



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

**Estudio Teórico de la Reactividad
de Cúmulos Metálicos**

Tesis que presenta la

M. en Q. Ana María Martínez Vázquez

para la obtención del grado de

Doctora en Ciencias

Diciembre, 1995

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA**

UNIDAD IZTAPALAPA

Av. Michoacán y La Purísima, Col. Vicentina, 09340 México, D.F. Tel.: 724-4600 TELEFAX: (5) 612 0885

Para Alejandra y Carolina,
Antonio y María Luisa,
Marisa y Pepita.

Agradecimientos

Es difícil imaginarse un trabajo de investigación aislado donde el que lo hace no interactúa con nadie. Como muchos otros, este trabajo doctoral es el producto de la participación de diversas personas.

Quiero agradecerle a todos los miembros del jurado el tiempo dedicado en la lectura, el análisis y la discusión de este trabajo. Todas sus observaciones contribuyeron indudablemente a mejorar su calidad.

Expreso aquí mi más profundo agradecimiento a José Luis Gázquez, porque aún en las condiciones más complicadas fué capaz de transmitir esa increíble pasión por la ciencia. Siempre será un placer ver sus cuadernos ordenados, sus ecuaciones implacables y escuchar como explica para hacer que lo incomprendible sea claro y transparente.

Le agradezco a Dennis Salahub la oportunidad de trabajar en su grupo y aprender de él lo que no se encuentra en los libros.

Para agradecerle a Andreas Köster simplemente no me alcanzan las palabras. Desde las discusiones, que muchas veces acababan en tener que repetir un cálculo o en la necesidad de hacer uno nuevo, hasta los regaños y las felicitaciones, aprendí de él lo que no podré hacer en ningún otro lugar. Entre muchas otras cosas me enseñó lo que es el "german standard", y reconozco que mi imagen de los alemanes cambió totalmente después de conocerlo. Gracias Andreas.

Gran parte de este trabajo fue realizado en colaboración con Alberto Vela. Gracias Alberto por toda la ayuda brindada.

Por ser capaz de siempre resolver una duda y de cambiar el tiempo de su trabajo por explicarle a los demás lo que le preguntan, no importando el grado de dificultad ni lo que se tarde en dejarlo claro, gracias Andrés.

Juvencio Robles me mostró lo que es un cúmulo con tal gusto que desde que lo hizo no he dejado de estudiarlos para tratar de entenderlos. Mil gracias por esa Juve.

Les agradezco a Patrizia, Christine, Pierre-Nicholas y Dong-Sheng el compartir con ellos el placer de obtener nuevos resultados. La investigación no sería como es sin la emoción de las discusiones, que hacen posible la comunicación con gestos y con pocas palabras.

Porque sigo pensando que sin la amistad las cosas no tienen sentido, muchas gracias Rubi ... muchas gracias Jorge. Y gracias también

por hacernos toda la burocracia, que forzados por la distancia no podíamos realizar.

Gracias a todos los compañeros del área de Fisicoquímica Teórica por hacer de nuestra área lo que es.

Porque eres quien eres y por ser como eres, gracias Vicente. Podría decir mucho más, pero para evitar la crítica lo dejó sabiendo que sobran las palabras.

Miguel. Gracias. Todo lo demás por sabido simplemente no lo escribo.

Introducción

Introducción

El crecimiento de un cristal lleva implícitas una serie de características y propiedades que van cambiando conforme se van agregando átomos. Cuando los átomos se van uniendo, el sistema necesariamente pasa por un estado, que podemos llamar de *transición*, muy grande para ser considerado una molécula y muy pequeño para llamarlo sólido o pensar en un microcristal. A estas estructuras que se forman en el estado de *transición* se les llama cúmulos, y su estudio ha provocado un reto para teóricos y experimentales.

Los cúmulos representan una nueva clase de objetos de investigación que tienen características muy particulares, y que son importantes para entender la evolución del crecimiento de un cristal a nivel microscópico, lo que lleva consigo conocer las propiedades fisicoquímicas involucradas en el proceso de cambio que parte desde un átomo hasta llegar a formar un cristal, pasando por la creación de una molécula y por la configuración de un cúmulo. Cada uno de estos pasos se ha podido estudiar utilizando diferentes métodos. De esta forma, los átomos y las moléculas se analizan con éxito a través de la física molecular, y para los cristales y microcristales la física del estado sólido ha sido de gran utilidad. Por su posición en la evolución, el estudio de los cúmulos nos puede dar mucha información de cómo ocurre el proceso, y por lo mismo resulta ser muy complicado.

A través de las investigaciones realizadas alrededor de estos nuevos *compuestos*, se ha podido seguir la formación de cúmulos partiendo de pocos átomos. Por eso se sabe que cada vez que un átomo nuevo o una molécula se "condensa" en un cúmulo, éste se reconstruye. El cambio que se produce en su estructura es radical, cosa que no

ocurre en una superficie sólida, donde comparando la evolución que se puede producir se observa que es mínima y meramente superficial. Este rearrreglo completo de los átomos va provocando transformaciones en la estructura electrónica. Si se pudiera establecer la secuencia de geometrías que un cúmulo asume al crecer a partir de una molécula hasta llegar a ser un cristal, además de conocer el cambio en la distribución electrónica que esto necesariamente produce, se podría saber cómo se desarrolla la estructura electrónica de bandas del sólido. Indudablemente es interesante investigar cómo los niveles discretos de energía evolucionan hasta formar bandas, y en qué momento aparece un *gap* que diferencia los estados llenos de los estados vacíos. Esto conduce directamente a problemas como el magnetismo y la conductividad.

Los cúmulos también tienen diversas aplicaciones importantes. Por ejemplo, su formación y su estudio están directamente relacionadas con la cuestión de usar estructuras sólidas cada vez más pequeñas en aplicaciones tecnológicas, como lo indica claramente la miniaturización en electrónica. Asimismo, la química de los cúmulos ha abierto nuevas opciones en la preparación de materiales cerámicos y podría jugar un papel importante en la explicación de la debilidad mecánica, causada por el hidrógeno en recipientes de aluminio. Igualmente, su papel en la fotografía es crucial, ya que para formar la imagen latente se necesita que se formen agregados de plata de por lo menos cuatro átomos. Otra aplicación importante es en el área de catálisis. Los cúmulos forman estructuras que tienen una alta relación "superficie/número de átomos" y esto hace que puedan tener un comportamiento parecido al de los catalizadores. Además, parece ser que las superficies catalíticas están formadas por agregados atómicos, y que resultan relevantes los efectos geométricos de éstos para saber por qué y cómo actúan los sitios activos. A través del estudio de los cúmulos se puede entender y por lo tanto controlar el fenómeno de quimisorción y fisisorción, con lo cual se podrán optimizar algunos procesos que se realizan con catalizadores.

Se puede concluir que el campo de los cúmulos es enriquecedoramente multidisciplinario. Combina a la física del estado sólido con la física molecular, y a éstas con la ciencia de materiales, sólo por mencionar algunos ejemplos.

Desde que en el año de 1976 se llevó a cabo la primera reunión de investigadores para discutir el reciente problema de los cúmulos, el avance ha sido sorprendente en lo teórico y en lo experimental. Hoy en día se utilizan técnicas modernas para producir cúmulos puros y cada vez se logran síntesis más controladas. Experimentalmente se miden propiedades, como el potencial de ionización, y con base en éstas se clasifican entre metálicos y no metálicos. Las técnicas de síntesis se están perfeccionando y, por otro lado, también se han desarrollado o ajustado teorías que permiten entender porqué ocurren algunos de los fenómenos.

Dentro de los esquemas teóricos que se han utilizado se encuentra el de *tight-binding*¹, empleado para explicar la dependencia de las propiedades magnéticas de cúmulos pequeños con el tamaño y la estructura de los mismos; el de simulaciones usando dinámica molecular², con el que han podido aclarar propiedades dinámicas y estructurales; y el modelo del *jellium*^{3,4}, donde se trata a los cúmulos como si fueran átomos gigantes, con niveles de energía que muestran una estructura de capas similar a la que se encuentra para el núcleo. Con esto la física de los cúmulos se ve beneficiada por las analogías con la física nuclear. En general, dentro de este último esquema se trata la interacción de un electrón con el potencial promedio generado por los iones y los otros electrones, lo cual hace imposible considerar los efectos geométricos. Sin embargo, este modelo teórico ha podido explicar los llamados "números mágicos", que se refieren al número de átomos que están formando a los cúmulos más estables y que, por lo tanto, dominan el espectro de masas observado. Se cree que los "números mágicos" son una consecuencia directa de la estructura de capas del cúmulo.

Tratando de incluir los efectos geométricos en el estudio de los cúmulos metálicos, recientemente se han considerado simultáneamente los niveles electrónicos en un potencial promediado esféricamente y las geometrías optimizadas calculadas para iones inmersos en un fondo electrónico de simetría esférica, no homogéneo. Haciendo esto se han podido estudiar las oscilaciones de la energía total con el tamaño, partiendo de ambos efectos, electrónicos y geométricos, de una forma sencilla y que permite estudiar sistemas para los cuales los métodos *ab-initio* son muy difíciles de instrumentar.

Muchos problemas de los cúmulos, como son las propiedades electrónicas y cohesivas, el cálculo de potenciales de ionización, la relación de la densidad electrónica con la relajación atómica, los procesos de inmersión de átomos de hidrógeno en cúmulos de diferentes metales, y la reactividad frente a distintas moléculas, han sido estudiados a través de la teoría de funcionales de la densidad.

