemplo en la sección 4.3.1. Se observa que en una primera etapa la energía potencial oscila en torno a un cierto valor medio y luego decae como $1/R$, fluctuando en torno a éste potencial debido al movimiento térmico de los núcleos. En la región donde

el potencial adiabático decae como $1/R$ se puede considerar que el proceso de fisión del cluster Na_8^{+2} finalizó y los fragmentos de la explosión se separan entre sí interactuando principalmente a través de la fuerza de coulomb entre dos cargas. Esta región corresponde a valores de $R \geq 10,5 \pm 0,5 \text{ \AA}$.

Otro parámetro energético que ha sido medido experimentalmente para algunas de las explosiones estudiadas en esta tesis, son las energías cinéticas nucleares de los fragmentos de fisión (124). En la tabla 4.6 se comparan las energías cinéticas de los fragmentos de fisión X_8^{+2} ($X = \text{Na}, \text{K}$) con la información teórica y experimental disponible (124). Se observa que la mejor correspondencia con los datos experimentales para el K se obtiene con el método empleado en esta tesis. Se observa que las energías cinéticas finales, $\sim 1 \text{ eV}$, son como era de esperar, comparables a la diferencia de energías de los canales de fisión que se muestran en las tablas 4.5.

Tabla 4.6. Aumento de la energía cinética de los fragmentos de fisión de Na y K que se disocian en el canal $X_8^{+2} \rightarrow X_5^+ + X_3^+$ ($X = \text{Na}, \text{K}$): $\Delta E = KE(X_8^{+2}) - KE(X_5^+) - KE(X_3^+)$. La configuración inicial del *cluster* corresponde a aquella del isómero estable X_8^+

Sistema	Método	$\Delta E \text{ eV}$
$\text{K}_8^{+2} \rightarrow \text{K}_5^+ + \text{K}_3^+$	B3PW91 / 6-311+g(d)	$1,02 \pm 0,02$
	LSD / Ondas planas (*)	1,21
	Experimental (*)	$0,90 \pm 0,15$
$\text{Na}_8^{+2} \rightarrow \text{Na}_5^+ + \text{Na}_3^+$	B3PW91 / 6-311+g(d)	$1,36 \pm 0,03$

(*) Referencia (124)

Una variable física útil propuesta en este trabajo para caracterizar las explosiones de coulomb de los *clusters* multicargados y establecer cuándo finalizan las fisiones de estos sistemas, es la población electrónica de los fragmentos de fisión. De los distintos tipos de poblaciones electrónicas que se pueden emplear, se eligieron las cargas Hirshfeld⁸, debido a que presentan poca dependencia a la base empleada y además no muestran las fuertes fluctuaciones de carga en los fragmentos que presentan otros tipos de poblaciones electrónicas como las cargas Mulliken y NPA, antes de que se fisionen los *clusters* y que no tienen una justificación física adecuada.

En la figura 4.6 se comparan las evoluciones en el tiempo de las poblaciones Hirshfeld, NPA y Mulliken del fragmento de fisión Na_3^+ de la explosión del Na_8^{+2} en la trayectoria dinámica (4.3). Se observa que la carga q permite establecer en forma precisa el instante en que termina la fisión del *cluster*, caracterizado por la condición $q \rightarrow 1$ y $\dot{q} \rightarrow 0$; (en la práctica se tomó $q \approx 0,995e$ y $\dot{q} \sim 10^{-3} - 10^{-4} e / fs$, siendo e la magnitud de la carga eléctrica del electrón). Además, esta condición no depende significativamente del tipo de población empleado. A modo de ilustración, en la Figura 4.7 se muestran las poblaciones Hirshfeld de dos fragmentos de fisión del Na_8^{+2} de dos trayectorias diferentes para energías de 100 K (en unidades de temperatura).

⁸ Para mayor información ver Apéndice A: "Análisis de las Poblaciones Electrónicas".

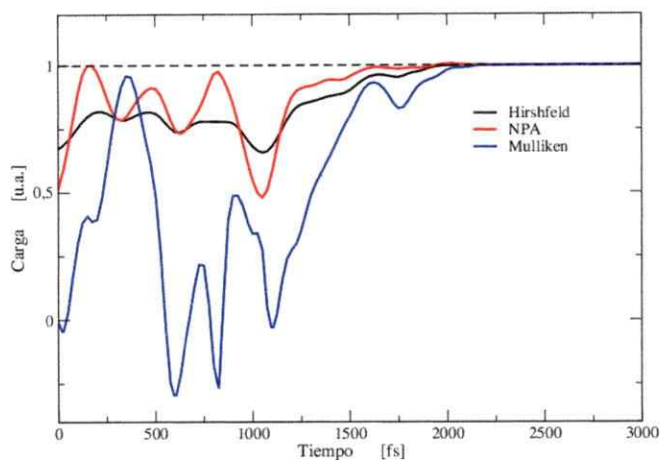


Figura 4.6. Evolución en el tiempo de las poblaciones Hirshfeld, NPA y Mulliken de los componentes del fragmento de fisión Na_3^+ de la trayectoria dinámica (4.3) correspondiente a la fisión $\text{Na}_8^{+2} \rightarrow \text{Na}_5^+ + \text{Na}_3^+$ (300 K).

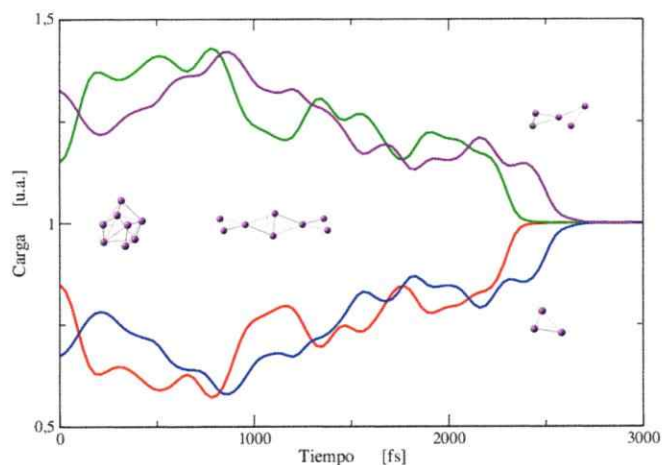


Figura 4.7. Evolución de las cargas Hirshfeld de los dos fragmentos de fisión de la fisión $\text{Na}_8^{+2} \rightarrow \text{Na}_5^+ + \text{Na}_3^+$ a energías de 100 K, de dos trayectorias diferentes. Las curvas superiores corresponden a la carga del pentámero y las inferiores al trímero. Las trayectorias fueron calculadas con el método B3PW91/6-311+G(d).

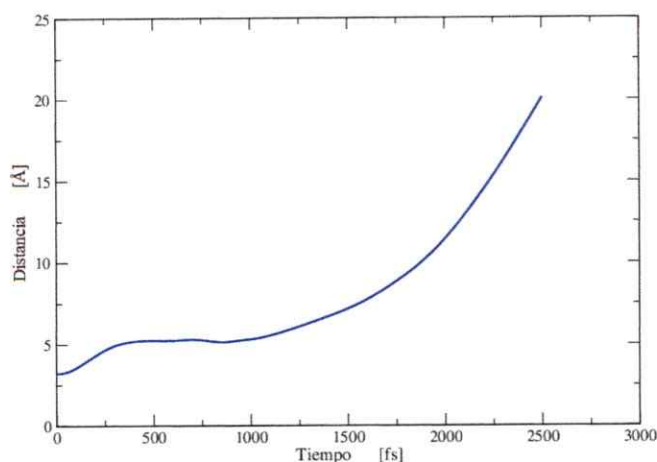


Figura 4.8. Distancia entre los centros de masa de los fragmentos de fisión de la trayectoria dinámica (4.3) correspondiente a la fisión $\text{Na}_8^{+2} \rightarrow \text{Na}_5^+ + \text{Na}_3^+$ (300 K).

4.3.3 Parámetros geométricos característicos de las explosiones de Coulomb.

El estudio de la evolución de la distancia R entre los centros de masa de los fragmentos de fisión a lo largo de las trayectorias brinda importante información sobre el proceso de fisión de los *clusters*. En la figura 4.8 se muestra la distancia R en función del tiempo en la trayectoria dinámica (4.3) del Na_8^{+2} a 300 K empleada como ejemplo en las secciones 4.3.1 y 4.3.2. El gráfico ilustra las características generales observadas en todos los sistemas: partiendo de la ionización del *cluster* Na_8^+ en $t = 0$, el *cluster* se expande casi monótonamente hasta la fisión del mismo. En la primera etapa (hasta los 500 fs de la figura 4.9) el *clúster* se expande rápidamente debido al exceso de carga positiva; luego la tasa de cambio de R se reduce (tramo comprendido entre los 500 y 1000 fs) y luego prosigue la expansión en forma acelerada. El criterio de la carga

Tabla 4.7. Comparación de las distancias medias de fisión del Na_8^{+2} calculados con la geometría inicial del Na_8^+ a diferentes energías (en unidades de temperatura), con los funcional B3LYP y B3PW91.

Energía K	Método	
	B3PW91/6-311+g(d) Å	B3LYP/6-311+g(d) Å
100	11,5±0,8	11±1
300	11±1	10±1
600	11±1	10±2

muestra que la fisión del *cluster* ocurre dentro de esta última región, pero no marca el inicio de ésta última expansión acelerada que se debe al rompimiento completo de cualquier enlace entre los fragmentos.

Cuando se calcula la distancia R entre los centros de masa de los fragmentos de fisión en el instante en que termina el proceso según el criterio de las cargas se obtiene que R es aproximadamente constante (fluctuación ~15%) para cada tipo de átomo alcalino, independiente del funcional y de la energía cinética nuclear inicial de los *clusters*. En la Tabla 4.7, se comparan las distancias de fisión R para el Na_8^{+2} calculadas con los funcionales B3PW91 y B3LYP y distintas energías. Se aprecia que dentro del margen de incerteza, los valores calculados son independientes de la energía y del funcional.

Tabla 4.8. Comparación de las distancias medias de fisión (en Å), de la serie X_8^{+2} calculados con la geometría inicial X_8^+ a diferentes energías (en unidades de temperatura), con el funcional B3PW91.

Energía K	Na_8^{+2}	K_8^{+2}	Rb_8^{+2}	Cs_8^{+2}
100	11,5±0,8	14,4±0,5	16,0±0,4	16,7±0,9
300	11±1	14,4±0,3	13±2	16±1
600	11±1	14±2	16±1	14±1

En la tabla 4.8 se muestran los valores de R para la serie completa de los metales alcalinos. Se observa que el valor medio de R crece al descender en la serie, aunque en los *clusters* de los elementos más pesados, Rb y Cs, la distancia de fisión es similar en ambos sistemas. De nuevo, esto indica el fin de la fisión de Coulomb del *cluster* cuando se alcanza una distancia tal que no hay vestigios de un enlace entre los fragmentos. Esta distancia aumenta con el tamaño de los átomos pero no depende de la energía cinética inicial de los núcleos.

Un parámetro geométrico que brinda información de la configuración espacial de los núcleos en el *cluster* es el tensor de inercia. En la figura 4.9 se muestra la traza del tensor de inercia con respecto al centro de masa del sistema en función del tiempo en la fisión $Na_8^{+2} \rightarrow Na_5^+ + Na_3^+$.

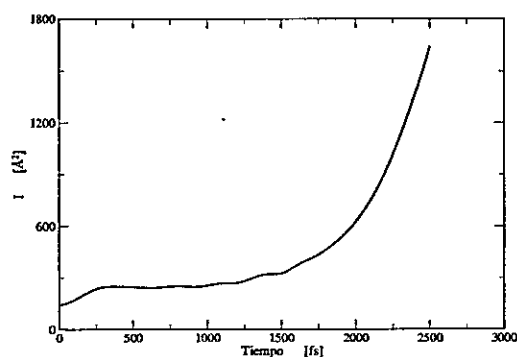


Figura 4.9. Evolución de la traza I del tensor de inercia en el tiempo, en la fisión $Na_8^{+2} \rightarrow Na_5^+ + Na_3^+$.

Se aprecia la expansión inicial del *cluster* descrita anteriormente, debido a la ionización del Na_8^+ ; luego, la traza del tensor de inercia se mantiene fluctuando levemente, producto de la combinación del movimiento de expansión del *cluster* con el movimiento térmico de los átomos dentro de éste (región entre los 500 y 1500 fs aproximadamente). Posteriormente, cuando la distancia entre los fragmentos de fisión es lo suficientemente grande para dominar su efecto frente a las amplitudes de las oscilaciones de los núcleos, la traza del tensor de inercia se vuelve estrictamente creciente como es de esperar.

El método de la carga permite fundamentar físicamente algunos criterios geométricos planteados por otros autores. Así, por ejemplo, un criterio ampliamente considerado para definir el rompimiento de un enlace es que la distancia entre los átomos involucrados se hace igual a dos veces el radio covalente o el de Van der Waals de los átomos enlazados. La aplicación de este criterio a los *clusters* estudiados en esta tesis muestra una excelente correspondencia con el de la carga si se compara la distancia mínima d entre los fragmentos de fisión del sistema X_8^{+2} con la distancia mínima entre dos átomos del *cluster* X_8^+ (ver Figura 4.10).

Así, por ejemplo, en la trayectoria dinámica (4.3), el instante en que termina la fisión mediante el criterio de la carga es 1950 fs, en tanto que el instante en que la distancia mínima entre los fragmentos de fisión duplica la distancia mínima inicial en el *cluster* es 1991 fs.

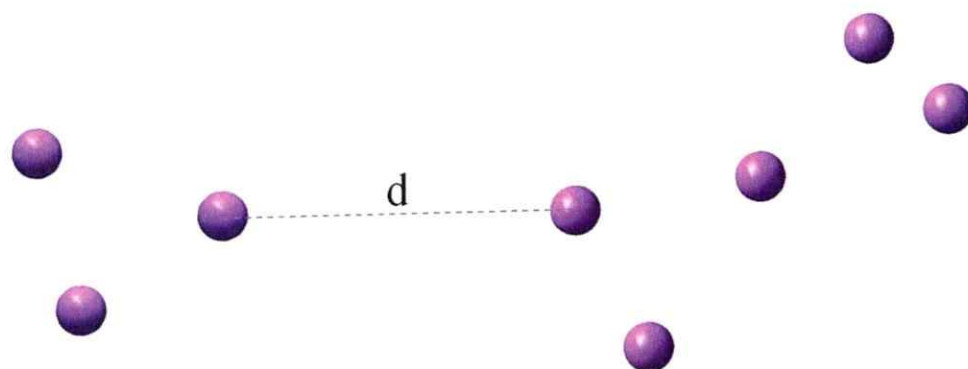


Figura 4.10. Distancia mínima d entre los fragmentos de fisión del sistema X_8^{+2} .

En la tabla 4.9 se comparan los tiempos medios en que finalizan las fisiones $Na_8^{+2} \rightarrow Na_5^+ + Na_3^+$ a 300K, empleando ambos criterios, el de la carga y el del doble de la distancia mínima. Se ve que los resultados son estadísticamente equivalentes. Esto reviste importancia para estudios posteriores ya que el cálculo de las cargas es computacionalmente demandante.

Tabla 4.9. Comparación de los tiempos medios de fisión del Na_8^{+2} calculados con el criterio de la carga y el del doble de la distancia mínima del *cluster*.

Energía	Criterio	Criterio
K	Carga Hirshfeld	Doble distancia mínima
	fs	fs
100	3009±15%	2986±15%
300	2335±15%	2260±15%
600	1982±20%	1950±20%

4.4 Tiempos de fisión

Diversos estudios realizados en *clusters* han calculado los tiempos que duran los procesos de fisión (114, 125-127). En la tabla 4.10 se muestran los tiempos de fisión obtenidos en este trabajo a través del criterio de las cargas Hirshfeld, para la serie de los alcalinos y en la figura 4.11 se representan gráficamente. Tanto en la tabla 4.10 como en el gráfico 4.11 se observa que los tiempos de fisión definidos obedecen los requisitos que se espera de esta variable: disminuyen con la temperatura, son proporcionales a la raíz de la masa de los núcleos atómicos, etc. Sin embargo, a este nivel de la teoría, el

Tabla 4.10. Tiempos medios de fisión del canal $X_8^{+2} \rightarrow X_3^+ + X_3^+$ con $X = \text{Na} - \text{Cs}$, calculados con la geometría inicial del isómero estable X_8^+ a diferentes energías (en unidades de temperatura). Método: B3PW91/6-311+g(d)

Energía	Na_8^{+2}	K_8^{+2}	Rb_8^{+2}	Cs_8^{+2}
K	fs	fs	fs	fs
50	3100±25%	4260±20%	5760±30%	6900±15%
100	3009±15%	4030±20%	5450±30%	6470±15%
200	2750±25%	3870±20%	5440±30%	6460±15%
300	2335±15%	3700±20%	4700±30%	5300±15%
450	2100±25%	3100±20%	4000±30%	4850±15%
600	1982±20%	3060±20%	3970±30%	4340±15%

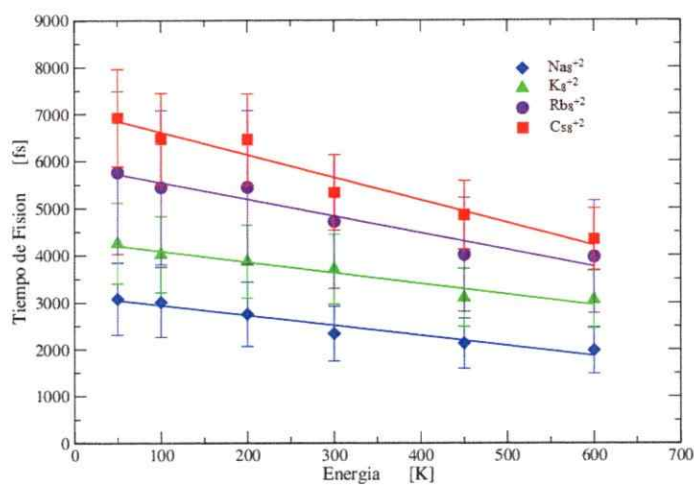


Figura 4.11. Tiempos medios de fisión del *cluster* X_8^{+2} , $X = \text{Na} - \text{Cs}$. Método B3PW91/6-311+G(d).

tiempo de fisión no resulta ser una variable adecuada para caracterizar el fin de la ruptura de los enlaces del *cluster* pues depende del funcional empleado. En la figura 4.12 se comparan los tiempos de fisión del Na_8^{+2} en función de la energía, calculados con los funcionales B3PW91 y B3LYP; se observa una diferencia apreciable en los valores obtenidos con ambos métodos. Para poder discernir entre los métodos para calcular los tiempos de fisión habría que, por ejemplo, realizar una dinámica con cálculos CCSD, lo que requiere una capacidad de cálculo computacional que sobrepasa la disponible. No obstante lo anterior e independiente del método de cálculo empleado, los tiempos de fisión se encuentran en el rango de los ps, lo cual es un tiempo relativamente largo respecto al reportado por otros autores en *clusters* pequeños de otros elementos (15, 114). En consecuencia, es interesante entender los procesos involucrados

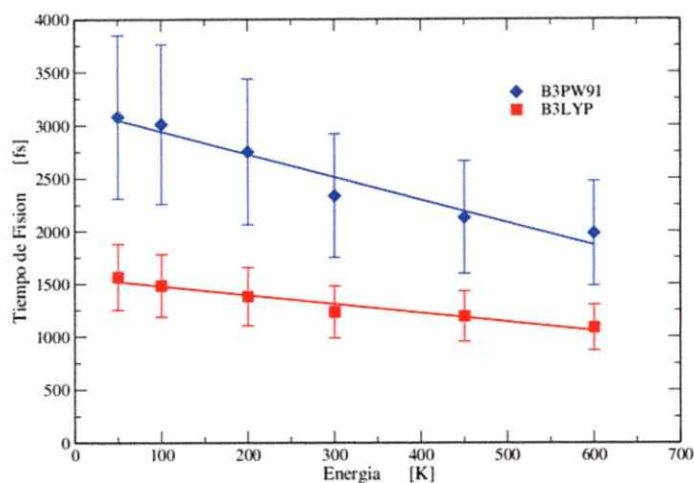


Figura 4.12. Tiempos medios de fisión del *cluster* Na_8^{+2} , calculados con los funcionales B3PW91 y B3LYP.

en la fisión que dan lugar a estos tiempos “largos”. A continuación se analizan los factores principales que podrían influir en estos resultados.

4.5 Mecanismos involucrados en los procesos de fisión de los *clusters* multicargados.

Con objeto de comprender cualitativamente los procesos de fisión investigados, un modelo simple es describir los fragmentos de fisión como cargas puntuales, que se separan bajo la interacción de Coulomb. A partir de la conservación de la energía con respecto al centro de masa del sistema, se deduce que el tiempo τ que tardan los fragmentos en separarse desde una distancia inicial R_0 hasta una final R_F es:

$$\tau = \sqrt{\frac{\mu}{2}} \int_{R_0}^{R_f} \left[\frac{1}{2} k_B T + (V(R_0) - V(R)) \right]^{\frac{1}{2}} dR \quad (4.4)$$

En ecuación (4.4) μ es la masa reducida de los fragmentos, k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura, $\frac{1}{2} k_B T$ es la energía cinética inicial en la dirección radial y $V(R)$ el potencial de interacción entre los fragmentos que para este caso es:

$$V(R) = \frac{1}{R} \quad (4.5)$$

El termino de energía térmica que aparece en el denominador de la integral de ecuación (4.4) es mucho menor que la variación de energía cinética, $\Delta E_c = V(R_0) - V(R_f)$ en la mayor parte del intervalo $[R_0, R_f]$. Por ejemplo, en el *cluster* Na_8^{+2} , $R_0 = 3\text{\AA}$ y $R_f = 11\text{\AA}$; en la figura 4.13 se compara la curva de variación de la energía cinética con la energía térmica media radial equivalente a 600K (0,025 eV). Se ve que, excepto en torno a $R_0 = 3\text{\AA}$, la energía térmica a 600K es mucho menor que la variación de la energía cinética.

Luego, expandiendo la ecuación (4.4) en serie de Taylor hasta primer orden en T , se obtiene:

$$\tau = \sqrt{\frac{\mu}{2}} \left\{ \int_{R_0}^{R_f} [(V(R_0) - V(R))]^{\frac{1}{2}} dR - \frac{k_B T}{4} \int_{R_0}^{R_f} [(V(R_0) - V(R))]^{\frac{3}{2}} dR \right\} \quad (4.6)$$

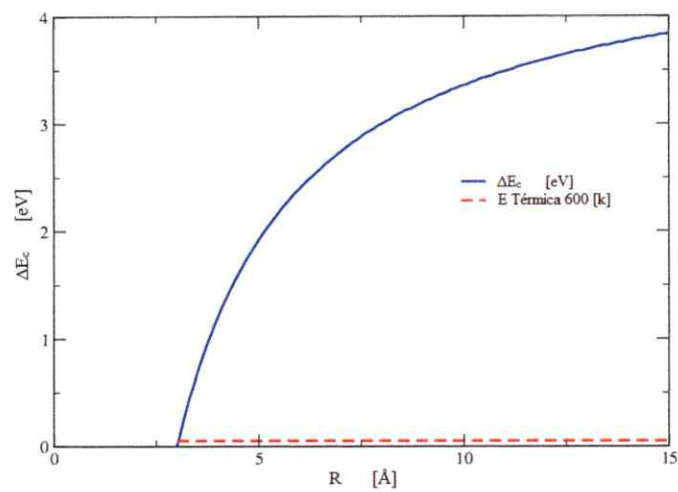


Figura 4.13. Variación de la energía cinética de dos cargas puntuales unitarias, con la distancia R . La línea segmentada representa la energía térmica radial media a 600K.

La ecuación (4.6) da cuenta de la relación lineal entre el tiempo de fisión y la energía cinética nuclear que se observa en los gráficos de las figura 4.11 y 4.12.

Para entender los mecanismos que dominan τ basta centrarse en el caso $T = 0K$, ya que el término de temperatura actúa como una perturbación de primer orden. A 0K el tiempo de fisión τ_0 es:

$$\tau_0 = \sqrt{\frac{\mu}{2}} \int_{R_0}^{R_F} (V(R_0) - V(R))^{-\frac{1}{2}} dR \quad (4.7)$$

La integral (4.7) se puede obtener en forma analítica (114):

$$\tau_0 = \sqrt{\frac{\mu R_0^3}{2}} Z(x), \quad (4.8)$$

con $x = \frac{R_0}{R_F}$ y:

$$Z(x) = \frac{\sqrt{1-x}}{x} + \frac{1}{2} \text{Ln} \left(\frac{1+\sqrt{1-x}}{1-\sqrt{1-x}} \right) \quad (4.9)$$

Al introducir los valores numéricos en ecuación (4.9) correspondientes al decaimiento $\text{Na}_8^{+2} \rightarrow \text{Na}_3^+ + \text{Na}_5^+$ se obtiene $\tau_0 = 285 \text{ fs}$. El valor obtenido describe bien los valores calculados para las explosiones ultrarrápidas de *clusters* pequeños altamente cargados (114), pero subestima los valores obtenidos mediante DFT para los *clusters* alcalinos levemente cargados.

Una primera corrección al modelo de cargas puntuales es introducir el apantallamiento de las cargas de los fragmentos por los electrones. En una aproximación gruesa se podrían modelar los electrones del *cluster* como un gas de electrones libres de densidad n_0 (128). Aplicando el modelo de Thomas–Fermi para un gas de electrones libre, el potencial de una carga Z a la distancia r queda dado por:

$$V(r) = \frac{Z}{r} e^{-k_s r}, \quad (4.10)$$

donde el exponente k_s , cuyo inverso se denomina longitud de apantallamiento, está dado por:

$$k_s^2 = 4 \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \frac{n_0^{1/3}}{a_0}, \quad (4.11)$$

siendo a_0 el radio de Bohr (128). El valor de n_0 se puede estimar como:

$$n_0 = \frac{6}{V_w} \quad (4.12)$$

En ecuación (4.9) V_w es el volumen encerrado por la envolvente de las superficies de las esferas de radio de Van der Waals centradas en los átomos del *cluster*. Para el *cluster* de sodio se obtuvo $V_w = 350 \text{ \AA}^3$, y se obtiene un factor de apantallamiento de 0,016 a una distancia de 3 \AA. Puesto que al separar los fragmentos del cluster no ingresan nuevos electrones a la región intermedia, el apantallamiento 0,016 se puede introducir como una permitividad dieléctrica relativa ε en ecuación (4.5), de valor $\varepsilon = 63$ (interacción apantallada de las cargas de los fragmentos de fisión). Con esto el tiempo de fisión resulta 2260 fs, valor que se encuentra dentro del rango calculado con DFT. Si bien describir los electrones del *cluster* como un gas de electrones libres es solo una aproximación, el resultado obtenido deja en claro la importancia del comportamiento metálico (apantallamiento de campos) de los *clusters* aún con un reducido número de átomos, como en el caso aquí considerado.

Otro efecto que podría influir en los tiempos de fisión es la deslocalización de las cargas del *cluster*, observada con la función de localización electrónica. En algunos modelos más elaborados que los de cargas puntuales, los fragmentos de fisión de los *clusters* se han representado como esferas conductoras (125). Dicho modelo no es

apropiado para los sistemas estudiados en este trabajo debido a que las esferas conductoras se polarizan, lo que no ocurre en nuestro caso debido a la deslocalización electrónica y por los movimientos térmicos descritos en el capítulo III. En consecuencia, los fragmentos de fisión se representaron como anillos cargados, coaxiales y paralelos, de radios 3\AA y densidades lineales de carga constante, lo cual es consistente con el patrón de deslocalización mostrado por la ELF en el preámbulo de la fisión (Figuras 4.4 c y d). El tiempo calculado del desplazamiento de los anillos entre 3\AA y 11\AA es de 425 fs, lo que muestra que la deslocalización no es el factor dominante en los tiempos de fisión. Sin embargo, si se introduce el factor de apantallamiento electrónico descrito en el párrafo anterior, se obtiene un tiempo de fisión de 3370 fs, que corresponde bien con el valor calculado mediante DFT. En consecuencia, la combinación de la deslocalización de las cargas en el *cluster* y el apantallamiento de los campos internos, parece ser la causa determinante de la magnitud de los tiempos de fisión.