La teoría de funcionales de la densidad proporciona una ruta alternativa a la química cuántica convencional. Los avances en los últimos años han convertido a esta teoría en una herramienta que permite comprender las propiedades moleculares y describir el comportamiento de los átomos en las moléculas. Algunos conceptos empíricos que son muy útiles para explicar diversos aspectos de reactividad química, como la electronegatividad y la dureza, resultan ser cantidades fundamentales y bien definidas dentro de este contexto, además de que proveen de una descripción de los fenómenos químicos a través de una estructura formal similar a la de la termodinámica.

Las ideas básicas en la teoría de funcionales de la densidad están en los teoremas de Hohenberg y Kohn⁵, que establecen que la energía total de un átomo o molécula puede escribirse en términos de un funcional de la densidad electrónica y el potencial externo, y que la densidad y la energía exactas se pueden obtener por medio de un principio variacional. El multiplicador de Lagrange, necesario para que se cumpla la restricción de que la densidad debe integrar al número

total de electrones del sistema de interés, resulta ser el potencial químico del mismo sistema.

En el marco de la teoría de funcionales de la densidad se determina que la energía total del estado basal es un funcional de la densidad, pero la naturaleza exacta del funcional se desconoce. Tratando de encontrar un procedimiento por el cual se pudieran realizar cálculos autoconsistentes dentro de esta teoría, en 1965 Kohn y Sham⁶ inventaron una ingeniosa forma para evaluar indirectamente el funcional de la energía cinética, con lo cual la convirtieron en una herramienta práctica para realizar cálculos rigurosos. Ellos propusieron la introducción de orbitales en el funcional, de tal manera que la energía cinética podría ser calculada de manera simple y con una buena precisión, dejando una pequeña corrección residual que se calcularía por separado.

La teoría de funcionales de la densidad originalmente fue desarrollada para problemas del estado sólido, y sólo recientemente se le ha encontrado un gran potencial en el estudio de sistemas moleculares. Dos factores importantes que hacen a esta teoría interesante son, por un lado, el que se incluye la correlación dinámica, con lo cual en principio se pueden estudiar todo tipo de enlaces y, por el otro, el hecho de que el número de integrales que tienen que calcularse escala como N^3 (N es el número de funciones base) y no como en los métodos Hartree-Fock donde el coeficiente de escalamiento es igual a N^4 . Esto permite el estudio de sistemas de mayor dimensión y abre todo un mundo de posibilidades.

Volviendo a los parámetros de reactividad, y conociendo la definición más general de la electronegatividad, se puede distinguir fácilmente dentro de este esquema que el potencial químico del sistema es igual al negativo de la electronegatividad. Las ecuaciones fundamentales para la descripción de un evento químico pueden derivarse reconociendo que tanto la energía como el potencial químico son función del número de electrones y funcionales del potencial

externo. Mediante las derivadas de estas cantidades con respecto al número total de electrones y manteniendo el potencial externo constante, se obtiene la definición de la dureza global y de la función de Fukui.

A través de las ecuaciones que surgen de estas operaciones se encuentra que la electronegatividad y la dureza pueden utilizarse como criterios de reactividad global, en el sentido de que sus valores no dependen de una determinada ubicación dentro de la molécula, mientras que la densidad y la función de Fukui pueden utilizarse como criterios de reactividad local, ya que sus valores sí están sujetos a la posición.

El estudio de diversos cúmulos metálicos y su posible reactividad es, sin duda, novedoso e interesante. Poder hacerlo a través de la teoría de funcionales de la densidad es una parte de los objetivos de este trabajo. Uno de los parámetros de reactividad que puede utilizarse es la dureza y su comportamiento. En el capítulo 1 se presenta un análisis del principio de máxima dureza, aplicado a moléculas diatómicas homonucleares y a una reacción de sustitución de segundo orden, como una forma de validarlo para después examinarlo en sistemas formados por cúmulos metálicos.

Siguiendo con esta idea, para el estudio de los diferentes cúmulos metálicos se utilizó el formalismo de Kohn-Sham dentro de la teoría de funcionales de la densidad, incluyendo las correcciones no-locales a través de un desarrollo en gradientes, incorporadas en un esquema autoconsistente. Los detalles del método de cálculo se presentan ampliamente en el capítulo 2. El capítulo 3 contiene los resultados del estudio de cúmulos formados por átomos de aluminio (neutros y cargados), donde se predicen posibles canales de fragmentación utilizando los criterios de mínima energía y máxima dureza.

Sabiendo que la reactividad de los cúmulos cambia en función del tamaño de los mismos, es conveniente poder estudiar teóricamente los

cambios que ocurren conforme se va incrementando la dimensión de los sistemas. Con este objetivo, se utilizaron los cúmulos de aluminio para hacer un estudio comparativo de los resultados obtenidos realizando cálculos que involucran a todos los electrones, con los que se obtienen al utilizar pseudopotenciales de carozo (*core*). Con éstos últimos se pueden estudiar sistemas de mayor tamaño, por lo que es importante saber si se obtienen los mismos resultados que cuando se hace el estudio tomando en cuenta a todos los electrones. En el capítulo 3 también se describe este estudio comparativo y se presentan los problemas particulares que se encontraron en el cúmulo formado por cuatro átomos.

Además de ser importante la investigación de los cúmulos aislados, su interacción con átomos o moléculas pequeñas es necesaria para conocer su reactividad. Bajo este contexto, en el capítulo 4 se presenta el estudio de la reactividad de un átomo metálico (Mo) con diferentes moléculas pequeñas (H_2 , N_2 y O_2), comparando nuestros resultados con datos experimentales recientes.

En el capítulo 5 se expone el análisis de la interacción de un cúmulo metálico pequeño (Nb_3) frente a un átomo (O), y se presenta por primera vez una forma de conocer indudablemente la estructura de un cúmulo formado por metales de transición, utilizando información espectroscópica experimental actual.

Todos los capítulos presentan una sección de antecedentes, de discusión de resultados, de conclusiones y de referencias propias. Al final, en el Apéndice 1, se muestra una sección global de "Trabajo Futuro", que contiene la investigación que se está realizando en estos momentos y lo que se planea que puede hacerse posteriormente. En el Apéndice 2 se presenta una copia del trabajo publicado correspondiente a esta tesis.

A lo largo de este trabajo se presentan diversos aspectos del estudio de cúmulos metálicos, todos unificados a través de la teoría de funcionales de la densidad.

Referencias

- (1) Pastor, G. M.; Dorantes-Davila, J.; Bennemann, K. H. *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 7642.
- (2) Garzon, I. L.; Borja, M. A. *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 4749.
- (3) Ekardt, W. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 9993.
- (4) Hintermann, A.; Manninen, M. *Phys. Rev. B* **1983**, *27*, 7262.
- (5) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864.
- (6) Kohn, W.; Sham, L.J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.

La dureza como un parámetro de reactividad

Indice

Antecedentes	1
Cambios de Energía a Potencial Químico Constante	6
Resultados y Discusión	8
Referencias	25

Antecedentes

La idea de la dureza ha estado en el trabajo de los químicos por largo tiempo¹. Desde que se establece el principio de ácidos y bases duros y blandos, estos términos se han utilizado para tratar de clasificar a los elementos y a las moléculas, y así poder decir cómo y por qué van a reaccionar. Basándose en evidencias exclusivamente experimentales, la teoría de ácidos y bases duros y blandos establece que los ácidos duros reaccionarán preferentemente con las bases duras, y recíprocamente los que son blandos. Sin embargo, este principio ha sido fuertemente rebatido debido a que la dureza y la blandura al inicio eran cantidades que no podían ser medidas y a las cuales no se les podía asignar un valor numérico. Al no haber una definición establecida basada en la teoría existente, una definición operacional que conectara a la dureza y a la blandura con el experimento, estos términos parecían no engranar con las ciencias exactas.

El problema de la definición de la dureza fué resuelto dramáticamente por Parr y Pearson² en 1983. Dentro de la teoría de funcionales de la densidad, Parr y sus colaboradores³ habían establecido la importancia del potencial químico electrónico, definiéndolo formalmente como

$$\mu = (\partial E / \partial N)_{v(\mathbf{r})} = (\delta E / \delta \rho(\mathbf{r}))_{v(\mathbf{r})} \quad (1)$$

donde E es la energía electrónica, N es el número de electrones del sistema, $v(\mathbf{r})$ es el potencial debido a los núcleos y ρ es la densidad electrónica. Este potencial químico electrónico tiene prácticamente el mismo significado para la nube electrónica que el potencial químico

dentro de la termodinámica clásica para sistemas macroscópicos. Conociendo la definición más general de electronegatividad, χ ,

$$\chi = - (\partial E / \partial N)_{V(r)} \quad (2)$$

se ve claramente que

$$\mu = -\chi \quad (3)$$

Lo que Parr y sus colaboradores³ muestran es que, para cada sistema químico, donde un sistema químico puede ser un átomo, una molécula, un ión, un radical, o varias de estas unidades interaccionando, existe un potencial químico electrónico, y éste tiene que ser constante en cualquier punto del sistema. Esto conlleva necesariamente al principio de igualación de electronegatividades dada la ecuación [3]. Cuando dos sistemas químicos interactúan, para alcanzar esta igualdad ocurre una transferencia de carga.