Cabe considerar también las fuerzas de atracción entre los fragmentos y que mantienen cohesionado al *cluster* a 0K. Para estimar este efecto, considérese la energía de enlace total del isómero estable Na_8^{+2} , cuyo valor es 4,26 eV. Si, sobreestimando el valor, se supone que la mitad de la energía de enlace se invierte en la fisión del *cluster* (o sea 2,13 eV) en un rango de distancias de 8\AA , comprendido entre 3\AA y 11\AA , la fuerza media F del enlace se puede aproximar mediante el gradiente de la energía, es decir:

$$F = \frac{2,13}{8} \text{ eV}/\text{\AA} = 0,27 \text{ eV}/\text{\AA} \quad (4.13)$$

A la fuerza (4.13) se le puede asociar una energía potencial $U(R)$ dada por:

$$U(R) = 0,27 \frac{eV}{\text{Å}} \cdot R + U_0, \quad (4.14)$$

donde R es la distancia entre los centros de masa de los fragmentos de fisión y U_0 es una constante de integración.

Al considerar el término (4.14) se obtiene el nuevo tiempo de fisión:

$$\tau^* = \sqrt{\frac{\mu}{2}} \int_{R_0}^{R_f} \left[\left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R} \right) + 0,27 \frac{eV}{\text{Å}} \cdot (R_0 - R) \right]^{\frac{1}{2}} dR \quad (4.15)$$

Para $R_0 = 3\text{Å}$ y $R_f = 11\text{Å}$ se obtiene $\tau^* = 360\text{fs}$, lo que tampoco es relevante respecto a los valores de los tiempos de fisión obtenidos con DFT.

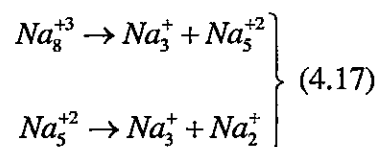
De los resultados anteriores pareciera ser que el efecto dominante en los tiempos de fisión de los *clusters* metálicos pequeños es la combinación de la repulsión electrostática entre las cargas deslocalizadas de los fragmentos de fisión y el apantallamiento de éstas por los electrones externos, con un efecto despreciable de las fuerzas de cohesión.

Tabla 4.11 Balance de energía de los decaimientos:
 $Na_8^{+3} \rightarrow Na_m^+ + Na_n^+ + Na_{8-m-n}^+$ Método: B3PW91/6-
 311+g(d). Configuración inicial Na_8 .

Canal de Fisión	Energía Liberada eV
$Na_6^+ + Na^+ + Na^+$	5,72
$Na_5^+ + Na_2^+ + Na^+$	6,10
$Na_4^+ + Na_3^+ + Na^+$	6,35
$Na_4^+ + Na_2^+ + Na_2^+$	6,17
$Na_3^+ + Na_3^+ + Na_2^+$	6,89

4.6 Explosiones de los *clusters* altamente cargados Na_8^{+3} y Na_8^{+4} .

Se estudiaron las fisiones de los *clusters* altamente cargados de sodio Na_8^{+3} y Na_8^{+4} . En el primero, Na_8^{+3} , el canal de decaimiento toma lugar en dos procesos consecutivos:



Al igual que en el caso del *cluster* Na_8^{+2} , el canal de decaimiento del Na_8^{+3} está determinado por la termodinámica, como se muestra en los balances energéticos de los posibles canales de fisión que presentan en la tabla 4.11.

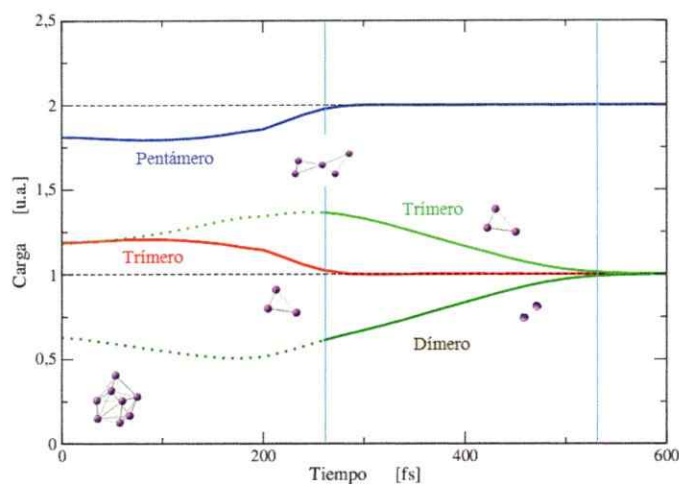


Figura 4.15. Evolución en el tiempo de las cargas poblaciones de los fragmentos de fisión de la trayectoria dinámica $Na_8^{+3} \rightarrow Na_3^+ + Na_5^{+2} \rightarrow Na_3^+ + Na_2^+ + Na_3^+$ para una energía cinética nuclear de 300K.

Se observa que el canal favorable energéticamente de la explosión del Na_8^{+3} es dos trímeros y un dímero, todos con carga +1.

En la Figura 4.15 se muestra la evolución en el tiempo de las cargas Hirshfeld de los fragmentos de fisión del Na_8^{+3} , en una dinámica típica. Nótese que en estos *clusters* los tiempos de fisión calculados con el funcional B3PW91 y base 6-311+G(d) son del orden de los 250 fs, correspondiendo con el valor que se obtiene mediante el modelo de cargas puntuales.

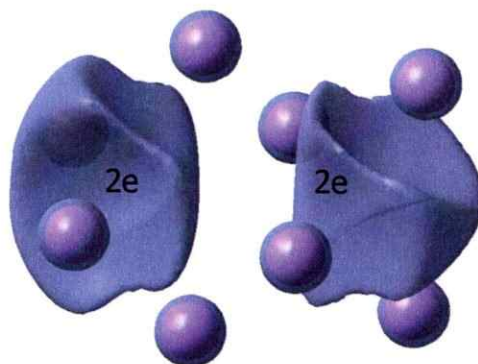
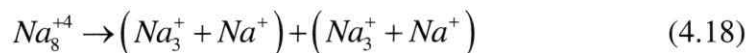


Figura 4.16. Isosuperficies $ELF = 0,8$ y población electrónica de las cuencas del Na_8^{+4} .

En el caso del Na_8^{+4} , el sistema explota fraccionándose según el canal:



Se incluyeron paréntesis en ecuación (4.18), para separar los fragmentos $(Na_3^+ + Na^+)$ que provienen siempre de los mismos hemisferios en torno a las regiones donde se localizan los pares electrónicos, como se muestra en la figura 4.16.

Conclusiones

En el presente capítulo se estudiaron las dinámicas moleculares *ab initio* de las fisiones de *clusters* alcalinos multicargados. Los resultados obtenidos describen adecuadamente los procesos considerados y coinciden con la información teórica y experimental disponible, garantizando la calidad del método descrito.

Se investigaron diferentes parámetros para caracterizar las explosiones de los *clusters* metálicos, basados en el criterio de las cargas Hishfeld de los fragmentos de fisión. Este criterio permitió, por ejemplo, establecer que la distancia característica en la que termina el proceso de fisión de un *cluster* del tipo X_8^{+2} es constante dentro del margen de la incerteza estadística e independiente de la energía cinética nuclear inicial del *cluster*; tampoco depende del modelo de funcional utilizado.

También, se pudo fundamentar físicamente el criterio geométrico que establece como rompimiento de un enlace el momento en que la distancia característica de los átomos enlazados se duplica. Adicionalmente, con un modelo simple se pudo establecer los mecanismos físicos que influyen en los tiempos de fisión (\sim ps), destacando la importancia del carácter metálico (apantallamiento y deslocalización) que muestran los *clusters* aún tan pequeños como los investigados en este capítulo.

Finalmente, se estudió la explosión de los *clusters* de sodio altamente cargados Na_8^{+3} y Na_8^{+4} , cuyas dinámicas se describen y entienden bien mediante los criterios termodinámicos, topológicos y físicos introducidos.

V. Enlace ferromagnético del *cluster* Li_{10} : Un enfoque alternativo en términos de sitios ferromagnéticos efectivos

En el presente capítulo, se desarrolla un modelo para explicar la estabilidad inusual de los *clusters* de litio en sus estados de máxima multiplicidad de espín y luego se aplica para describir los enlaces ferromagnéticos de los *clusters* Li_{10} y Li_8 con máximo espín. El modelo asocia la (poca) correspondencia del hamiltoniano de Heisenberg con el grado de (des-) localización de los electrones de valencia en los *clusters*. Se muestra que un hamiltoniano de Heisenberg, con cuatro constantes de acoplamiento, no es capaz de explicar completamente la energía de los diferentes estados de espín. Sin embargo, un modelo más simple en el cual los electrones no están localizados en las posiciones de los núcleos sino en las de los atractores de la ELF, da cuenta exitosamente de los espectros de energía y al mismo tiempo, explica el enlace ferromagnético descrito por Shaik (129-132) usando argumentos basados en la teoría del enlace valencia. De este modo dos puntos de vista diferentes, uno utilizado con mayor frecuencia en la física, el modelo de Heisenberg, y el otro en la química, el de enlace valencia, llegan a la misma respuesta para explicar estos enlaces atípicos.

5.1 Antecedentes y planteamiento del problema.

El enlace químico es el bloque de construcción conceptual de la química. Todas las ideas de estabilidad, reactividad y síntesis de sistemas moleculares se basan en la hipótesis que los átomos se mantienen unidos entre sí mediante enlaces químicos generados por los electrones de valencia y se localizan entre los átomos, usualmente en pares. Aunque en fisicoquímica no existe una manera única de describir un enlace, debido a que no hay un operador cuántico correspondiente, el apareamiento de electrones con espines opuestos es el sello característico de los enlaces covalentes, metálicos e iónicos. La imagen de un enlace de valencia (VB, del inglés valence bond) tradicional es el resultado de la superposición de los orbitales atómicos de dos (o más) átomos. Esta superposición acumula densidad electrónica en la región entre los átomos, haciendo más atractiva la interacción electrostática entre los átomos. No obstante, esta acumulación de densidad también aumenta la repulsión electrón-electrón. Sin embargo, este aumento en la repulsión interelectrónica es menos importante de lo que se podría esperar de un comportamiento clásico de los electrones, debido al principio de Pauli (antisimetría de la función de onda), que mantiene separados a los electrones del mismo espín a través de la "interacción" de intercambio. En consecuencia, el apareamiento de electrones con espines opuestos ayuda a reducir el exceso de energía cinética debido al principio de Pauli y por ende, los electrones en los enlaces forman pares de electrones "localizados" con espines opuestos. Esto brinda un sustento físico a las estructuras de Lewis, donde los enlaces covalentes se describen mediante electrones apareados. Así, en el modelo VB del enlace covalente, el intercambio y apareamiento de electrones son los mecanismos principales que contribuyen al enlace químico (133).

Considérese ahora un sistema molecular en el que todos los electrones de valencia están desapareados, es decir, el sistema está en su estado de máxima multiplicidad de espín. ¿Es posible que este sistema forme enlaces químicos? Según se acaba de discutir, parece muy contra intuitivo e incluso paradójico que esto pueda ocurrir. No obstante, existe suficiente evidencia de que algunos *clusters* metálicos en el estado de máximo espín tienen menor energía que los átomos separados (129, 134-140). Más aún, estos *clusters* de máximo espín no sólo son simples entidades teóricas sino que también han sido observados experimentalmente (141). Shaik et al (130, 132) denominó *ferromagnéticos* a estos enlaces, en analogía, al ordenamiento ferromagnético local de los espines en los materiales ferromagnéticos. Una discusión completa sobre los enlaces ferromagnéticos se encuentra en las referencias (130) y (131).

Los sistemas más simples con uniones ferromagnéticas son los *clusters* de n átomos de Litio en su máxima multiplicidad de espín $(n+1)$, $^{n+1}\text{Li}_n$, donde el índice superior a la izquierda indica la multiplicidad de espín (139). Shaik et al determinaron que la energía de enlace por átomo en estos *clusters* se vuelve más o menos constante a partir de diez o más átomos (unos 0,5 eV) (130, 139). Para explicar la unión ferromagnética de estos *clusters* Shaik et al (138) utilizaron la curva de energía potencial de enlace del dímero $^3\text{Li}_2$. Mediante la teoría del enlace valencia, demostraron que las combinaciones de los orbitales atómicos 2s y 2p del Li producen configuraciones covalentes e iónicas excitadas que se mezclan con la configuración covalente repulsiva dominante, en la cual cada electrón ocupa un orbital atómico 2s. Esta mezcla con

configuraciones excitadas (resonancia) genera orbitales híbridos, con solapamiento reducido entre éstos para electrones con el mismo espín, lo que disminuye la repulsión de Pauli. Esto junto con la estabilización de la energía por resonancia y deslocalización, es la causa de la estabilidad del dímero $^3\text{Li}_2$, ya que da lugar a una interacción ferromagnética neta atractiva entre los átomos del dímero de Li. Con la comprensión del enlace del $^3\text{Li}_2$, los autores también mostraron que la estabilidad de los *clusters* más grandes podría ser considerada como la suma de las interacciones ferromagnéticas enlazantes entre pares de átomos de vecinos cercanos, lo que permite que los electrones de valencia se deslocalicen en todo el *cluster*. Su conclusión principal es que *la estabilidad de los clusters de Li con máximo espín se debe a la formación de pares ferromagnéticos deslocalizados*. Alikhani y Shaik (142) también usaron la ELF para entender el enlace ferromagnético de *clusters* pequeños de Li, llegando a una conclusión similar: los enlaces son de tipo multicéntrico con uno o dos electrones deslocalizados, compartidos por más centros que el número de electrones del enlace.

Este capítulo se enfoca en los *clusters* $^{11}\text{Li}_{10}$ y $^9\text{Li}_8$ y propone una forma alternativa de caracterizar los enlaces de máximo espín de estos sistemas. Esta nueva descripción usa el hamiltoniano de intercambio de Heisenberg, que es el modelo más simple para describir el magnetismo localizado, para proporcionar una imagen clara de la (des-) localizabilidad de los electrones y la estabilidad del *cluster*. Este enfoque tiene el valor de construir un puente entre cómo las interacciones enlazantes en los *clusters* "magnéticos" son normalmente comprendidas por los físicos y los químicos.

Nos enfocaremos en el *cluster* de alta simetría $^{11}\text{Li}_{10}$ debido a que (i) en *clusters* con diez o más átomos la energía de enlace por átomo de Li es casi constante; por lo tanto, suponemos que el Li_{10} es representativo de *clusters* más grandes y (ii) la simetría (D_{4d}) reduce significativamente la dimensión de las matrices del hamiltoniano de Heisenberg que deben ser diagonalizadas, como se describe en la sección IV. Se muestra además que nuestro modelo de pares ferromagnéticos efectivos también es válido en el *cluster* $^9\text{Li}_8$ de menor simetría (C_{2v}).

5.2. Detalles computacionales

Todas las geometrías de los *clusters* de Li con máximo espín fueron optimizadas con el funcional B3LYP y la base 6-311+G(d). Luego, dichas estructuras fueron simetrizadas al grupo puntual más próximo, con la condición que los átomos no se desplacen distancias superiores a 0,005Å. Las energías de enlace y todas las energías relativas fueron determinadas mediante cálculos CCSD/6-311+G(d). Los cálculos de la función de localización electrónica así como su análisis topológico se realizó con el programa TopMod de Silvi et al (117) . El hamiltoniano de Heisenberg del Li_{10} se resolvió con la ayuda del programa Mathematica 10 para realizar las operaciones de álgebra lineal necesarias. Las energías de intercambio de Hartree-Fock se calcularon en Gaussian09 (51) y se verificaron con HORTON 2.0.0 (143).

5.3 Resultados y discusión

5.3.1. Importancia del intercambio en la estabilidad de los *clusters* con máxima multiplicidad de espín.

Se puede decir en forma abreviada que un material paramagnético es aquel en que la distribución de electrones y por lo tanto de sus espines, da lugar a un momento dipolar magnético neto que se alinea ante la aplicación de un campo magnético externo. El origen principal de este dipolo es el espín de los electrones desapareados y que se pueden alinear ante un campo externo. En los materiales ferromagnéticos la interacción de intercambio entre los electrones desapareados es lo suficientemente fuerte para superar el movimiento térmico y mantener la alineación de los dipolos en ausencia de campos externos. Claramente, el $^{11}\text{Li}_{10}$ no se puede considerar un *cluster* ferromagnético típico, pues es un estado excitado del *cluster* diamagnético $^1\text{Li}_{10}$ y por consiguiente no permanecerá magnetizado en forma permanente. Sin embargo, al igual que en los materiales ferromagnéticos, la interacción de intercambio entre los electrones de valencia desempeña un papel fundamental en los enlaces y en la estabilidad de los *clusters* de alto espín. Para ilustrar esto conviene separar las energías de enlace (con respecto a los átomos libres) del $^{11}\text{Li}_{10}$ y del $^1\text{Li}_{10}$ (en la geometría del $^{11}\text{Li}_{10}$, @D_{4d}) en las contribuciones de las energías de intercambio, ΔE_{ex} , correlación, ΔE_{corr} , repulsión clásica (Hartree), ΔE_{H} , potencial de interacción núcleo-electrón, ΔV_{NE} , potencial núcleo-núcleo, ΔV_{NN} , y energía cinética, ΔK ⁹:

⁹ Para calcular la energía de intercambio se hizo un cálculo no autoconsistente, sobre la función de onda Hartree-Fock, en el que no se incluyen las integrales de intercambio.

$$\begin{aligned}
 E_b [{}^{11}\text{Li}_{10}] &= E({}^{11}\text{Li}_{10}) - 10 \times E({}^2\text{Li}) = \Delta E_{ex} + \Delta E_{corr} + (\Delta E_H + \Delta V_{NE} + \Delta V_{NN}) + \Delta K \\
 &= -9,26 - 2,21 + (7,17) - 0,44 = -4,75 \text{ eV}
 \end{aligned}
 \tag{5.1}$$

y

$$\begin{aligned}
 E_b [{}^1\text{Li}_{10} (@ D_{4d})] &= \Delta E_{ex} + \Delta E_{corr} + (\Delta E_H + \Delta V_{NE} + \Delta V_{NN}) + \Delta K \\
 &= -3,31 - 5,69 + (-2,59) + 3,40 = -8,20 \text{ eV}
 \end{aligned}
 \tag{5.2}$$

Lo primero que se debe observar es que en el *cluster* con menor espín, el intercambio, la correlación y la atracción núcleo-electrón contribuyen al enlace mientras que en el *cluster* de espín máximo la contribución principal proviene del intercambio seguido por la correlación. La diferencia principal es que mientras en el *cluster* ${}^1\text{Li}_{10}$ la contribución mayor se debe a la correlación, en ${}^{11}\text{Li}_{10}$ el intercambio es por lejos la contribución más importante. La reducción de la energía cinética en el caso del máximo espín también es una contribución pequeña aunque significativa al enlace. Luego, el enlace en el caso del *cluster* con espín más bajo sigue el esquema típico de un enlace covalente donde existen contribuciones atractivas de la energía potencial clásica $(\Delta E_H + \Delta V_{NE} + \Delta V_{NN})$, de intercambio y de correlación, en tanto que la contribución mayoritaria en el *cluster* de máximo espín proviene del intercambio. Surge por lo tanto una primera conclusión: las interacciones atractivas de intercambio entre los electrones desapareados desempeñan un papel significativo en la estabilidad de los *clusters* de máximo espín, aunque no se puede afirmar que sea la única razón de dicha estabilidad. En los electrones desapareados, la energía de intercambio se vuelve más dominante y la correlación se reduce en un tercio debido a que la distancia media entre los pares de electrones aumenta. Esto reduce la repulsión clásica (Hartree), y también disminuye la

atracción electrón-núcleo, lo que resulta en una contribución neta repulsiva a la energía potencial clásica en el *cluster* de máximo espín (7,17 eV). Sin embargo, parece ser clave en el enlace de este *cluster* que la reducción de la atracción entre los electrones y los núcleos esté limitada a solamente 14 eV con respecto a la del *cluster* con mínimo espín y que la energía cinética contribuye al enlace cuando los orbitales moleculares de mayor energía están ocupados. La explicación a esto radica en la estructura nodal de los orbitales moleculares ocupados, todos los cuales presentan un carácter enlazante. Esto es fácil de entender. El Li tiene solamente un electrón de valencia 2s, así que en un *cluster* de N átomos de Li los orbitales 2s se combinan para formar N orbitales enlazantes y N antienlazantes. La naturaleza homoatómica y la alta simetría hacen que sea muy poco probable que un orbital molecular antienlazante tenga menor energía que uno enlazante. Esto, por supuesto, es una imagen sobresimplificada del diagrama de orbitales moleculares ya que también se produce hibridación entre orbitales s y p.

La Figura 5.1 muestra las isosuperficies de los diez orbitales moleculares de valencia ocupados en el $^{11}\text{Li}_{10}$. Es claro que todos ellos tienen carácter enlazante pues tienen amplitud finita entre subconjuntos de átomos. Esta interpretación está de acuerdo con la relación entre las diferentes formas y la manera en que se ordenan los orbitales moleculares de los *clusters* de máximo espín tanto de Li como de Na y sus energías de enlace, según fue reportado por Shaik et al (140). Entonces, los enlaces ferromagnéticos en el *cluster* de alto espín $^{11}\text{Li}_{10}$ son posible debido (i) a una "fuerza" atractiva de intercambio entre los electrones, (ii) una reducción limitada de la atracción entre los electrones y los núcleos y (iii) una reducción de la energía cinética favorable al enlace.



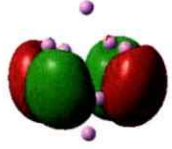
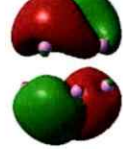

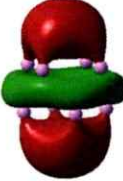
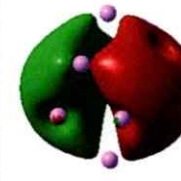



				
$\epsilon=-0.10905$ (A_1)	$\epsilon=-0.12459$ (E_2)	$\epsilon=-0.12459$ (E_2)	$\epsilon=-0.13302$ (E_3)	$\epsilon=-0.13302$ (E_3)
				
$\epsilon=-0.14251$ (A_1)	$\epsilon=-0.19156$ (E_1)	$\epsilon=-0.19156$ (E_1)	$\epsilon=-0.21097$ (B_2)	$\epsilon=-0.26587$ (A_1)

Figura 5.1. Isosuperficies ($\psi = \pm 0,02a_0^{-3}$) de los 10 orbitales moleculares de Valencia del *cluster* $^{11}\text{Li}_{10}$. Debajo de cada orbital se indica el autovalor correspondiente de Kohn-Sham B3LYP/6-311+G(d) (en Hartree) y la simetría.

Nótese que lo último es consistente con la mayor simetría del $^{11}\text{Li}_{10}$ (D_{4d}) comparada con la del $^1\text{Li}_{10}$ (C_{4v}).

5.3.2. Deslocalización de los enlaces

El modelo de Heisenberg para interacciones de intercambio suele dar una explicación muy satisfactoria de los espectros de energía de los materiales magnéticos cuando los electrones responsables del magnetismo estén localizados alrededor de los átomos, en el sentido de los enlaces de valencia (Heitler-London). Esto es, el enlace es principalmente el resultado del solapamiento de orbitales atómicos localizados en las posiciones de los átomos, con una pequeña probabilidad de saltar entre sitios (átomos) (144). Pero en los casos en que los electrones responsables del magnetismo son itinerantes y deslocalizados sobre varios átomos, el modelo de Heisenberg falla para

explicar el espectro de energía y otras propiedades (145). Por lo tanto, el modelo de Heisenberg ofrece una manera cuantitativa de comprobar cuan localizados o deslocalizados están los electrones de valencia en el Li_{10} . Si los electrones están localizados en el sentido de los orbitales de valencia, el modelo de Heisenberg debería explicar satisfactoriamente los espectros de energía de los estados magnéticos con espín total $S = 0, 1, 2, 3, 4$ y 5 .

En el modelo de Heisenberg las interacciones de intercambio están representadas por el hamiltoniano

$$\hat{H}_H = -\sum_{j>i}^n J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j , \quad (5.3)$$

donde \hat{S}_i es el espín del sitio (átomo) i y las constantes de acoplamiento J_{ij} miden la fuerza de la interacción de intercambio entre los espines de dos sitios distintos. Si $J_{ij} > 0$ la interacción ferromagnética (con espines paralelos) es favorable, mientras que si $J_{ij} < 0$ es favorable la interacción antiferromagnética (espines apareados). El modelo de Heisenberg más simple es aquel en el que sólo se incluye la interacción entre primeros vecinos y el acoplamiento es el mismo para todos los pares de átomos. No obstante, este modelo simplificado no representa adecuadamente la simetría de la estructura (D_{4d}) del $^{11}\text{Li}_{10}$. Para describir la simetría correcta, incorporando las tres distancias diferentes entre átomos de primeros vecinos, se necesita un conjunto de cuatro constantes de acoplamiento distintas (146). La Figura 5.2 muestra esquemáticamente la estructura del hamiltoniano. Si el *cluster* se considera como dos pirámides de bases cuadradas opuestas por sus caras (y rotadas entre sí en 45°), entonces los acoplamientos que se consideran

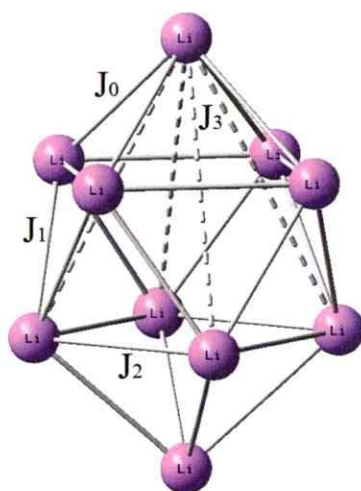


Figura 5.2. Constantes de acoplamiento de los diez sitios del hamiltoniano de Heisenberg empleado en ecuación (5.3).

diferentes son el acoplamiento entre los átomos del vértice con los de la base de la pirámide (J_0), el acoplamiento entre los átomos en la pirámide (J_2), el acoplamiento entre los átomos en las bases de las pirámides (J_1) y el acoplamiento entre los átomos de un vértice y los de la base distante de una pirámide (J_3). El espacio de Hilbert de este hamiltoniano tiene $2^{10} = 1024$ bases. Para reducir la dimensión de las matrices a diagonalizar se explotó la alta simetría del grupo molecular puntual del *cluster* (D_{4d}).

Se realizó una búsqueda exhaustiva en el espacio de las constantes de acoplamiento para obtener aquellos valores que se ajustan mejor con el cálculo CCSD/6-311+G(d) de las energías de los estados con multiplicidad de espín $M = 1, 3, 5, 7, 9$ y 11 (correspondientes a espín total $S = 0, 1, 2, 3, 4$ y 5 , respectivamente). Los parámetros se ajustaron para reproducir exactamente la diferencia de energía entre el singlete y los estados de mayor multiplicidad de espín. Con esto, los valores de las constantes de acoplamiento resultaron $J_0 = 0,745$ eV, $J_1 = 0,42$ eV, $J_2 = -0,20$ eV, $J_3 = -0,36$ eV.

Tabla 5.1. Energía relativa (respecto al singlete) de los estados $^{2s+1}\text{Li}_{10}$, $s = 0$ a 5.

Espín total (S)	Multiplicidad de espín (2S+1)	Energía CCSD (eV)	Modelo de Heisenberg* (eV)
0	1	0,00	0,00
1	3	0,41	0,41
2	5	0,99	0,71
3	7	1,47	1,56
4	9	1,84	1,94
5	11	3,46	3,46

(*) Corresponde al mejor ajuste del cálculo con el hamiltoniano de Heisenberg con 10 sitios y 10 electrones, asociado al sistema de la Figura 5.2.

Se observa que el acoplamiento entre el vértice y la base de la pirámide favorece el arreglo ferromagnético de espines $J_0 > 0$; lo mismo es válido para el acoplamiento entre los átomos de las dos bases. El surgimiento de una constante de acoplamiento positiva (ferromagnética) es una condición necesaria para explicar la estabilidad de la estructura del *cluster*. En efecto, si todas las constantes fueran negativas el sistema no tendría estabilidad estructural debido a que la solución de energía mínima se alcanzaría con los átomos disociados.