Sabiendo esto, Parr y Pearson² en un trabajo conjunto establecen que la dureza puede definirse como*

$$\eta = (\partial \mu / \partial N)_{V(r)} = (\partial^2 E / \partial N^2)_{V(r)} \quad (4)$$

Analizándola con cuidado, la dureza se interpreta como la resistencia al cambio del potencial químico, μ , cuando se varía el número de electrones, N , del sistema. Definiéndola en función de la densidad

$$\eta = (\delta \mu / \delta \rho(\mathbf{r}))_{V(r)} \quad (5)$$

*En el trabajo original la ecuación de la dureza incluye arbitrariamente el valor de 1/2. Aquí lo hemos omitido.

se obtiene la dependencia funcional del potencial químico, μ , con la densidad de carga, ρ , lo cual es equivalente a medir la resistencia al cambio o a la deformación de la nube electrónica. Aunado a esto, y bajo la aproximación por diferencias finitas, la dureza y el potencial químico se aproximan como

$$\eta \approx (I-A) \quad (6)$$

$$\mu \approx -1/2(I+A) \quad (7)$$

donde I es el potencial de ionización y A es la afinidad electrónica. Considerando el Teorema de Koopmans que establece que

$$I \approx \epsilon_H \quad (8)$$

$$A \approx \epsilon_L \quad (9)$$

donde ϵ_H y ϵ_L corresponden al valor de la energía del último orbital ocupado (HOMO) y del último orbital desocupado (LUMO) respectivamente, se obtiene que la definición operacional de la dureza está directamente relacionada con la diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO, importante propiedad de cualquier molécula con la cual se determina la reactividad química debido a cambios en la densidad electrónica y se predice la estructura molecular⁴, ya que la geometría más favorable será la que maximice la diferencia entre el HOMO y el LUMO.

En trabajos posteriores, Parr y sus colaboradores^{5,6} definen que la dureza global de un átomo o de una molécula puede escribirse formalmente como

$$\eta = \iint d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \eta(\mathbf{r},\mathbf{r}') f(\mathbf{r})(\rho(\mathbf{r}')/N) \quad (10)$$

donde

$$\eta(\mathbf{r},\mathbf{r}') = (\delta^2 F[\rho]/\delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')) \quad (11)$$

es el kernel de la dureza, $F[\rho]$ es el funcional universal de Hohenberg y Kohn⁷, y $f(\mathbf{r})$ es la función de Fukui⁸, definida a su vez como

$$f(\mathbf{r}) = (\partial\rho(\mathbf{r})/\partial N)_{v(\mathbf{r})} \quad (12)$$

Aquí, $v(\mathbf{r})$ es el potencial externo generado por los núcleos. El inverso de la dureza global es la blandura global⁹ que puede escribirse formalmente como

$$s = \int d\mathbf{r} s(\mathbf{r}) = \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' s(\mathbf{r},\mathbf{r}') = 1/\eta \quad (13)$$

donde $s(\mathbf{r})$ es la blandura local y $s(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ es el kernel de la blandura. Estos parámetros que dependen de la posición (\mathbf{r}) y que se conocen como cantidades locales, son importantes cuando se quiere estudiar un sitio de reacción específico de las especies químicas.

A partir de que la dureza surge dentro de la teoría de funcionales de la densidad, y se definen los conceptos locales y globales de la blandura y de la dureza^{5,10}, así como los kernels⁶ y los valores relativos¹¹, se produce un rápido crecimiento en la literatura de estudios que consideran este moderno concepto¹³⁻¹⁵. Varios de los trabajos resultantes son de particular interés ya que proveen de tablas independientes de valores numéricos de estas cantidades¹⁶⁻¹⁸, así como el estudio de estos parámetros en cúmulos metálicos¹⁹.

Aunado a esto surgen dos grandes principios, el principio de máxima dureza^{20,21} y el principio de ácidos y bases duros y blandos^{1,22}. Enfocándonos en el principio de máxima dureza, inicialmente Pearson²⁰ establece que "*parece ser una regla de la naturaleza el que las moléculas se arreglan por sí mismas para ser lo más duras posibles*". Posteriormente, Parr y sus colaboradores^{4,23} encuentran evidencias teóricas de su validez bajo condiciones de temperatura y potencial químico constante, para después hallar una demostración formal combinando la teoría de funcionales de la densidad con la mecánica estadística²¹.

Algunas evidencias numéricas que apoyan este principio fueron reportadas más tarde por Pearson y Palke²⁴, quienes muestran que los grupos puntuales de las moléculas están determinados por la máxima

dureza, mientras que los ángulos de enlace de equilibrio son definidos por el teorema electrostático de Hellman-Feymann. Por otro lado, Datta²⁵ estudia numéricamente la variación de la dureza de una especie química a lo largo de una trayectoria de reacción, a lo que él llama el *perfil de la dureza*, y encuentra que ésta presenta un mínimo en el estado de transición, tanto en el proceso de inversión del amoníaco como en la reacción de transferencia intramolecular de protones en el malonaldehído. El principio de máxima dureza junto con el de ácidos y bases duros y blandos ha permitido el estudio de las reacciones de adición nucleofílica en anhídrido maléico, maleimida y en el catión piridonio, y las de sustitución electrofílica en el óxido de piridina²⁶. En el estudio de cúmulos metálicos, Harbola²⁷ reporta que la estabilidad relativa de los agregados metálicos formados por un número "mágico" de átomos está relacionada con la máxima dureza, y establece que la existencia de cúmulos especialmente estables puede entenderse como una manifestación de este principio.

El incremento de la dureza como una medida del movimiento de un sistema hacia configuraciones más estables puede ser ciertamente una herramienta muy útil para analizar la interacción entre diferentes especies químicas. En el contexto de la teoría de orbitales moleculares, la dureza global puede aproximarse considerando las ecuaciones [6, 8 y 9], por²⁸

$$\eta \approx \epsilon_L - \epsilon_H \quad (14)$$

Para el estudio de problemas particulares, la dureza puede usarse en lugar de la energía total como una medida de la estabilidad de los sistemas. En el caso de los métodos semiempíricos este procedimiento puede ser particularmente eficaz, ya que el cálculo de las energías de los orbitales frontera es en general más simple y exacto que el cálculo de las energías totales.

El objetivo de este capítulo es mostrar que, bajo condiciones de potencial químico constante, el término que queda en el cambio de energía

entre un estado basal y otro es aproximadamente proporcional a la diferencia de los valores de la dureza entre los dos estados.

Cambios de Energía a Potencial Químico Constante

Consideremos a la energía total de un átomo o de una molécula en función del potencial químico, del número de electrones, y de la densidad electrónica,³⁰

$$E[\rho] = \mu N + F[\rho] - \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})(\delta F[\rho]/\delta \rho(\mathbf{r})) \quad (15)$$

Esta expresión surge de la combinación de la fórmula funcional de la energía⁷

$$E[\rho] = F[\rho] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) \quad (16)$$

y de la ecuación de Euler-Lagrange correspondiente

$$\mu = \delta F[\rho]/\delta \rho(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) \quad (17)$$

La diferencia de energía entre un estado basal caracterizado por μ_i , $\rho_i(\mathbf{r})$, N_i , $v_i(\mathbf{r})$, y otro estado basal caracterizado por μ_f , $\rho_f(\mathbf{r})$, $N_f(\mathbf{r})$, $v_f(\mathbf{r})$, puede expresarse de acuerdo con la ecuación [15] como

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_f[\rho_f] - E_i[\rho_i] \\ &= N_f \mu_f - N_i \mu_i + F[\rho_f] - F[\rho_i] + \\ &\quad + \int d\mathbf{r} \rho_i(\mathbf{r})(\delta F[\rho]/\delta \rho(\mathbf{r}))|_{\rho_i(\mathbf{r})} - \\ &\quad - \int d\mathbf{r} \rho_f(\mathbf{r})(\delta F[\rho]/\delta \rho(\mathbf{r}))|_{\rho_f(\mathbf{r})} \end{aligned} \quad (18)$$

Haciendo un desarrollo en series de Taylor para $F[\rho_f]$ alrededor de $F[\rho_i]$, y para $\delta F/\delta \rho(\mathbf{r})|_{\rho_f(\mathbf{r})}$ alrededor de $\delta F/\delta \rho(\mathbf{r})|_{\rho_i(\mathbf{r})}$, uno encuentra que el cambio en la energía puede escribirse en la forma

$$\Delta E = N_f \mu_f - N_i \mu_i - (1/2) \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \eta_f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_f(\mathbf{r}) \rho_f(\mathbf{r}') + (1/2) \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \eta_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_i(\mathbf{r}) \rho_i(\mathbf{r}') \quad (19)$$

donde en la primera integral $\eta_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ ha sido reemplazada por $\eta_f(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ ya que son iguales una a la otra si sólo se conserva el término de orden cero de la expansión en series de Taylor. Los términos de mayor orden que involucran terceras o mayores derivadas funcionales de $F[\rho]$ han sido excluidos.