Como se puede ver en la Tabla 5.1, el modelo de Heisenberg sigue la tendencia de los cálculos CCSD. Si el hamiltoniano de Heisenberg pudiera describir correctamente el espectro de energía, los electrones de valencia se podrían considerar perfectamente localizados en orbitales centrados en las posiciones de los átomos. Por lo tanto, la desviación del espectro del $^M\text{Li}_{10}$ del modelo de Heisenberg indica que los electrones de valencia no están (perfectamente) localizados en el sentido VB. Esto está de acuerdo con

la interpretación de Shaik et al. (131, 137, 138), en que la deslocalización de los enlaces y la resonancia juegan un papel importante para la estabilidad de este tipo de *cluster*.

En la próxima sección se muestra que se puede construir un modelo simple pero coherente del tipo Heisenberg, en el cual los electrones de valencia son representados en términos de sitios ferromagnéticos efectivos. Estos sitios se llaman efectivos por que no contienen necesariamente un número entero de electrones sino que uno efectivo y además, porque estos sitios no coinciden con las posiciones atómicas. Así, en los casos particulares del $^{11}\text{Li}_{10}$ y $^9\text{Li}_8$, los electrones de valencia se pueden distribuir en ocho y cuatro pares ferromagnéticos, respectivamente.

5.3.3. Una nueva visión del enlace en términos de centros ferromagnéticos efectivos

En un modelo de Heisenberg para sistemas sin electrones apareados es razonable considerar que los sitios óptimos para el modelo son aquellos en que es muy probable encontrar a los electrones desapareados. Estos sitios corresponden a aquellos lugares donde habiendo un electrón existe una pequeña posibilidad de encontrar a otro con el mismo espín. Estas regiones se pueden considerar como los lugares donde los electrones desapareados se localizan. La expansión de Taylor de la densidad de probabilidad de encontrar dos electrones del mismo espín a una distancia media (esférica) s alrededor de un punto \vec{r} está dada por:

$$P(\vec{r}, s) = \frac{1}{3} \left(\sum_i^{\text{ocupados}} |\nabla \psi_i(\vec{r})|^2 - \frac{1}{4} \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})} \right) s^2 + \theta(s^3) \quad (5.4)$$

$$P(\vec{r}, s) = \frac{1}{3} D(\vec{r}) s^2 + \theta(s^3)$$

siendo $\{\psi_i(\vec{r})\}$ los orbitales ocupados y $\rho(\vec{r})$ es la densidad electrónica. Aunque la ecuación (5.4) se dedujo originalmente para una función de onda de Hartree-Fock, la interpretación de la localizabilidad que se da a la expresión entre paréntesis, $D(\vec{r})$, sigue siendo válida dentro del método de Kohh-Sham: cuanto menor es la probabilidad de encontrar un segundo electrón con el mismo espín, mayor es la localización del electrón de referencia. De hecho, este es el elemento clave de la función de localización electrónica (43, 120):

$$\eta(\vec{r}) = \frac{1}{1 + \left(\frac{D(\vec{r})}{D_{UEG}(\vec{r})} \right)^2} \quad (5.5)$$

donde $D_{UEG}(\vec{r}) = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{2/3} \rho(\vec{r})^{5/3}$ es $D(\vec{r})$ para un gas uniforme de electrones no interactuantes (gas de Fermi). Por lo tanto, una pequeña probabilidad $\frac{1}{3} D(\vec{r}) s^2$ corresponde a valores grandes de la ELF.

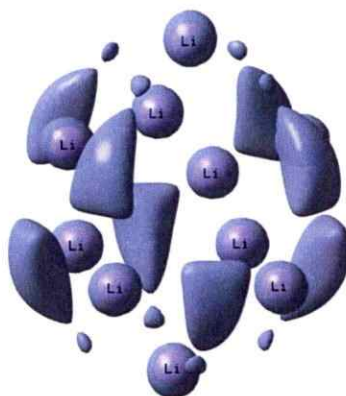


Figura 5.3. Dominios de localización de ELF=0,43 del *cluster* $^{11}\text{Li}_{10}$. Dentro de cada lóbulo se encuentra un único atractor del campo de gradiente de la ELF. Método: UB3LYP/6-311+G(d)

La Figura 5.3 muestra una isosuperficie de ELF de $^{11}\text{Li}_{10}$ para $\eta(\vec{r}) = 0,43$. Este valor es muy cercano al mayor valor para el cual las regiones limitadas por las isosuperficies de la ELF contienen sólo un atractor (dominios de f-localización irreducibles, en lenguaje de análisis topológico). Lo primero que se debe observar es que en este *cluster* la ELF tiene valores más bien pequeños en comparación a la de sistemas con enlaces covalentes clásicos. Por ejemplo, en compuestos orgánicos los dominios de f-localización irreducibles análogos corresponden a $\eta(\vec{r}) \approx 0,75$. Aunque los valores pequeños de la ELF con una varianza (fluctuación) elevada del número de electrones dentro de las cuencas correspondientes ha sido interpretado previamente como un sello característico de una alta deslocalización de los electrones en *clusters* de Li de máximo espín (142), la asociación de valores tan pequeños de la ELF con la deslocalización se debe realizar con precaución.

Un argumento simple es que la ELF de un gas de electrones homogéneo vale 0,5 en todas partes. Ciertamente los electrones del gas están más deslocalizados que en una molécula o un *cluster* debido a que en el primero, todos los puntos del espacio son equivalentes. Entonces, los valores pequeños de la ELF (menores a 0,5) en el $^{11}\text{Li}_{10}$ no sólo se deben asociar a una alta deslocalización sino que también al hecho que todos los electrones de valencia tienen el mismo espín (entonces, es más probable encontrar dos electrones con el mismo espín uno cerca del otro). Más aún, los valores de la ELF en sistemas con capas cerradas y abiertas no son comparables totalmente ya que no existe una manera única de incorporar las densidades de los espines α y β en la ecuación (5.5). Sin embargo, la topología de la ELF es consistente con ocho enlaces situados fuera de las caras de los poliedros; cada enlace contiene 1,25 electrones distribuidos en cuatro centros.

Más interesante, la partición del espacio proporcionada por la ELF brinda una imagen muy atractiva para construir un modelo de Heisenberg, donde los electrones se localizan alrededor de los atractores de la ELF (valor pequeño de $D(\vec{r})$), y cada sitio aloja tantos electrones como la integral de la densidad electrónica sobre la correspondiente cuenca Ω :

$$N_{\Omega} = \int_{\Omega} \rho(\vec{r}) d^3r \quad (5.6)$$

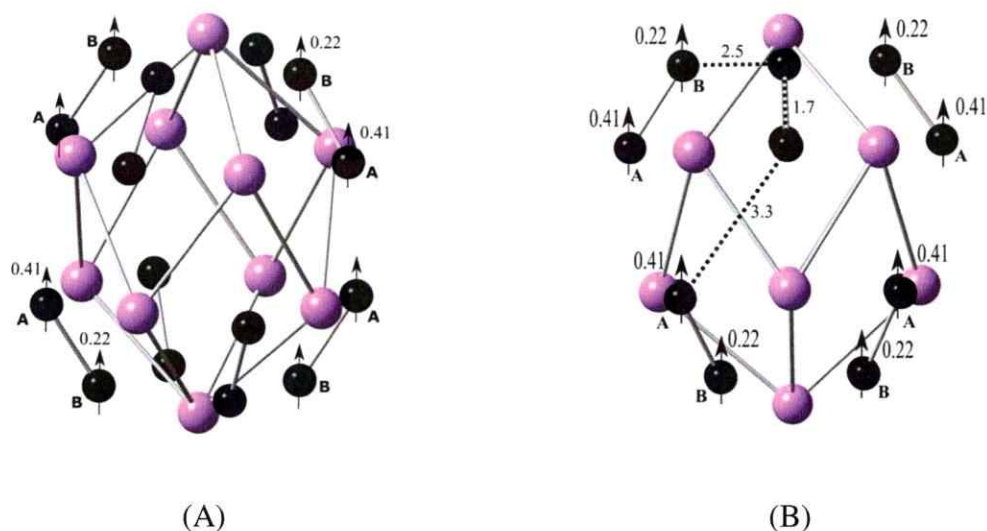


Figura 5.4. Posiciones, en negro, de los atractores de la ELF del *cluster* $^{11}\text{Li}_{10}$. Nótese que los 16 atractores forman 8 pares equivalentes de atractores A y B, los cuales se interpretan (ver texto) como sitios efectivos para los enlaces ferromagnéticos de los electrones de valencia. Los números en las flechas son la densidad de espín integrada en cada cuenca. También se indica la distancia (en Å) entre los atractores. Las imágenes A y B corresponden a diferentes vistas del mismo *cluster*. Todos los pares son equivalentes pero se han omitido algunas etiquetas por claridad.

El espín total está dado por (un medio de) la integral de la densidad de espín sobre la cuenca:

$$S_{\Omega} = \frac{1}{2} \int_{\Omega} (\rho^{\alpha}(\vec{r}) - \rho^{\beta}(\vec{r})) d^3r \quad (5.7)$$

En la Figura 5.4 los discos negros muestran las posiciones de los atractores de la ELF. Hay un total de 16, que corresponden a 8 pares de cuencas equivalentes. Se presenta uno de estos pares por cada cara rómbica del *cluster*. La cuenca asociada al atractor A tiene alrededor de 0,82 electrones, mientras que la cuenca del atractor B contiene 0,43 electrones. De manera similar, la densidad de espín integrada en la cuenca A es de 0,41 y en el B es 0,215. Se debe notar que la distancia entre los atractores A y B,

1,71 Å, es considerablemente menor que las distancias entre vecinos próximos (2,46 Å y 3,31 Å). Esto sugiere un modelo donde los electrones están localizados alrededor de los atractores A y B formando un dímero “ferromagnético – heteroatómico” con $|\bar{S}_A| = 0,41$ y $|\bar{S}_B| = 0,215$. En este caso, la constante de intercambio que acopla a los electrones de A y B podría ser fácilmente estimada a partir de la energía del sistema con máximo espín, E_{HS} , y mínimo, E_{LS} , las cuales fueron evaluadas mediante cálculos CCSD/6-311+G(d)¹⁰ (147, 148):

$$J = \frac{\frac{1}{8}(E_{LS} - E_{HS})}{2S_A S_B + S_B} = -1,104 eV \quad (5.8)$$

Para proveer mayor evidencia a esta interpretación de los enlaces ferromagnéticos en términos de centros ferromagnéticos efectivos, se realizó el mismo análisis en el *cluster* con máximo espín ${}^9\text{Li}_8$ (C_{2v}). En la Figura 5.5 se muestran las posiciones de los atractores de la ELF y las densidades de espín integradas en las correspondientes cuencas. Se observa que, al igual que en el *cluster* ${}^{11}\text{Li}_{10}$, los atractores presentan una estructura de pares con tres dímeros ferromagnéticos diferentes, lo que

¹⁰ Esta expresión para la constante de acoplamiento en un dímero con dos spines locales diferentes es en principio más apropiada cuando la energía de ambos estados se calcula con el método de un determinante, y la energía del singlete viene de la solución que rompe la simetría (determinante sin restricción). Si se usa DFT (B3LYP/6-311+G(d)) con dicha solución para el singlete, el valor de la constante no cambia significativamente: $J = -1,42 eV$

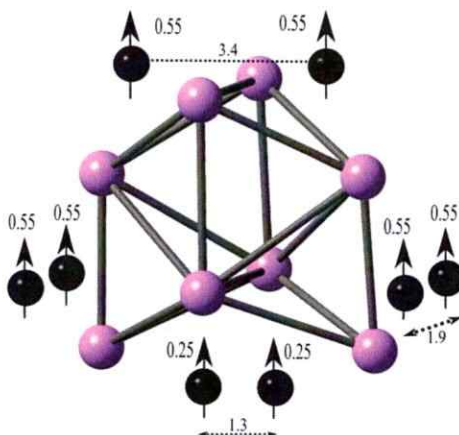


Figura 5.5. Posiciones, en negro, de los atractores de la ELF del $\text{cluster}^9\text{Li}_8$. Los números en las flechas corresponden a la densidad de espín integrada en cada cuenca. También se indica la distancia (en Å) entre los atractores. Se observa como los atractores se presentan en pares de sitios efectivos para las interacciones ferromagnéticas enlazantes de los electrones de valencia.

proporciona sitios efectivos para las interacciones de enlace ferromagnético de los electrones de valencia. Si se asume una única constante de acoplamiento para todos ellos, su valor se puede evaluar siguiendo un razonamiento similar al de ecuación (5.8): $J = -0,719 eV$

5.4. Conclusiones.

Se ve que un modelo de electrones desapareados en que se establecen centros ferromagnéticos efectivos alrededor de las regiones de máxima probabilidad, es compatible con la estructura electrónica observada en el $^{11}\text{Li}_{10}$ y $^9\text{Li}_8$. Más interesante,

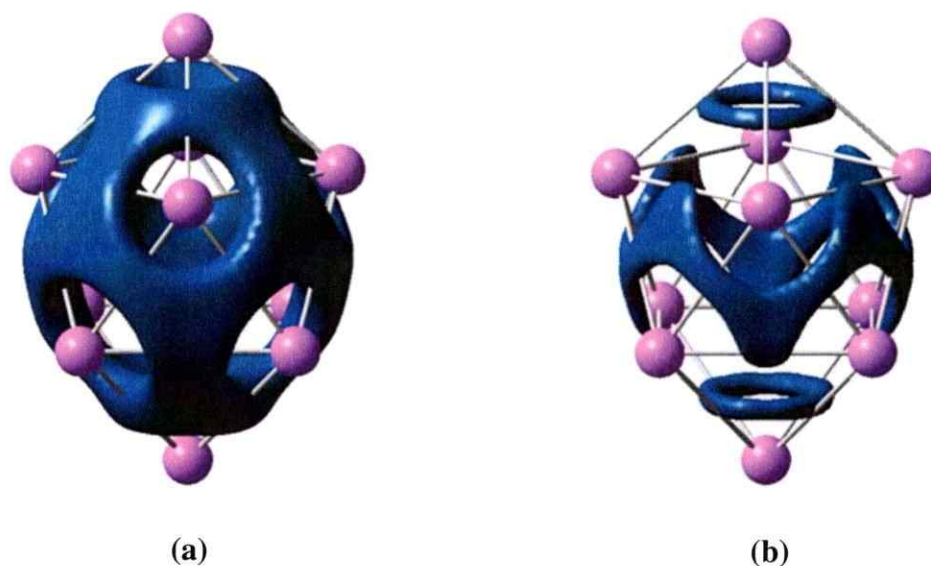


Figura 5.6. Isosuperficies de la densidad electrónica de valencia, calculada con UB3LYP/6-311+G(d), del *cluster* 11Li_{10} . (a) $\rho(\vec{r}) = 0,0075a_0^{-3}$ y (b) $\rho(\vec{r}) = 0,008a_0^{-3}$.

esta imagen es compatible con la descripción del enlace proporcionado por la función de localización electrónica. En el caso de la ELF el vínculo es directo, los electrones localizados alrededor de los atractores de la ELF forman sitios ferromagnéticos efectivos cuyo espín está dado por la integral de la densidad de espín. En el caso de los enlaces de valencia, este vínculo no es tan claro, pero se puede aventurar el postular que estos sitios ferromagnéticos efectivos son posiciones en las que, óptimamente, se pueden situar los orbitales de los enlaces de valencia. Por óptimo nos referimos a aquellos orbitales que proporcionarán una imagen localizada (pocas resonancias) de los electrones de valencia de los *cluster* de máximo espín $^{11}\text{Li}_{10}$ y $^9\text{Li}_8$. Para apoyar aún más esta interpretación, las isosuperficies de la densidad electrónica del $^{11}\text{Li}_{10}$ se representan gráficamente en la Figura 5.6. Se observa que los electrones de valencia se acumulan en las mismas

regiones de los sitios ferromagnéticos efectivos. Finalmente, esperamos que este modelo de centros ferromagnéticos efectivos se pueda utilizar para describir sistemas más complejos en estados de máxima multiplicidad de espín.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

En esta tesis se realizó un estudio de las dinámicas moleculares de *clusters* pequeños de metales alcalinos, en la región de bajas energías, con métodos *ab-initio*. Se estudiaron diferentes tipos de dinámicas: *clusters* en baños térmicos con igual o distinto tipo de átomos, explosiones de *clusters* multicargados y también, enlaces ferromagnéticos en *clusters* de litio en estados de máximo spin. Para caracterizar las dinámicas se introdujeron diferentes parámetros físicos, geométricos y topológicos, los cuales resultaron indicadores efectivos de los procesos involucrados en los sistemas investigados.

En el caso de los *clusters* pequeños (trímeros de metales alcalinos y el *cluster* más grande Na_7), las dinámicas moleculares mostraron fenómenos interesantes (pseudorotaciones y transposiciones), los cuales permitieron dar cuenta de las diferencias entre los valores experimentales y teóricos reportados por otros autores de algunas propiedades eléctricas, como el momento dipolar eléctrico de los *clusters* de metales alcalinos.

En las explosiones de *clusters* multicargados, además de los parámetros geométricos y físicos utilizados para estudiar los canales dinámicos de fisión, se introdujo la función de localización electrónica ELF para caracterizar topológicamente los mecanismos involucrados en dichos procesos. A partir de estos estudios se desarrolló un modelo teórico simple que permite describir y comprender cualitativamente los

mecanismos físicos principales involucrados en las fisiones de estos *clusters* multicargados. Se destaca la importancia del carácter metálico (apantallamiento de cargas y la deslocalización electrónica), que muestran los *clusters* aún tan pequeños como los investigados en esta tesis.

Finalmente, se estudió y desarrolló un modelo para explicar la estabilidad inusual de los *clusters* de litio en sus estados de máxima multiplicidad de espín y luego se aplicó para describir los enlaces ferromagnéticos de los *clusters* Li_{10} y Li_8 con máximo espín. El modelo describe el enlace ferromagnético en términos de un hamiltoniano de Heisenberg con sitios efectivos correspondientes a los atractores de la ELF.

Cabe observar la importancia que tuvo la introducción de la ELF en combinación con las técnicas de cálculo empleadas en esta tesis, para la comprensión de los procesos físicos involucrados en las dinámicas moleculares y en los estados de equilibrio investigados.

En cuanto a las proyecciones de este trabajo, es interesante extender los estudios realizados en los *clusters* con electrones deslocalizados a otros sistemas con enlaces localizados, como los covalentes en los fullerenos de C, y comparar los mecanismos físicos involucrados en ambos casos

Apéndice A. Análisis de las Poblaciones Electrónicas

El análisis de las poblaciones electrónicas trata de resolver cuantitativamente la distribución de las cargas eléctricas en los distintos átomos que conforman una molécula o *cluster*. Puesto que los límites de un átomo no están claramente definidos en estos sistemas, existen diversos métodos para asignar las cargas atómicas. Así, están aquellos basados en el análisis de las funciones de onda de los sistemas (análisis de población de Mulliken (149) y análisis de población natural NPA (150)), otros como las cargas CHELPG (del inglés charges from electrostatic potentials using a grid based method, (151)) donde se ajusta la población a partir del potencial electrostático de la molécula y también están aquellos basados en las densidades electrónicas como, por ejemplo, el método AIM (del inglés atoms in molecules (152)) y las cargas Hirshfeld (153).

En esta tesis se utilizó el análisis de población electrónica de Hirshfeld para el estudio de las distribuciones de carga en los *clusters*. Esta elección se debe a la poca dependencia que presenta este método de la base empleada en los cálculos para la expansión de las funciones de onda. En el planteamiento de Hirshfeld se supone que la densidad de población en cada punto del sistema se distribuye entre todos los átomos con un factor o peso proporcional a la densidad promolecular es decir, la superposición de la densidad de los átomos no interactuantes en la molécula. Así, la función peso de Hirshfeld de un átomo A se define como:

$$w_A(\vec{r}) = \frac{\rho_A^0(\vec{r})}{\rho_{mol}^0(\vec{r})} = \frac{\rho_A^0(\vec{r})}{\sum_A \rho_A^0(\vec{r})} \quad (\text{A.1})$$

Donde $\rho_A^0(\vec{r})$ es la densidad del átomo libre y $\rho_{mol}^0(\vec{r})$ es la densidad promolecular de todos los átomos. Con esto, la densidad de un átomo A se define como:

$$\rho_A(\vec{r}) = w_A(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}) = \frac{\rho_A^0(\vec{r})}{\rho_{mol}^0(\vec{r})} \rho(\vec{r}) = \frac{\rho_A^0(\vec{r})}{\sum_A \rho_A^0(\vec{r})} \rho(\vec{r}) \quad (\text{A.2})$$

La función de peso w_A permite la división óptima de la densidad molecular en átomos en el sentido de la teoría de la información (154, 155).

La carga eléctrica q_A de un átomo A de número atómico Z_A está dada por:

$$q_A = Z_A - \int \rho_A(\vec{r}) d^3r \quad (\text{A.3})$$

Apéndice B. Ejemplo de cálculo de las constantes de acoplamiento del hamiltoniano de Heisenberg para el *cluster* Li_{10}

En este apéndice se describe brevemente y a modo de ejemplo, el método de cálculo empleado para describir con el modelo de Heisenberg los espectros de energía de los estados magnéticos de spin total $S = 0, 1, 2, 3, 4$ y 5 del *cluster* Li_{10} , cuya configuración más estable corresponde a dos pirámides de base cuadrada, asociadas entre sí a través de un plano especular seguido de rotación en 45° (operación cíclica S_8 , grupo de simetría D_{4d}), como se muestra en la Figura B1.

Debido a la simetría del sistema, los acoplamientos que se consideran diferentes son el acoplamiento entre los átomos del vértice con los de la base de la pirámide (J_0), el acoplamiento entre los átomos en la pirámide (J_2), el acoplamiento entre los átomos en las bases de las pirámides (J_1) y el acoplamiento entre los átomos de un vértice y los de la base distante de una pirámide (J_3).

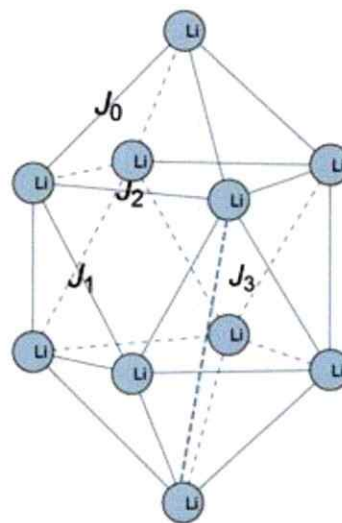


Figura B1. Geometría *cluster* Li_{10}

Sea el hamiltoniano de Heisenberg de un sistema de espines localizados $\{\bar{S}_i\}$:

$$\hat{H} = -\sum_{i < j} J_{ij} \bar{S}_i \cdot \bar{S}_j \quad (\text{B1})$$

siendo $\{J_{ij}\}$ constantes de acoplamiento. Para el *cluster* Li_{10} , el espacio de Hilbert de este hamiltoniano tiene $2^{10} = 1024$ bases. Para diagonalizar \hat{H} se explotó la alta simetría del grupo molecular puntual del *cluster* (D_{4d}).

Así, si se considera el espacio de Hilbert de los espines de este sistema de diez electrones, \mathcal{H} , se tiene:

$$\mathcal{H} = \otimes_{j=1}^{10} \mathcal{H}_{1/2} \quad (\text{B2})$$

con

$$\mathcal{H}_{1/2} = \{\alpha, \beta\} \quad (\text{B3})$$

Se puede escribir:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{1/2}^2 \otimes \mathcal{H}_{1/2}^4 \otimes \mathcal{H}_{1/2}^4 \quad (\text{B4})$$

con, por ejemplo:

$$\mathcal{H}_{1/2}^4 = \mathcal{H}_{1/2}^2 \otimes \mathcal{H}_{1/2}^2 \quad (\text{B5})$$

Por otra parte, se sabe que

$$\mathcal{H}_{j_1} \otimes \mathcal{H}_{j_2} = \oplus_{j=|j_1-j_2|}^{|j_1+j_2|} \mathcal{H}_j \quad (\text{B6})$$

siendo j el momento angular; así, por ejemplo,

$$\mathcal{H}_{1/2}^2 = \mathcal{H}_{1/2} \otimes \mathcal{H}_{1/2} = \mathcal{H}_0 \oplus \mathcal{H}_1 \quad (\text{B7})$$

con

$$\mathcal{H}_0 = \left\{ \frac{\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2}{\sqrt{2}} \right\} \quad (\text{B8})$$

y

$$\mathcal{H}_1 = \left\{ \alpha_1 \alpha_2, \frac{\alpha_1 \beta_2 + \beta_1 \alpha_2}{\sqrt{2}}, \beta_1 \beta_2 \right\} \quad (\text{B9})$$

Luego,

$$\mathcal{H}_{1/2}^4 = [\mathcal{H}_0 \oplus \mathcal{H}_1] \otimes [\mathcal{H}_0 \oplus \mathcal{H}_1] \quad (\text{B10})$$

Como

$$\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_0 \oplus \mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_2 \quad (\text{B11})$$

y para cualquier momento angular j :

$$\mathcal{H}_j \otimes \mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_j \quad (\text{B12})$$

Se obtiene

$$\mathcal{H}_{1/2}^4 = 2\mathcal{H}_0 \oplus 3\mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_2 \quad (\text{B13})$$

De igual forma,

$$\mathcal{H}_{1/2}^4 \otimes \mathcal{H}_{1/2}^4 = [2\mathcal{H}_0 \oplus 3\mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_2] \otimes [2\mathcal{H}_0 \oplus 3\mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_2] \quad (\text{B14})$$

$$\mathcal{H}_{1/2}^4 \otimes \mathcal{H}_{1/2}^4 = 4\mathcal{H}_0 \oplus 4[3\mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_2] \oplus 9\mathcal{H}_1^2 \oplus \mathcal{H}_2^2 \oplus 6(\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2) \quad (\text{B15})$$

Pero:

$$\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_0 \oplus \mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_2 \quad (\text{B16})$$

$$\mathcal{H}_2^2 = \mathcal{H}_0 \oplus \mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_2 \oplus \mathcal{H}_3 \oplus \mathcal{H}_4 \quad (\text{B17})$$

$$\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 = \mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_2 \oplus \mathcal{H}_3 \quad (\text{B18})$$

Luego

$$\mathcal{H}_{1/2}^8 = \mathcal{H}_{1/2}^4 \otimes \mathcal{H}_{1/2}^4 = 14\mathcal{H}_0 \oplus 28\mathcal{H}_1 \oplus 20\mathcal{H}_2 \oplus 7\mathcal{H}_3 \oplus \mathcal{H}_4 \quad (\text{B19})$$

Finalmente,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{1/2}^{10} = [\mathcal{H}_0 \oplus \mathcal{H}_1] \otimes [14\mathcal{H}_0 \oplus 28\mathcal{H}_1 \oplus 20\mathcal{H}_2 \oplus 7\mathcal{H}_3 \oplus \mathcal{H}_4] \quad (\text{B20})$$

$$\mathcal{H} = 42\mathcal{H}_0 \oplus 90\mathcal{H}_1 \oplus 75\mathcal{H}_2 \oplus 35\mathcal{H}_3 \oplus 9\mathcal{H}_4 \oplus \mathcal{H}_5 \quad (\text{B21})$$

De este modo el espacio de Hilbert se reduce a subespacios en que el espín está bien definido.

En cuanto a la geometría del *cluster*, la simetría D_{4d} tiene el subgrupo S_8 (rotoreflexión, correspondiente a una rotación en $2\pi/8$ en torno al eje z , C_8 , y una reflexión $z \rightarrow -z$ en el plano xy , σ_z). Como $\hat{C}_8^8 = 1$, sus autovalores e^{-ik} cumplen:

Las configuraciones de los espines ecuatoriales se proyectan sobre los autoestados de \hat{C}_8 mediante el proyector:

$$\hat{P} = \sum_{n=1}^8 e^{ink} (C_8)^n \quad (\text{B25})$$

De este modo, las funciones ψ_{mk} se escriben por ejemplo como:

$$\psi_{m=4,k} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow + e^{ik} \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow + e^{i2k} \uparrow \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow + e^{i3k} \uparrow \uparrow \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow + \dots \right] \quad (\text{B26})$$

Los estados anteriores se combinan con los cuatro estados de las cúspides:

$$\left\{ \uparrow \uparrow, \downarrow \downarrow, \frac{[\downarrow \uparrow + \uparrow \downarrow]}{\sqrt{2}}, \frac{[\downarrow \uparrow - \uparrow \downarrow]}{\sqrt{2}} \right\} \quad (\text{B27})$$

Así, los autoestados y autoenergías de \hat{H} se clasifican como:

$$\hat{H} \psi_{mk} = E_{nmk} \psi_{mk} \quad (\text{B28})$$

En ecuación (B28) n es un índice de enumeración:

$$E_{1km} < E_{2km} < \dots < E_{nkm} < \dots \quad (\text{B29})$$

Las funciones ψ_{mk} también son autofunciones de \hat{S}^2 (espín total).