Con el objeto de poder relacionar las integrales de la ecuación [19] con la dureza global definida por la ecuación [10], uno puede introducir una expresión aproximada para la función de Fukui en términos de la densidad electrónica. Una posibilidad se deriva de la fórmula aproximada por diferencias finitas²⁹

$$f(\mathbf{r}) \approx (1/2) (\rho_{N+1}(\mathbf{r}) - \rho_{N-1}(\mathbf{r})) \quad (20)$$

donde $\rho_{N+1}(\mathbf{r})$ y $\rho_{N-1}(\mathbf{r})$ son las densidades electrónicas del anión y del catión del sistema de N electrones (ambas determinadas para la configuración electrónica del estado basal del sistema de N electrones). Estas expresiones son válidas cuando se desprecian los efectos de relajación asociados con la adición y remoción de carga. Si la densidad electrónica del anión y del catión se aproximan por la densidad renormalizada del sistema de N electrones, lo que significa que

$$\rho_{N+1}(\mathbf{r}) \approx [(N+1)/N] \rho_N(\mathbf{r}) \quad (21)$$

y

$$\rho_{N-1}(\mathbf{r}) \approx [(N-1)/N] \rho_N(\mathbf{r}) \quad (22)$$

entonces

$$f(\mathbf{r}) \approx \rho(\mathbf{r})/N \quad (23)$$

sustituyendo esta expresión en la ecuación [19] y usando la ecuación [10], uno encuentra que

$$\Delta E \approx N_f \mu_f - N_i \mu_i - (1/2) N_f^2 \eta_f + (1/2) N_i^2 \eta_i \quad (24)$$

A partir de esta ecuación, considerando que N_i es igual que N_f y que ambos son iguales a N , y suponiendo que el potencial químico electrónico, μ , inicial es igual al final, pero que el potencial externo final e inicial son diferentes de tal forma que $\rho_f(\mathbf{r})$ es diferente a $\rho_i(\mathbf{r})$, entonces la ecuación [24] se convierte en

$$\Delta E_\mu \approx -(1/2) N^2 \Delta \eta \quad (25)$$

Dado que η es mayor que cero, la ecuación [25] implica que ΔE será mayor que cero cuando $\Delta \eta$ sea menor que cero y viceversa. Con esto uno puede deducir que cuando un sistema adquiere mayor dureza ($\Delta \eta > 0$), bajo condiciones de potencial químico constante, su estabilidad se incrementa ($\Delta E_\mu < 0$), y que cuando un sistema se dirige a un estado con menor dureza ($\Delta \eta < 0$), su estabilidad decrece ($\Delta E_\mu > 0$). A partir de este análisis uno infiere que una mayor dureza implica una mayor estabilidad.

Es importante aclarar que la ecuación [23] se utiliza para relacionar las integrales de la ecuación [19] con la definición de la dureza global de la ecuación [10], y que no necesariamente se esperan resultados precisos a nivel local. Sin embargo, uno confía en que esta ecuación genere una descripción razonablemente precisa a nivel global, ya que las diferencias locales pueden cancelarse a través de la integración sobre todo el espacio.

Resultados y Discusión

Con el objeto de obtener una evidencia numérica de la proporcionalidad entre las diferencias de la energía y los cambios en la dureza bajo la condición del potencial químico constante, consideraremos el caso de moléculas diatómicas.

En general, dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, la diferencia entre dos configuraciones atómicas puede considerarse como un cambio de un estado basal a otro, ya que un conjunto de posiciones nucleares dado determina a $v(\mathbf{r})$, y a través de la solución de la ecuación [17] esto también define a la densidad electrónica, $\rho(\mathbf{r})$, y a la energía, E . Por lo tanto, en una molécula diatómica, la diferencia de energía entre dos distancias internucleares diferentes puede considerarse como la diferencia de energía entre dos estados basales del sistema. En este caso, el sistema se define de tal manera que incluye a ambos átomos, con lo cual el número de electrones se conserva (ΔN es igual a cero) aún cuando puede haber un proceso de transferencia de carga entre ellos. La idea es estudiar el comportamiento del potencial químico, μ , como función de la distancia internuclear, R , para establecer si hay un rango de valores de R para los cuales μ permanece constante. Dentro de este intervalo uno puede probar la proporcionalidad entre ΔE_μ y $\Delta \eta$.

Para llevar a cabo este estudio, realizamos cálculos SCF-LCAO-MO Hartree-Fock^{30,31} de varias moléculas diatómicas. En la teoría de Hartree-Fock el potencial químico y la dureza se pueden aproximar por diferencias finitas como

$$\mu(R) = -(I(R) + A(R))/2 \quad (26)$$

y

$$\eta(R) = I(R) - A(R) \quad (27)$$

donde I es el primer potencial de ionización y A es la afinidad electrónica. En estas ecuaciones se indica explícitamente la dependencia de estas cantidades con la distancia internuclear R .

Así, con el objeto de determinar el comportamiento del potencial químico y el comportamiento de la dureza como funciones de la distancia internuclear R a través de las ecuaciones [26] y [27], es necesario conocer la energía total del sistema estudiado ($E_N^T(R)$) y las energías totales del catión ($E_{N-1}^T(R)$) y del anión ($E_{N+1}^T(R)$) para cada valor de R considerado. Con estas energías se obtienen los valores de $I(R)$ y $A(R)$.

Siguiendo con este objetivo se hicieron los cálculos para H_2 , Li_2 , N_2 y C_2 . Graficando los cambios en el potencial químico y los cambios en la dureza calculados como

$$\Delta\mu(R) = \mu(R) - \mu(R_e) \quad (28)$$

$$\Delta\eta(R) = \eta(R) - \eta(R_e) \quad (29)$$

donde ambas ecuaciones están en función de la distancia internuclear R , y R_e es la distancia de enlace al equilibrio predicha por los mismos cálculos, los resultados que se obtienen son los siguientes:

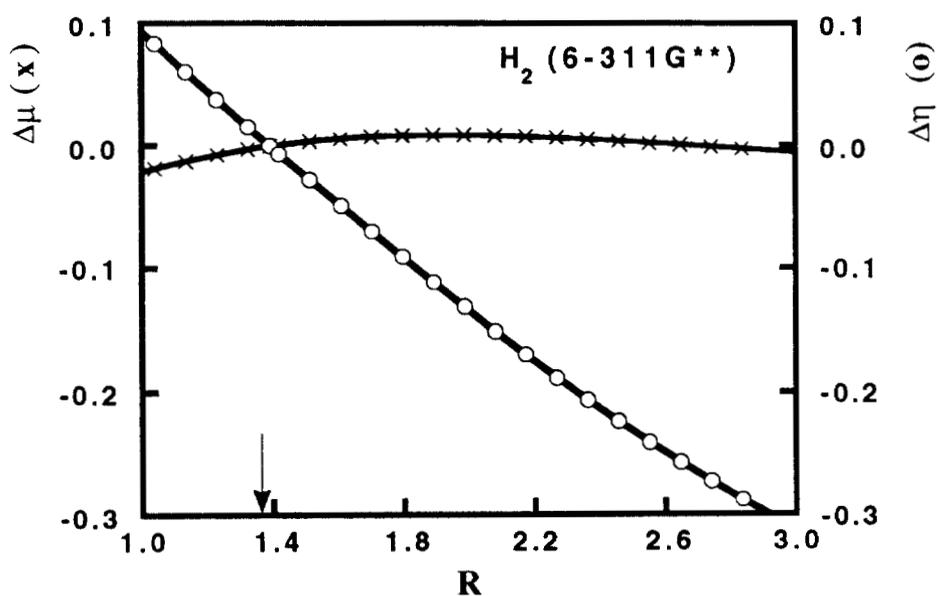


Figura 1. Gráfica de la diferencia del potencial químico y de la diferencia de la dureza, en función de la distancia internuclear, R , para la molécula de hidrógeno, H_2 . Todos los valores están reportados en unidades atómicas. Los cálculos se hicieron con el programa de la referencia 32, usando una base 6-311G**. La flecha en la gráfica indica la distancia de equilibrio, que se encontró en 1.3899 u.a.

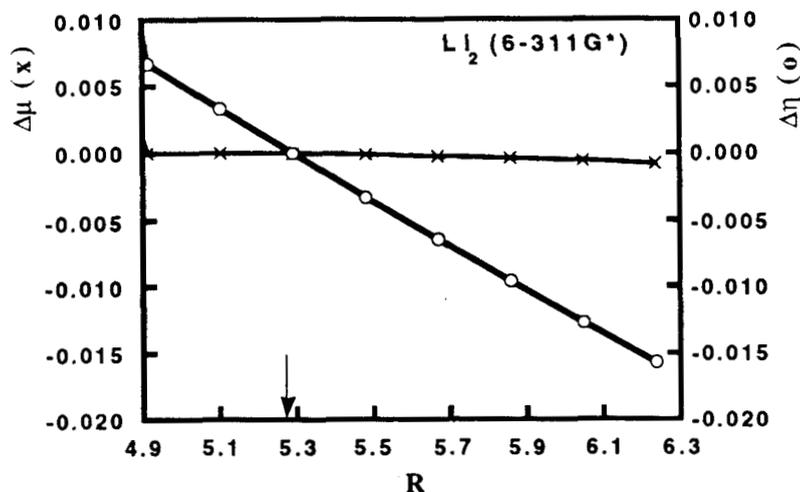


Figura 2. Gráfica de la diferencia del potencial químico, $\Delta\mu(R)=\mu(R)-\mu(R_e)$, y de la diferencia de la dureza, $\Delta\eta(R)=\eta(R)-\eta(R_e)$, en función de la distancia internuclear, R , para la molécula de litio, Li_2 . Todos los valores están reportados en unidades atómicas. Los cálculos se hicieron con el programa de la referencia 32, usando una base 6-311G*. La flecha en la gráfica indica la distancia de equilibrio, que se encontró en 5.2912 u.a.

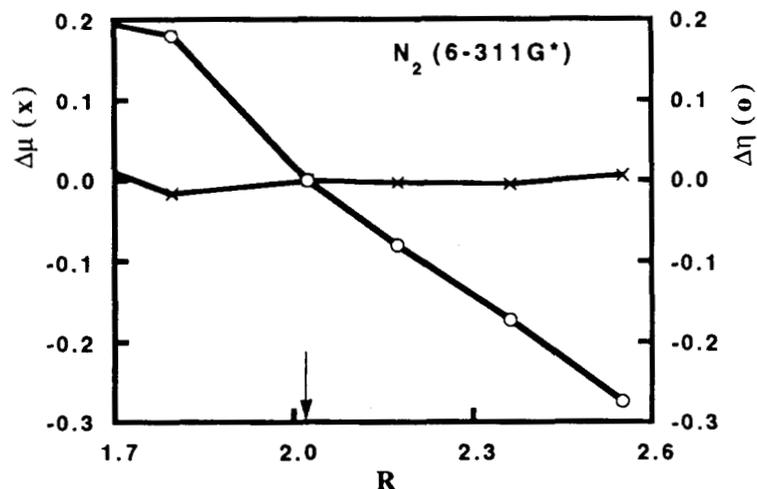


Figura 3. Gráfica de la diferencia del potencial químico y de la diferencia de la dureza, en función de la distancia internuclear, R , para la molécula de nitrógeno, N_2 . Todos los valores están reportados en unidades atómicas. Los cálculos se hicieron con el programa de la referencia 32, usando una base 6-311G*. La flecha en la gráfica indica la distancia de equilibrio, que se encontró en 2.0225 u.a.

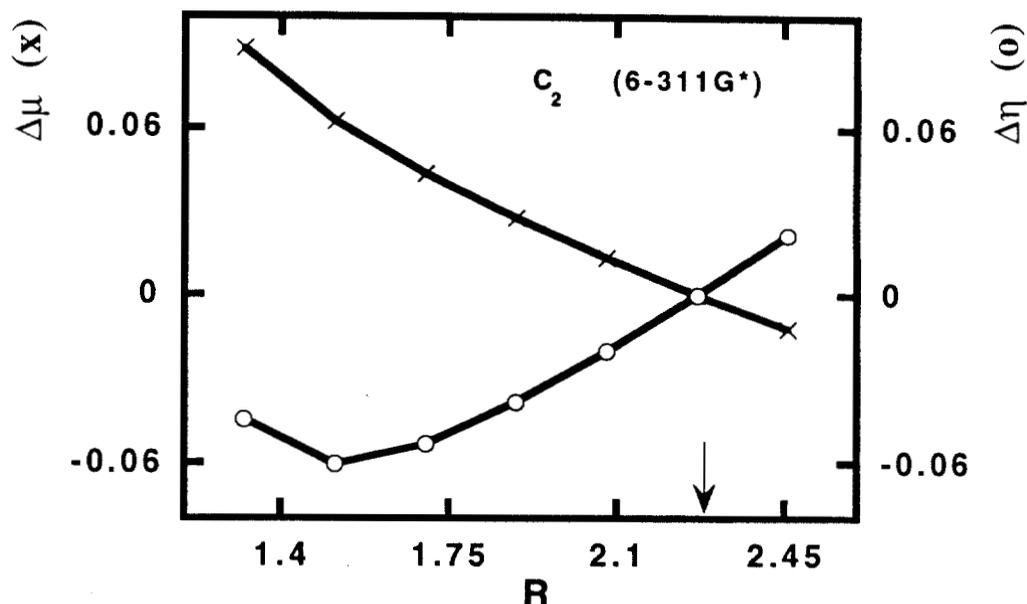


Figura 4. Gráfica de la diferencia del potencial químico, $\Delta\mu(R)=\mu(R)-\mu(R_e)$, y de la diferencia de la dureza, $\Delta\eta(R)=\eta(R)-\eta(R_e)$, en función de la distancia internuclear, R , para la molécula de carbono C_2 . Todos los valores están reportados en unidades atómicas. Los cálculos se hicieron con el programa de la referencia 32, usando una base 6-311G*. La flecha en la gráfica indica la distancia de equilibrio, que se encontró en 2.2684 u.a.

Para H_2 , Li_2 y N_2 , se observa que, en el intervalo de distancias considerado, es decir, cerca de la distancia internuclear de equilibrio, los cambios en la dureza son considerablemente más grandes que las variaciones en el potencial químico. En estos casos se puede decir que el potencial químico permanece prácticamente constante. Para el C_2 podemos encontrar que la situación es diferente, ya que el potencial químico y la dureza varían en igual proporción.

Considerando los sistemas en los que el potencial químico permanece prácticamente constante (H_2 , Li_2 y N_2), graficamos los cambios en la energía electrónica contra los cambios en la dureza, y

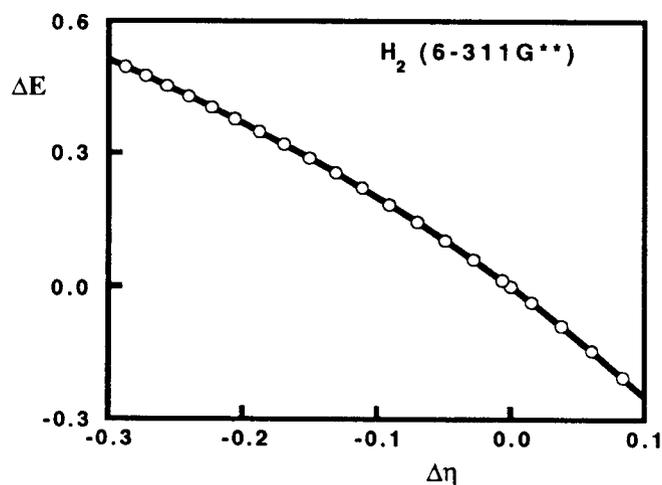


Figura 5. Gráfica de la diferencia de la energía electrónica, $\Delta E(R)=E(R)-E(R_e)$, en función de la diferencia de la dureza, $\Delta\eta(R)=\eta(R)-\eta(R_e)$, para la molécula de hidrógeno, H_2 . Todos los valores están reportados en unidades atómicas. Los cálculos se hicieron con el programa de la referencia 32, usando una base 6-311G**.

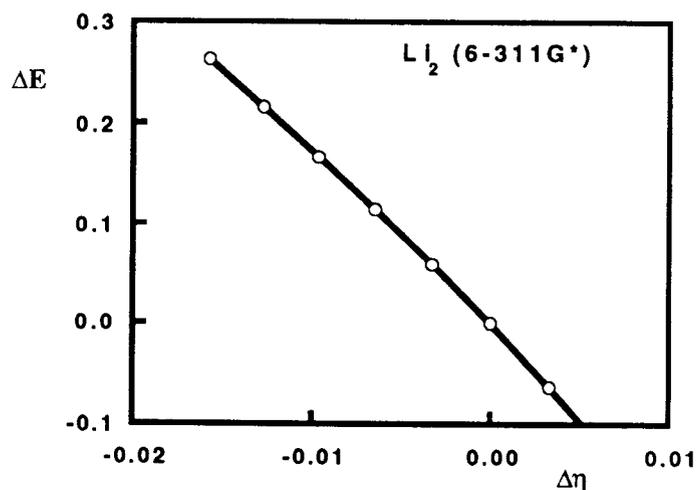


Figura 6. Gráfica de la diferencia de la energía electrónica, $\Delta E(R)=E(R)-E(R_e)$, en función de la diferencia de la dureza, $\Delta\eta(R)=\eta(R)-\eta(R_e)$, para la molécula de litio, Li_2 . Todos los valores están reportados en unidades atómicas. Los cálculos se hicieron con el programa de la referencia 32, usando una base 6-311G*.