Una vez determinadas las autofunciones de \hat{H} la optimización de los coeficientes $\{J_{ij}\}$ se realiza minimizando alguna función distancia respecto a los valores de un cálculo de energía tipo *coupled cluster*.

Referencias

1. Balzani V. Nanoscience and nanotechnology: the bottom-up construction of molecular devices and machines. *Pure and Applied Chemistry*. 2008;80(8):1631-50.
2. Ratner MA, Ratner D. *Nanotechnology: A gentle introduction to the next big idea*: Prentice Hall Professional; 2003.
3. Kannangai R, Abraham A, Sankar S, Sridharan G. Nanotechnology tools for single-virus particle detection. *Indian journal of medical microbiology*. 2010;28(2):95.
4. Ghalanbor Z, Marashi S-A, Ranjbar B. Nanotechnology helps medicine: nanoscale swimmers and their future applications. *Medical hypotheses*. 2005;65(1):198-9.
5. Misra R, Acharya S, Sahoo SK. Cancer nanotechnology: application of nanotechnology in cancer therapy. *Drug Discovery Today*. 2010;15(19):842-50.
6. Choi HJ, Jhon MS. Electrorheology of polymers and nanocomposites. *Soft Matter*. 2009;5(8):1562-7.
7. Beachley V, Wen X. Fabrication of nanofiber reinforced protein structures for tissue engineering. *Materials Science and Engineering: C*. 2009;29(8):2448-53.
8. Ma Z, Kotaki M, Inai R, Ramakrishna S. Potential of nanofiber matrix as tissue-engineering scaffolds. *Tissue engineering*. 2005;11(1-2):101-9.
9. Jensen K, Weldon J, Garcia H, Zettl A. Nanotube radio. *Nano letters*. 2007;7(11):3508-11.
10. Badrossamay MR, McIlwee HA, Goss JA, Parker KK. Nanofiber assembly by rotary jet-spinning. *Nano letters*. 2010;10(6):2257-61.
11. Hamdi M, Ferreira A. Multiscale design and modeling of protein-based nanomechanisms for nanorobotics. *The International Journal of Robotics Research*. 2009;28(4):436-49.
12. Soong RK, Bachand GD, Neves HP, Olkhovets AG, Craighead HG, Montemagno CD. Powering an inorganic nanodevice with a biomolecular motor. *Science*. 2000;290(5496):1555-8.
13. Sanni M, Kamal R, Kanj M. Reservoir nanorobots. *Saudi Aramco Journal of Technology*. 2008:44-52.
14. Ezema IC, Ogbobe PO, Omah AD. Initiatives and strategies for development of nanotechnology in nations: a lesson for Africa and other least developed countries. *Nanoscale Research Letters*. 2014;9(1):1-8.
15. Alonso JA. *Structure and Properties of Atomic Nanoclusters*: Imperial College Press; 2005.
16. Connerade J-P, Solov'yov AV, Greineir W. The science of clusters: An emerging field. *Europhysics news*. 2002;33(6):200-2.
17. Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE. C 60: buckminsterfullerene. *Nature*. 1985;318(6042):162-3.
18. Gonzalez CA. *Metallic Systems: A Quantum Chemist's Perspective*: CRC Press; 2011.
19. Florez E, Fuentealba P. A theoretical study of alkali metal atomic clusters: from Lin to Csn (n= 2–8). *International Journal of Quantum Chemistry*. 2009;109(5):1080-93.

20. Centeno J, Fuentealba P. Big bang methodology applied to atomic clusters. *International Journal of Quantum Chemistry*. 2011;111(7-8):1419-35.
21. Sergeeva AP, Zubarev DY, Zhai H-J, Boldyrev AI, Wang L-S. A photoelectron spectroscopic and theoretical study of B₁₆⁻ and B₁₆₂⁻: an all-boron naphthalene. *Journal of the American Chemical Society*. 2008;130(23):7244-6.
22. Da Ros T, Prato M. Medicinal chemistry with fullerenes and fullerene derivatives. *Chemical Communications*. 1999(8):663-9.
23. Sayes CM, Fortner JD, Guo W, Lyon D, Boyd AM, Ausman KD, et al. The differential cytotoxicity of water-soluble fullerenes. *Nano letters*. 2004;4(10):1881-7.
24. Wilson LJ, Cagle DW, Thrash TP, Kennel SJ, Mirzadeh S, Alford JM, et al. Metallofullerene drug design. *Coordination chemistry reviews*. 1999;190:199-207.
25. Wu K, Snijders JG, Lin C. Reinvestigation of hydrogen bond effects on the polarizability and hyperpolarizability of urea molecular clusters. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2002;106(35):8954-8.
26. Ekardt W. *Metal clusters*: John Wiley & Sons Incorporated; 1999.
27. Yalovega G, Soldatov A, Riedler M, Pederson MR, Kolmakov A, Nowak C, et al. Geometric structure of (NaCl)₄ clusters studied with XANES at the chlorine L-edge and at the sodium K-edge. *Chemical physics letters*. 2002;356(1):23-8.
28. Long JR, McCarty LS, Holm R. A Solid-State Route to Molecular Clusters: Access to the Solution Chemistry of Re₆Q₈ 2+(Q= S, Se) Core-Containing Clusters via Dimensional Reduction. *Journal of the American Chemical Society*. 1996;118(19):4603-16.
29. Cárdenas C, Muñoz F, Muñoz M, Bernardin A, Fuentealba P. A new isomer of C₂₀ and a way to a new C₂₄₀. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2012;14(43):14810-4.
30. Wiederrecht G. *Handbook of nanofabrication*: Academic Press; 2010.
31. Reich S, Leitus G, Feldman Y. Observation of magnetism in Au thin films. *Applied physics letters*. 2006;88(22):222502.
32. Seo WS, Jo HH, Lee K, Kim B, Oh SJ, Park JT. Size-dependent magnetic properties of colloidal Mn₃O₄ and MnO nanoparticles. *Angewandte Chemie*. 2004;116(9):1135-7.
33. Woo K, Hong J, Choi S, Lee H-W, Ahn J-P, Kim CS, et al. Easy synthesis and magnetic properties of iron oxide nanoparticles. *Chemistry of Materials*. 2004;16(14):2814-8.
34. Yoon T-J, Lee W, Oh Y-S, Lee J-K. Magnetic nanoparticles as a catalyst vehicle for simple and easy recycling. *New Journal of Chemistry*. 2003;27(2):227-9.
35. Bazterra VcE, Caputo MaC, Ferraro MB, Fuentealba P. On the theoretical determination of the static dipole polarizability of intermediate size silicon clusters. *The Journal of chemical physics*. 2002;117(24):11158-65.
36. Pérez JF, Florez E, Hadad CZ, Fuentealba P, Restrepo A. Stochastic Search of the Quantum Conformational Space of Small Lithium and Bimetallic Lithium– Sodium Clusters. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2008;112(25):5749-55.
37. Dietz TG, Duncan MA, Powers DE, Smalley RE. Laser production of supersonic metal cluster beams. *The Journal of Chemical Physics*. 1981;74(11):6511-2.
38. Guo B, Wei S, Chen Z, Kerns K, Purnell J, Buzza S, et al. Generation of metal–carbon and metal–nitrogen clusters with a laser induced plasma technique. *The Journal of chemical physics*. 1992;97(7):5243-5.
39. Gaumet JJ, Wakisaka A, Shimizu Y, Tamori Y. Energetics for carbon clusters produced directly by laser vaporization of graphite: dependence on laser power and wavelength. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1993;89(11):1667-70.

40. Cotter RJ. Time-of-flight mass spectrometry: ACS Publications; 1993.
41. DeCarlo PF, Kimmel JR, Trimborn A, Northway MJ, Jayne JT, Aiken AC, et al. Field-deployable, high-resolution, time-of-flight aerosol mass spectrometer. *Analytical chemistry*. 2006;78(24):8281-9.
42. Vestal M, Juhasz P, Martin S. Delayed extraction matrix-assisted laser desorption time-of-flight mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 1995;9(11):1044-50.
43. Becke AD, Edgecombe KE. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. *The Journal of Chemical Physics*. 1990;92(9):5397-403.
44. Savin A. The electron localization function (ELF) and its relatives: interpretations and difficulties. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 2005;727(1-3):127-31.
45. Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*. 1964;136(3B):B864-B71.
46. Kohn W, Sham LJ. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*. 1965;140(4A):A1133.
47. Grotendorst J, Blügel S, Marx D. Computational Nanoscience: Do It Yourself. NIC, FZ Jülich. 2006.
48. Verlet L. Computer" experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Physical review*. 1967;159(1):98.
49. Verlet L. Computer" experiments" on classical fluids. ii. equilibrium correlation functions. *Physical Review*. 1968;165(1):201.
50. Hairer E, Lubich C, Wanner G. Geometric numerical integration: structure-preserving algorithms for ordinary differential equations: Springer Science & Business Media; 2006.
51. Gaussian09 RA. 1, MJ Frisch, GW Trucks, HB Schlegel, GE Scuseria, MA Robb, JR Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, GA Petersson et al., Gaussian. Inc, Wallingford CT. 2009.
52. Faza ON, Rodríguez RÁ, López CS. Performance of density functional theory on homogeneous gold catalysis. *Theoretical Chemistry Accounts*. 2011;128(4):647-61.
53. Akinaga Y, Ten-No S. Range-separation by the Yukawa potential in long-range corrected density functional theory with Gaussian-type basis functions. *Chemical Physics Letters*. 2008;462(4-6):348-51.
54. Jenkins OS, Hunt KL. Non-local dielectric functions on the nanoscale: electronic polarization and fluctuations. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 2003;633(2):145-55.
55. Marx D, Hutter J. Ab initio molecular dynamics: basic theory and advanced methods: Cambridge University Press; 2009.
56. LeSar R. Introduction to computational materials science: fundamentals to applications: Cambridge University Press; 2013.
57. Prigogine I, Rice SA, Baer M, Billing GD. *Advances in Chemical Physics, Volume 124: The Role of Degenerate States in Chemistry*: John Wiley & Sons; 2003.
58. Parandekar PV, Tully JC. Detailed balance in Ehrenfest mixed quantum-classical dynamics. *Journal of chemical theory and computation*. 2006;2(2):229-35.
59. Jasper AW, Zhu C, Nangia S, Truhlar DG. Introductory lecture: Nonadiabatic effects in chemical dynamics. *Faraday Discussions*. 2004;127:1-22.
60. Sholl D, Steckel JA. *Density functional theory: a practical introduction*: John Wiley & Sons; 2011.

61. Gillan MJ, Alfè D, Michaelides A. Perspective: How good is DFT for water? *The Journal of chemical physics*. 2016;144(13):130901.
62. Nogueira F, Castro A, Marques MA. A tutorial on density functional theory. *A Primer in Density Functional Theory*: Springer; 2003. p. 218-56.
63. Car R, Parrinello M. UNIFIED APPROACH FOR MOLECULAR-DYNAMICS AND DENSITY-FUNCTIONAL THEORY. *Physical Review Letters*. 1985;55(22):2471-4.
64. Koch W, Holthausen MC. *A chemist's guide to density functional theory*: John Wiley & Sons; 2015.
65. Bornemann FA, Schütte C. A mathematical investigation of the Car-Parrinello method. *Numerische Mathematik*. 1998;78(3):359-76.
66. De Heer WA. The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models. *Reviews of Modern Physics*. 1993;65(3):611.
67. Rousseau R, Marx D. Exploring the electronic structure of elemental lithium: from small molecules to nanoclusters, bulk metal, and surfaces. *Chemistry—A European Journal*. 2000;6(16):2982-93.
68. Assadollahzadeh B, Thierfelder C, Schwerdtfeger P. From clusters to the solid state: Global minimum structures for cesium clusters Cs_n ($n=2-20,\infty$) and their electronic properties. *Physical Review B*. 2008;78(24):245423.
69. Maroulis G, Xenides D. Enhanced linear and nonlinear polarizabilities for the Li_4 cluster. How satisfactory is the agreement between theory and experiment for the static dipole polarizability? *The Journal of Physical Chemistry A*. 1999;103(24):4590-3.
70. Bowlan J, Liang A, de Heer WA. How metallic are small sodium clusters? *Physical review letters*. 2011;106(4):043401.
71. Vásquez-Pérez JM, Martínez GUG, Köster AM, Calaminici P. The discovery of unexpected isomers in sodium heptamers by Born–Oppenheimer molecular dynamics. *The Journal of chemical physics*. 2009;131(12):124126.
72. Kümmel S, Akola J, Manninen M. Thermal expansion in small metal clusters and its impact on the electric polarizability. *Physical review letters*. 2000;84(17):3827.
73. Aguado A, Vega A, Balbás LC. Structural and zero-point vibrational effects on the electric dipole moments and static dipole polarizabilities of sodium clusters. *Physical Review B*. 2011;84(16):165450.
74. Herzberg G, Longuet-Higgins H. Intersection of potential energy surfaces in polyatomic molecules. *Discussions of the Faraday Society*. 1963;35:77-82.
75. Fuentealba P, Preuss H, Stoll H, Von Szentpály L. A proper account of core-polarization with pseudopotentials: single valence-electron alkali compounds. *Chemical Physics Letters*. 1982;89(5):418-22.
76. Johnston RL. *Atomic and molecular clusters*: CRC Press; 2002.
77. Last I, Levy Y, Jortner J. Beyond the Rayleigh instability limit for multicharged finite systems: From fission to Coulomb explosion. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2002;99(14):9107-12.
78. Pitzer M, Kunitski M, Johnson AS, Jahnke T, Sann H, Sturm F, et al. Direct determination of absolute molecular stereochemistry in gas phase by Coulomb explosion imaging. *Science*. 2013;341(6150):1096-100.
79. Jena P, Castleman A. Mass spectrometry and its role in advancing cluster science. *International Journal of Mass Spectrometry*. 2015;377:235-47.