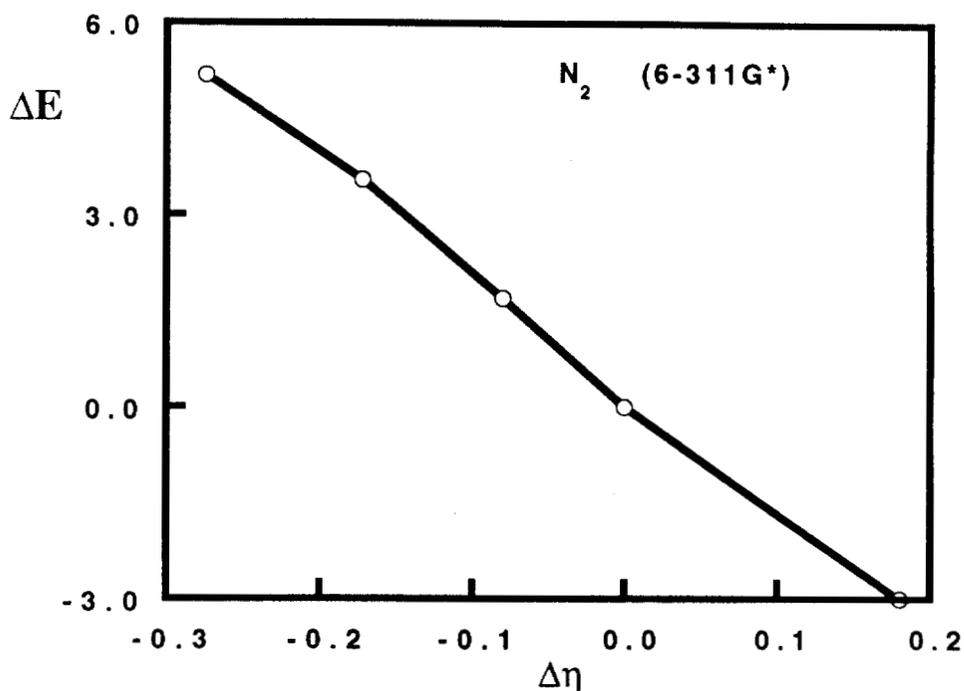


Figura 7. Gráfica de la diferencia de la energía electrónica, $\Delta E(R)=E(R)-E(R_e)$, en función de la diferencia de la dureza, $\Delta\eta(R)=\eta(R)-\eta(R_e)$, para la molécula de nitrógeno, N_2 . Todos los valores están reportados en unidades atómicas. Los cálculos se hicieron con el programa de la referencia 32, usando una base 6-311G*.

encontramos que, cuando se satisface esta condición, las diferencias en la energía electrónica son directamente proporcionales a los cambios en la dureza. Es importante notar que la ecuación [25] no incluye a la energía de repulsión nuclear, y por lo tanto, la energía electrónica, definida dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, es la cantidad correcta para la comparación con la dureza.

En el caso del C_2 , el potencial químico no permanece constante en el rango de distancias internucleares seleccionado. Al hacer la misma

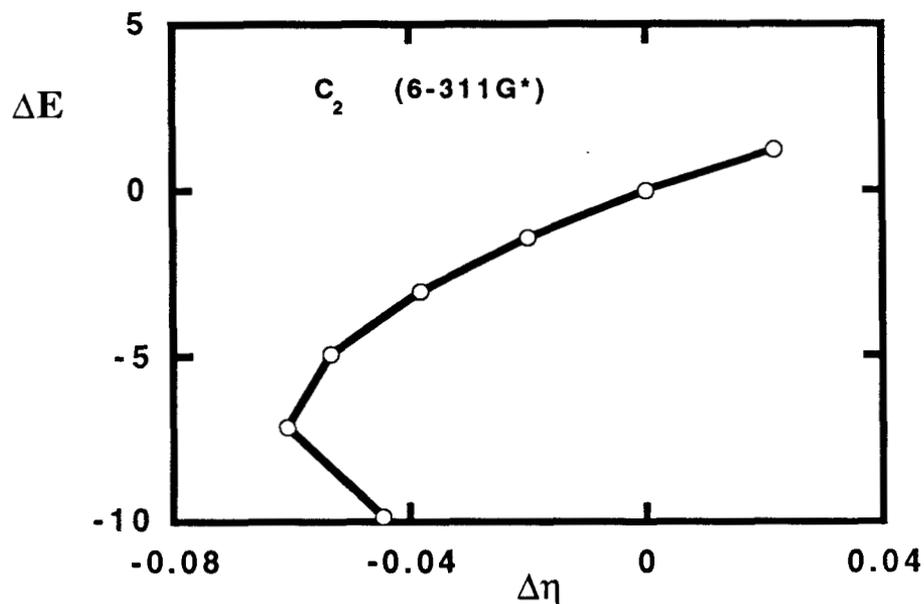


Figura 8. Gráfica de la diferencia de la energía electrónica, $\Delta E(R)=E(R)-E(R_e)$, en función de la diferencia de la dureza, $\Delta \eta(R)=\eta(R)-\eta(R_e)$, para la molécula de carbono, C_2 . Todos los valores están reportados en unidades atómicas. Los cálculos se hicieron con el programa de la referencia 32, usando una base 6-311G*.

gráfica se puede ver claramente que cuando esta condición no se cumple, los cambios en la energía electrónica no son directamente proporcionales a los cambios en la dureza.

Una consecuencia interesante de la proporcionalidad entre ΔE_μ y $\Delta \eta$ proviene del hecho de que se puede utilizar la ecuación [26] para evitar el cálculo de la afinidad electrónica, $A(R)$, a partir de la ecuación [27]. Con esto,

$$\eta(R) = 2(I(R) + \mu(R)) \quad (30)$$

y sustituyendo esto en la ecuación [25] uno encuentra que

$$\Delta E_{\mu}(R) \approx -N^2 \Delta I(R) \quad (31)$$

sabiendo que $\Delta\mu(R)$ es igual a cero. Usando el Teorema de Koopmans, la ecuación se convierte en

$$\Delta E_{\mu}(R) \approx N^2 \Delta \epsilon_H(R) \quad (32)$$

Haciendo las gráficas correspondientes para el H_2 , Li_2 y N_2 , obtenemos una evidencia numérica que apoya esta relación (Figuras 9, 10 y 11). Para el C_2 no se hizo esta gráfica, ya que no se cumple con la condición de invariabilidad del potencial químico.

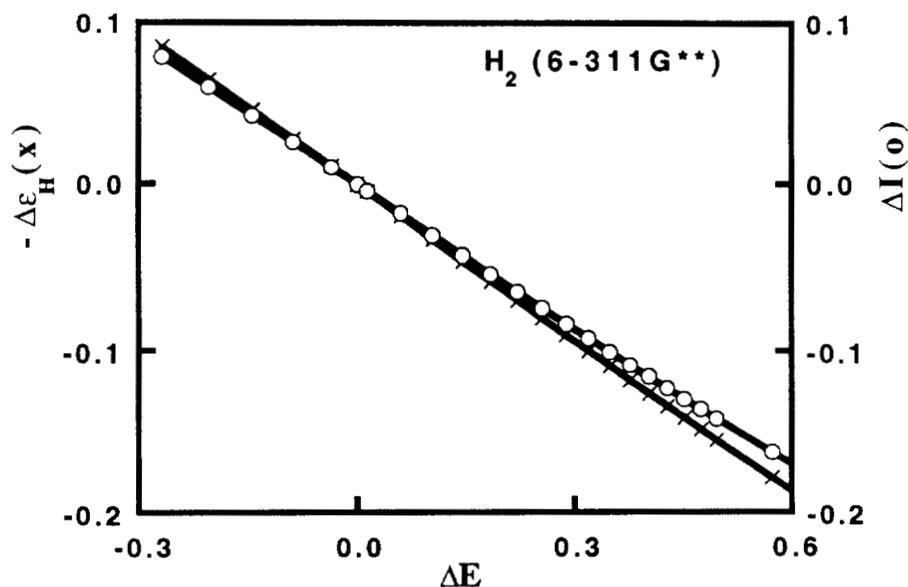


Figura 9. Gráfica de la diferencia del primer potencial de ionización y de la diferencia de las energías del HOMO en función de la diferencia de la energía electrónica para la molécula de hidrógeno, H_2 . Todos los valores están reportados en unidades atómicas. Los cálculos se hicieron con el programa de la referencia 32, usando una base 6-311G**.

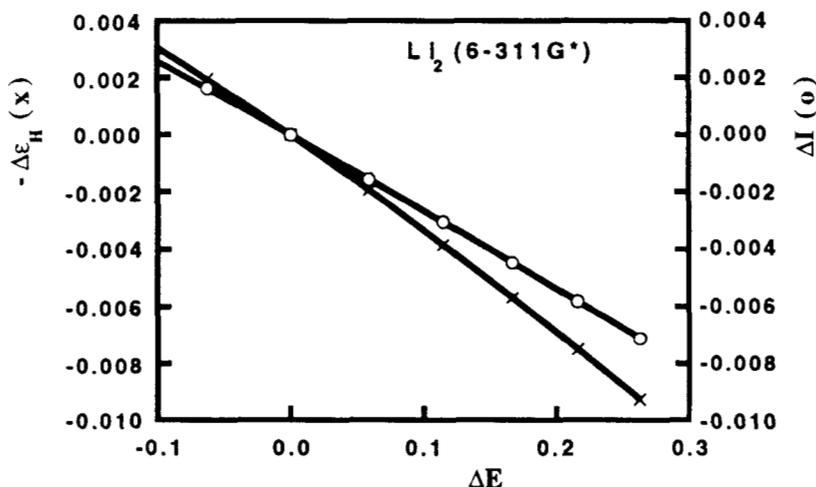


Figura 10. Gráfica de la diferencia del primer potencial de ionización, $\Delta I(R) = I(R) - I(R_e)$, y de la diferencia de las energías del HOMO, $\Delta \epsilon_H(R) = \epsilon_H(R) - \epsilon_H(R_e)$, en función de la diferencia de la energía electrónica, $\Delta E(R) = E(R) - E(R_e)$, para la molécula de litio, Li_2 . Todos los valores están reportados en unidades atómicas. Los cálculos se hicieron con el programa de la referencia 32, usando una base 6-311G*.