80. Mamyrin B. Time-of-flight mass spectrometry (concepts, achievements, and prospects). *International Journal of Mass Spectrometry*. 2001;206(3):251-66.
81. McIndoe S. Spectroscopic and mass spectrometric methods for the characterisation of metal clusters. *Coordination Chemistry Reviews*. 2000;200:901-32.
82. Blaise P, Blundell S, Guet C, Zope RR. Charge-Induced Fragmentation of Sodium Clusters. *Physical review letters*. 2001;87(6):063401.
83. Näher U, Frank S, Malinowski N, Zimmermann U, Martin T. Fission of highly charged alkali metal clusters. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*. 1994;31(3):191-7.
84. Chandezon F, Guet C, Huber B, Jalabert D, Maurel M, Monnard E, et al. Critical sizes against Coulomb dissociation of highly charged sodium clusters obtained by ion impact. *Physical review letters*. 1995;74(19):3784.
85. Smirnov BM. *Cluster processes in gases and plasmas*: John Wiley & Sons; 2009.
86. Talukder S, Sen S, Neogi SG, Chaudhury P. A parallel tempering based study of Coulombic explosion and identification of dissociating fragments in charged noble gas clusters. *The Journal of chemical physics*. 2013;139(16):164312.
87. Bray J. REVIEW OF SOME SODIUM/WATER REACTION EXPERIMENTS. *Dounreay Experimental Reactor Establishment, Thurso, Scotland*; 1971.
88. Grubelnik A, Meyer VR, Bützer P, Schönenberger UW. Potassium Metal Is Explosive—Do Not Use It! *J Chem Educ*. 2008;85(5):634.
89. Mason PE, Uhlig F, Vaněk V, Buttersack T, Bauerecker S, Jungwirth P. Coulomb explosion during the early stages of the reaction of alkali metals with water. *Nature chemistry*. 2015;7(3):250-4.
90. Taflin DC, Ward TL, Davis EJ. Electrified droplet fission and the Rayleigh limit. *Langmuir*. 1989;5(2):376-84.
91. Carnevali S, Proust C, Soucille M. Unsteady aspects of sodium–water–air reaction. *Chemical Engineering Research and Design*. 2013;91(4):633-9.
92. Blumling DE, Sayres SG, Ross MW, Castleman A. Strong-field ionization of small niobium and tantalum clusters. *International Journal of Mass Spectrometry*. 2013;333:55-8.
93. Cheng R, Zhang C, Fu L-B, Liu J. Molecular dynamics simulations of anisotropic explosions of small hydrogen clusters in intense laser pulses. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. 2015;48(3):035601.
94. Manschwetus B, Rottke H, Steinmeyer G, Foucar L, Czasch A, Schmidt-Böcking H, et al. Mechanisms underlying strong-field double ionization of argon dimers. *Physical Review A*. 2010;82(1):013413.
95. Mazza T, Devetta M, Milani P, Motomura K, Liu X, Fukuzawa H, et al. Coulomb frustration of the multiphoton ionization of metallic clusters under intense EUV FEL evidenced by ion spectrometry. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. 2015;48(23):234001.
96. Nakashima N, Shimizu S, Yatsunami T, Sakabe S, Izawa Y. Large molecules in high-intensity laser fields. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2000;1(2):131-43.
97. Prince K, Allaria E, Callegari C, Cucini R, De Ninno G, Di Mitri S, et al. Coherent control with a short-wavelength free-electron laser. *Nature Photonics*. 2016;10(3):176-9.
98. Rajeev R, Trivikram TM, Rishad K, Narayanan V, Krishnamurthy M. Generation of energetic negative ions from clusters using intense laser fields. *New Journal of Physics*. 2013;15(4):043036.

99. Ross MW, Castleman A. Femtosecond ionization and Coulomb explosion of small transition metal carbide clusters. *Chemical Physics Letters*. 2012;547:13-20.
100. Akman N, Tas M, Özdoğan C, Boustani I. Ionization energies, Coulomb explosion, fragmentation, geometric, and electronic structures of multicharged boron clusters B_n ($n= 2-13$). *Physical Review B*. 2011;84(7):075463.
101. Heidenreich A, Jortner J. Kinetic energy distribution of multiply charged ions in Coulomb explosion of Xe clusters. *The Journal of chemical physics*. 2011;134(7):074315.
102. Amada M, Sato Y, Tsuge M, Hoshina K. Near-infrared femtosecond laser ionization of the acetic acid dimer. *Chemical Physics Letters*. 2015;624:24-8.
103. Hoshina K, Hagihara H, Tsuge M. Double Ionization and Coulomb Explosion of the Formic Acid Dimer by Intense Near-Infrared Femtosecond Laser Pulses. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2012;116(2):826-31.
104. Mitsubayashi N, Yatsunami T, Tanaka H, Furukawa S, Kozaki M, Okada K, et al. Anisotropic Coulomb explosion of acetylene and diacetylene derivatives. *International Journal of Mass Spectrometry*. 2016;403:43-52.
105. Rajeev R, Rishad K, Trivikram TM, Narayanan V, Brabec T, Krishnamurthy M. Decrypting the charge-resolved kinetic-energy spectrum in the Coulomb explosion of argon clusters. *Physical Review A*. 2012;85(2):023201.
106. Ross MW, Castleman A. Strong-field ionization and Coulomb explosion of small neodymium and europium oxide clusters. *Chemical Physics Letters*. 2013;565:22-7.
107. Shukla A. Dissociation of doubly charged clusters of lithium acetate: Asymmetric fission and breakdown of the liquid drop model. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2016;30(13):1576-80.
108. Xie X, Wu C, Yuan Y, Li X-Z, Wu C, Wang P, et al. Structural determination of argon trimer. *AIP Advances*. 2015;5(9):097213.
109. Yatsunami T, Nakashima N, Azuma J. Coulomb Explosion of Dichloroethene Geometric Isomers at 1 PW cm^{-2} . *The Journal of Physical Chemistry A*. 2013;117(7):1393-9.
110. Zaag AS, Yazidi O, Jaidane N-E, Ross MW, Castleman Jr A, Al Mogren MM, et al. Structure, Reactivity, and Fragmentation of Small Multi-Charged Methane Clusters. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2016;120(10):1669-76.
111. Zhang X, Wang F, Hong X, Su W, Gou B, Chen H. The electron-ion dynamics in ionization of lithium carbide molecule under femtosecond laser pulses. *Physics Letters A*. 2016;380(35):2750-6.
112. Tanaka H, Nakashima N, Yatsunami T. Anisotropic Coulomb Explosion of CO Ligands in Group 6 Metal Hexacarbonyls: Cr (CO) 6, Mo (CO) 6, W (CO) 6. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2016;120(35):6917-28.
113. Sayres SG, Ross MW, Castleman A. Influence of clustering and molecular orbital shapes on the ionization enhancement in ammonia. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011;13(26):12231-9.
114. Last I, Schek I, Jortner J. Energetics and dynamics of Coulomb explosion of highly charged clusters. *The Journal of chemical physics*. 1997;107(17):6685-92.
115. Tas M, Akman N, Özdoğan C, Boustani I. Fragmentation and Coulomb explosion of multicharged small boron clusters. *Physical Review B*. 2012;85(23):235445.
116. McQuarrie DA. *Statistical Mechanics: University Science Books*; 2000.
117. Noury S, Krokidis X, Fuster F, Silvi B. Computational tools for the electron localization function topological analysis. *Computers & chemistry*. 1999;23(6):597-604.

118. Weast RC, Weast R. Handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data. 1969.
119. Barnett R, Landman U, Rajagopal G. Patterns and barriers for fission of charged small metal clusters. *Physical review letters*. 1991;67(22):3058.
120. Savin A, Becke A, Flad J, Nesper R, Preuss H, Von Schnering H. A new look at electron localization. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1991;30(4):409-12.
121. Fuentealba P, Guerra D, Savin A. An Introduction to the Electron Localization Function, ELF. CRC Press. 2009.
122. Fuentealba P, C Santos J. Electron Localization Function as a Measure of Electron Delocalization and Aromaticity. *Current Organic Chemistry*. 2011;15(20):3619-26.
123. Fuentealba P, Savin A. Bonding analysis of hydrogenated lithium clusters using the electron localization function. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2001;105(51):11531-3.
124. Bréchnignac C, Cahuzac P, Carlier F, De Frutos M, Barnett R, Landman U. Dynamics and energy release in fission of small doubly charged clusters. *Physical review letters*. 1994;72(11):1636.
125. Huber S, Gatchell M, Zettergren H, Mauracher A. A precedent of van-der-Waals interactions outmatching Coulomb explosion. *Carbon*. 2016;109:843-50.
126. Calvo F. Role of charge localization on the Coulomb fragmentation of large metal clusters: A model study. *Physical Review A*. 2006;74(4):043202.
127. Grech M, Nuter R, Mikaberidze A, Di Cintio P, Gremillet L, Lefebvre E, et al. Coulomb explosion of uniformly charged spheroids. *Physical Review E*. 2011;84(5):056404.
128. Kittel C. Introduction to solid state physics. 2005. ISBN 047141526X. 2005.
129. de Visser SP, Alpert Y, Danovich D, Shaik S. "No-Pair Bonding" in High-Spin Lithium Clusters: $n+1\text{Li } n$ ($n=2-6$). *The Journal of Physical Chemistry A*. 2000;104(47):11223-31.
130. Danovich D, Shaik S. Bonding with parallel spins: high-spin clusters of monovalent metal atoms. *Accounts of chemical research*. 2013;47(2):417-26.
131. Danovich D, Shaik S. On the Nature of Bonding in Parallel Spins in Monovalent Metal Clusters. *Annual review of physical chemistry*. 2016;67:419-39.
132. de Visser SP, Kumar D, Danovich M, Nevo N, Danovich D, Sharma PK, et al. Ferromagnetic Bonding: High Spin Copper Clusters ($n+1\text{Cu } n$; $n=2-14$) Devoid of Electron Pairs but Possessing Strong Bonding. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2006;110(27):8510-8.
133. Gallup GA. A short history of valence bond theory. Gordon Gallup Publications. 2002:43.
134. Kutzelnigg W, Staemmler V, Gelus M. Potential curve of the lowest triplet state of Li_2 . *Chemical Physics Letters*. 1972;13(5):496-500.
135. Olson ML, Konowalow DD. Accurate potential energy curves for the $3\Sigma^+ u$ and $b^3\Sigma^+ g$ states of Li_2 . *Chemical Physics*. 1977;21(3):393-9.
136. Glukhovtsev MN, Schleyer PVR. Polyatomic Molecules without Electron-Pair Bonds: High-Spin Trigonal, Tetrahedral, and Octahedral Lithium Clusters. *Israel journal of chemistry*. 1993;33(4):455-66.
137. Danovich D, Shaik S. Bound triplet pairs in the highest spin states of coinage metal clusters. *Journal of chemical theory and computation*. 2010;6(5):1479-89.
138. Danovich D, Wu W, Shaik S. No-Pair Bonding in the High-Spin $3\Sigma^+$ State of Li_2 . A Valence Bond Study of Its Origins. *Journal of the American Chemical Society*. 1999;121(13):3165-74.

139. de Visser SP, Danovich D, Wu W, Shaik S. Ferromagnetic Bonding: Properties of High-Spin Lithium Clusters $n+1 \text{Li}_n$ ($n=2-12$) Devoid of Electron Pairs. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2002;106(19):4961-9.
140. de Visser SP, Danovich D, Shaik S. Ferromagnetic bonding in high-spin alkali-metal clusters. How does sodium compare to lithium? *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2003;5(1):158-64.
141. Higgins J, Callegari C, Reho J, Stienkemeier F. Photoinduced chemical dynamics of high-spin alkali trimers. *Science*. 1996;273(5275):629.
142. Alikhani M, Shaik S. A Topological Study of the Ferromagnetic "No-Pair Bonding" in Maximum-Spin Lithium clusters: $n+1 \text{Li}_n$ ($n=2-6$). *Theoretical Chemistry Accounts*. 2006;116(4-5):390-7.
143. Verstraelen T, Tecmer P, Heidar-Zadeh F, Boguslawsk K, Chan M, Zhao Y, et al. 2.0.0, 2005, <http://theochem.github.com/horton/>. 2005.
144. Yosida K. *THEORY OF MAGNETISM.*: Edition en anglais: Springer Science & Business Media; 1996.
145. Stuart R, Marshall W. Direct exchange in ferromagnets. *Physical Review*. 1960;120(2):353.
146. Chao K, Spalek J, Oleś A. Canonical perturbation expansion of the Hubbard model. *Physical Review B*. 1978;18(7):3453.
147. Noodleman L. Valence bond description of antiferromagnetic coupling in transition metal dimers. *The Journal of Chemical Physics*. 1981;74(10):5737-43.
148. Ruiz E, Cano J, Alvarez S, Alemany P. Broken symmetry approach to calculation of exchange coupling constants for homobinuclear and heterobinuclear transition metal complexes. *Journal of computational chemistry*. 1999;20(13):1391-400.
149. Mulliken RS. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I. *The Journal of Chemical Physics*. 1955;23(10):1833-40.
150. Reed AE, Weinstock RB, Weinhold F. Natural population analysis. *The Journal of Chemical Physics*. 1985;83(2):735-46.
151. Chirlian LE, Francl MM. Atomic charges derived from electrostatic potentials: A detailed study. *Journal of Computational Chemistry*. 1987;8(6):894-905.
152. Bader R, Nguyen-Dang T, Tal Y. A topological theory of molecular structure. *Reports on Progress in Physics*. 1981;44(8):893.
153. Hirshfeld FL. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theoretica chimica acta*. 1977;44(2):129-38.
154. Ayers PW. Information Theory, the Shape Function, and the Hirshfeld Atom. *Theoretical Chemistry Accounts*. 2006;115(5):370-8.
155. Parr RG, Ayers PW, Nalewajski RF. What is an atom in a molecule? *The Journal of Physical Chemistry A*. 2005;109(17):3957-9.