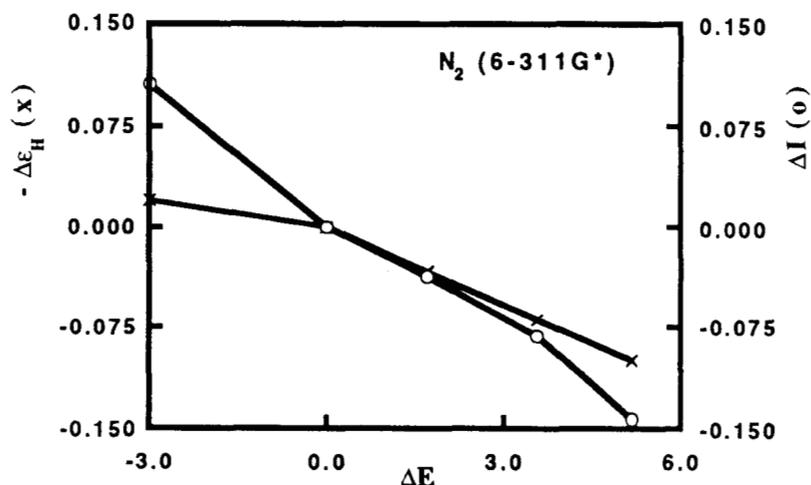


Figura 11. Gráfica de la diferencia del primer potencial de ionización y de la diferencia de las energías del HOMO, en función de la diferencia de la energía electrónica, para la molécula de nitrógeno, N_2 . Todos los valores están reportados en unidades atómicas. Los cálculos se hicieron con el programa de la referencia 32, usando una base 6-311G*.

Es importante mencionar aquí que, según la ecuación [25], al graficar ΔE_{μ} contra $\Delta\eta$ la pendiente de la recta tendría que ser igual a $(N^2/2)$. Las rectas que se obtienen con los resultados reportados para H_2 , Li_2 y N_2 no presentan este valor. Sabiendo esto, la ecuación [25] se podría reescribir como

$$\Delta E_{\mu} \approx - C\Delta\eta \quad (33)$$

donde C es una función del número total de electrones y, por lo tanto, es una constante para un valor fijo de N . Esta última ecuación implica que la diferencia entre las integrales de la ecuación [19] es verdaderamente proporcional a la diferencia de la dureza global (definida por la ecuación [10]), pero la constante de proporcionalidad tiene que ser determinada a partir de una relación entre $f(\mathbf{r})$ y $\rho(\mathbf{r})$ diferente a la que se estableció en la ecuación [23]. En otras palabras, se podría separar la contribución del carozo (*core*) de la contribución de la capa de valencia en la ecuación [19], con el objeto de introducir un número efectivo de electrones de valencia en la constante de proporcionalidad en lugar del número total de electrones³².

En general, los resultados presentados en este capítulo dan un apoyo cualitativo a la ecuación [25], y con esto se puede concluir que una mayor dureza implica una mayor estabilidad. Sin embargo, uno debe ser cuidadoso porque, si bien es cierto que cuando $\Delta\eta$ se incrementa ΔE decrece, también puede suceder que aumente la repulsión nuclear y que por esto resulte que el estado de mínima energía no corresponda necesariamente con el estado de máxima dureza.

No obstante, cuando se satisfacen las restricciones de Parr y Chattaraj²¹, el estado de mínima energía debe de corresponder al estado de máxima dureza. Con el objeto de analizar esta situación dentro del contexto de este capítulo, siguiendo el trabajo de Pearson y Palke²⁴, reescribimos la ecuación [24] como

$$\Delta E = N\Delta\mu - (1/2)N^2\Delta\eta \quad (34)$$

En particular estamos interesados en el comportamiento de la energía, E , del potencial químico, μ , y de la dureza, η , a lo largo de una trayectoria de reacción, en cuyo caso necesitamos evaluar los cambios de E , μ y η con respecto a los cambios en la coordenada de reacción Q . Con esto, tenemos que

$$\Delta E = (\partial E / \partial Q)_N \Delta Q \quad (35)$$

$$\Delta \mu = (\partial \mu / \partial Q)_N \Delta Q \quad (36)$$

$$\Delta \eta = (\partial \eta / \partial Q)_N \Delta Q \quad (37)$$

por lo cual

$$(\partial E / \partial Q)_N = N(\partial \mu / \partial Q)_N - (1/2)N^2(\partial \eta / \partial Q)_N \quad (38)$$

Analizando estas ecuaciones encontramos que, cuando el potencial químico (μ) permanezca constante, la derivada de la energía con respecto a Q será proporcional a la derivada de la dureza con respecto a Q . Si hay un punto en la trayectoria de reacción ($Q=Q_T$) en el que la "energía electrónica" sea un máximo (estado de transición) o un mínimo (lo que quiere decir que el estado de transición corresponde a un intermedio), entonces

$$(\partial E / \partial Q)_N = 0 \quad (39)$$

y de la ecuación [38] uno puede ver que también

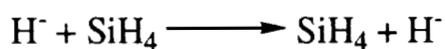
$$(\partial \eta / \partial Q)_N = 0 \quad (40)$$

para $Q=Q_T$. Debido al signo menos de la ecuación [38], la segunda derivada de E con respecto a Q tendrá signo opuesto a la correspondiente

derivada de η y, por lo tanto, la dureza presentará un valor mínimo cuando la energía electrónica sea un valor máximo, y viceversa. Si el valor promedio de $(\partial v(\mathbf{r})/\partial Q)_N$ es cero²⁴, la energía electrónica tendrá un valor extremo. Por lo tanto se cumplen las restricciones de Parr y Chattaraj que establecen que μ y $v(\mathbf{r})$ tienen que ser constantes para pequeños cambios, y que la dureza presenta un máximo o un mínimo donde la energía total también lo hace, ya que en este caso $(\partial v_{nn}/\partial Q)$ es cero cuando Q es igual a Q_T (v_{nn} es la energía de repulsión nuclear).

Por otro lado, si el potencial químico no permanece constante, pero tiene un máximo o un mínimo en el mismo punto que la energía electrónica, lo que significa que $(\partial E/\partial Q)_N = 0$ y $(\partial \mu/\partial Q)_N = 0$ cuando Q es igual a Q_T , uno encuentra de la ecuación [38] que la derivada de η con respecto a Q también será cero, con lo cual η también presentará un valor máximo o un valor mínimo.

Este análisis permite explicar los resultados reportados por Datta²⁵ para la inversión del amoníaco (donde μ tiene un máximo donde la energía también lo presenta), y para la transferencia protónica intramolecular en el malonaldehído (donde μ permanece prácticamente constante). En ambos ejemplos hay un máximo en la energía y un mínimo en la dureza para el estado de transición. Como un ejemplo adicional, se estudió la siguiente reacción de sustitución de segundo orden



En este caso se encuentra un intermediario estable, donde la energía es un mínimo y la dureza debería de ser un máximo.

Los cálculos para la trayectoria de reacción fueron realizados a nivel de SCF-LCAO-MO con el método de Hartree-Fock³⁰ usando bases 6-311G**. El mínimo de la superficie de energía potencial para cada valor de la coordenada de reacción Q fué determinado por la técnica de gradientes³¹. La coordenada de reacción está dada, en este caso, por la distancia entre H^- y Si, medida a lo largo de la línea que cruza perpendicularmente a través del centro del triángulo formado por los tres átomos de hidrógeno que permanecen enlazados al Si a lo largo de la

reacción. Haciendo las gráficas de la variación de la dureza (η) calculada conforme a la ecuación [14], del primer potencial de ionización (I), de la energía del HOMO (ϵ_H) y de la energía electrónica (E) a lo largo de la coordenada de reacción (Q), encontramos lo siguiente:

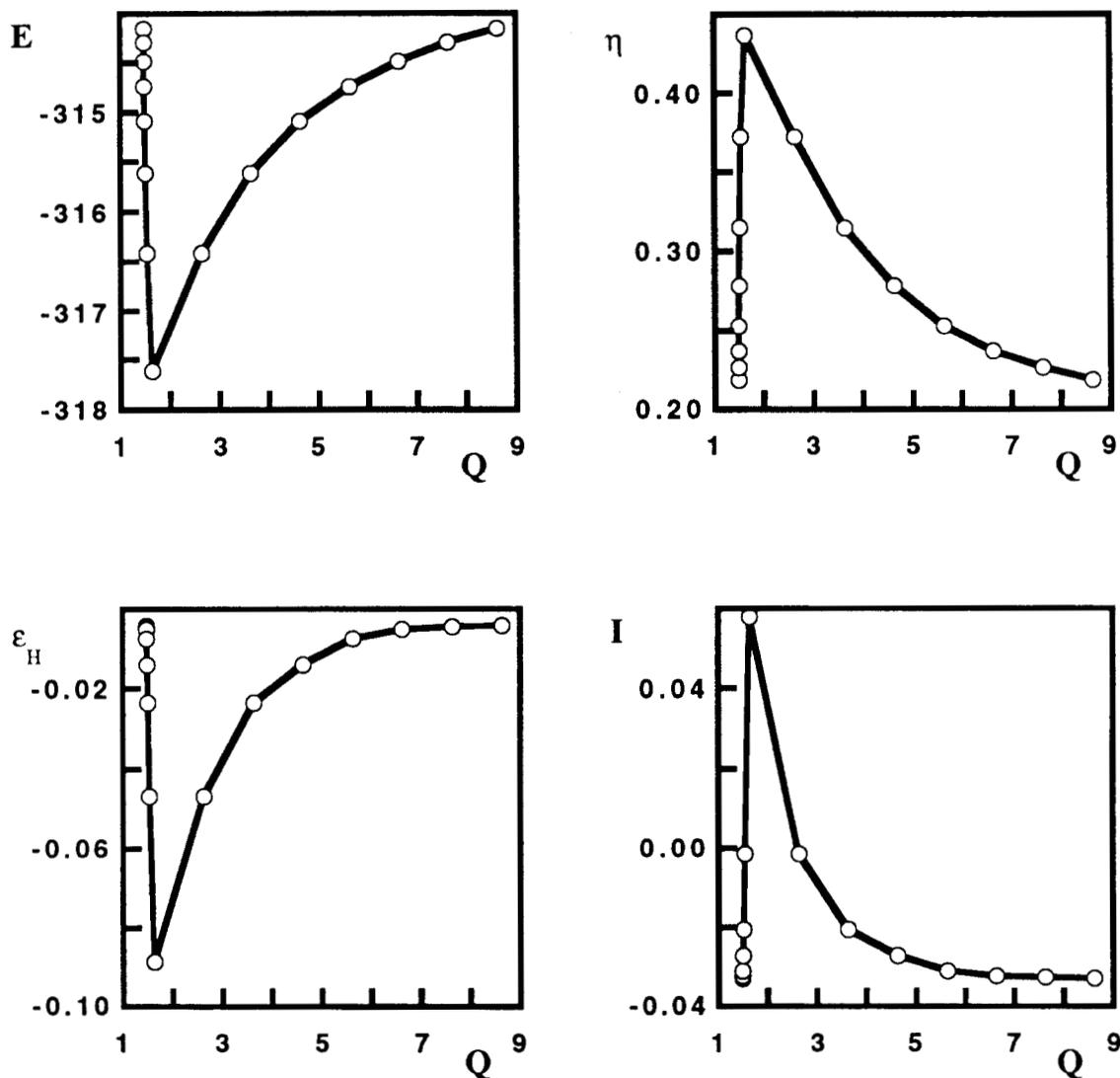


Figura 13. Variación de la energía electrónica (E), de la dureza (η) de las energías del HOMO (ϵ_H), y del primer potencial de ionización (I), en función de la coordenada de reacción (Q). Todos los valores están reportados en unidades atómicas, menos Q que está reportada en Å. En las cuatro curvas el mínimo o máximo se encuentra para un valor de Q igual a 1.6254 Å.

Es importante notar que, usando las fórmulas por diferencias finitas para μ y η , en términos de I y A , o de ϵ_H y ϵ_L , uno puede fácilmente verificar que si μ es constante o es un máximo o un mínimo, entonces I o ϵ_H tienen que tener también un valor extremo. En la Figura 13 se puede ver que, como se esperaba, en el estado de transición estable donde la energía total tiene un valor mínimo, la dureza y el primer potencial de ionización presentan un máximo, mientras que la energía electrónica y la energía del HOMO presentan un mínimo.

Podemos concluir que este trabajo es un soporte adicional al principio de máxima dureza, que también establece la importancia de las diferencias de la dureza global como una medida de la estabilidad relativa en un sistema químico. Sin embargo, es necesario mejorar la relación entre la función de Fukui y la densidad electrónica que se utilizó, con el objeto de obtener la constante de proporcionalidad correcta. Dentro de este contexto, cabe mencionar que en un trabajo posterior, Parr y Gázquez³² definieron al funcional de la dureza y mostraron que puede utilizarse una densidad de carozo ($\rho_c(\mathbf{r})$) para obtener una relación entre la función de Fukui y la densidad electrónica, de tal manera que

$$f(\mathbf{r}) = [\rho(\mathbf{r}) - \rho_c(\mathbf{r})] / N_v \quad (41)$$

donde N_v corresponde a uno o más electrones de la capa de valencia. Con esta ecuación se obtiene, claro está, una constante de proporcionalidad entre E y η diferente, que está en función del número de electrones de valencia efectivos y que mejora notablemente la aproximación. En estos momentos se sigue trabajando bajo este esquema.

En el estudio de cúmulos metálicos el principio de máxima dureza se ha utilizado para dar una explicación a la existencia de los "números mágicos". A lo largo de este trabajo se utilizará en diversos aspectos de la reactividad de los mismos.

Este capítulo fue publicado en 1993 en el *Journal of Physical Chemistry*³³ volumen 34, número 16, páginas 4059-4063. Los autores son José Luis Gázquez, Ana Martínez y Francisco Méndez. El trabajo se titula "Relationship between Energy and Hardness Differences".

Referencias

- (1) Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533.
- (2) Parr, R. G.; Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7512.
- (3) Parr, R. G.; Donnelly, R. A.; Levy, M.; Palke, W. E. *J. Chem. Phys.* **1978**, 68, 3801.
- (4) Zhou, Z.; Parr, R. G.; Garst, J. F. *Tetrahedron Lett.* **1988**, 4843.
- (5) Berkowitz, M.; Ghosh, S. K.; Parr, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6811.
- (6) Berkowitz, M.; Parr, R. G. *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 2554.
- (7) Parr, R. G.; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press: New York, 1989.
- (8) Parr, R. G.; Yang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4049.
- (9) Yang, W.; Parr, R. G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1985**, 82, 6723.
- (10) Gosh, S. K.; Berkowitz, M. *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 2976.
- (11) Zhou, Z.; Parr, R. G. *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 2554.
- (12) Zhou, Z.; Parr, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5720.
- (13) Yang, W.; Lee, C.; Ghosh, S. K. *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 5412.
- (14) Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7684.
- (15) Vela, A.; Gázquez, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1490.
- (16) Robles, J.; Bartolotti, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3723.
- (17) Komorowski, L. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 134, 536.
- (18) Orsky, A. R.; Whitehead, M. A. *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 1970.
- (19) Alonso, J. A.; Balbás, L. C. In *Structure and Bonding*; K. D. Sen, Ed.; Springer Verlag: Berlín, 1993; Vol. 80.
- (20) Pearson, R. G. *J. Chem. Ed.* **1987**, 64, 561.
- (21) Parr, R. G.; Chattaraj, P. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1854.
- (22) Chattaraj, P. K.; Lee, H.; Parr, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1855.
- (23) Zhou, Z.; Parr, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7371.
- (24) Pearson, R. G.; Palke, W. E. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 3283.

- (25) Datta, D. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2409.
- (26) Méndez, F. Tesis, UAM-Iztapalapa, 1993.
- (27) Harbola, M. K. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1992**, *89*, 1036.
- (28) Pearson, R. G. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. **1986**, *83*, 8440.
- (29) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *J. Mol. Struct. (TEOCHEM)* **1988**, *163*, 305.
- (30) Peterson, M.; Poirier, R. A. *MONSTERGAUSS*; 1988.
- (31) Pulay, P. In *Applications of Electronic Structure Theory*; H. F. S. III, Ed.; Plenum Press: New York, 1977; pp 153.
- (32) Parr, R. G.; Gázquez, J. L. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3939.
- (33) Gázquez, J. L.; Martínez, A.; Méndez, F. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4059.

Metodología

Indice

Fundamentos Teóricos	29
Funcionales Locales y Correcciones No-Locales	35
Cálculo del Intercambio y la Correlación	41
Análisis Vibracional	42
Referencias	43

Fundamentos Teóricos

La teoría de funcionales de la densidad (TFD) está basada en los teoremas propuestos por Hohenberg y Kohn¹, que establecen que las propiedades del estado basal de un sistema están definidas por su densidad de carga, ρ . Aún cuando es sabido que la energía total, E , del estado basal de un sistema es un funcional de ρ , la naturaleza exacta del funcional es desconocida. En 1965 Kohn y Sham² propusieron un procedimiento por el cual se pueden realizar cálculos autoconsistentes (SCF) dentro de esta teoría. Bajo este esquema, la energía total se puede escribir en la forma

$$E[\rho] = T_{KS}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + V_{en}[\rho] \quad (1)$$

donde $T_{KS}[\rho]$ es la energía cinética de un sistema de partículas no interactuantes que tienen la misma densidad que la del sistema interactuante, $J[\rho]$ es la energía de repulsión coulombica, $E_{xc}[\rho]$ incluye a la energía de intercambio y todas las contribuciones a la $E[\rho]$ debidas a la correlación del movimiento electrónico, y $V_{en}[\rho]$ corresponde a la interacción con el potencial externo.

En el método de Kohn y Sham, la densidad electrónica se expresa como

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2)$$

donde $\Psi_i(\mathbf{r})$ es un conjunto de n orbitales moleculares ortonormales que están ocupados. La energía cinética $T_{KS}[\rho]$ está dada por

$$T_{KS}[\rho] = \sum_i \left\langle \Psi_i(\mathbf{r}) \left| \frac{-\nabla^2}{2} \right| \Psi_i(\mathbf{r}) \right\rangle \quad (3)$$

El componente de la energía coulombica queda como

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left\langle \Psi_i(\mathbf{r}) \Psi_j(\mathbf{r}') \left| \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| \Psi_i(\mathbf{r}) \Psi_j(\mathbf{r}') \right\rangle = \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} \quad (4)$$

y la interacción electrón-núcleo se describe por

$$V_{\text{en}}[\rho] = \sum_i \left\langle \Psi_i(\mathbf{r}) \left| \sum_a \frac{-Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}|} \right| \Psi_i(\mathbf{r}) \right\rangle \quad (5)$$

La ecuación que utilizamos para la energía de intercambio y correlación, $E_{\text{xc}}[\rho]$, se describe detalladamente más adelante. Con estas ecuaciones se obtiene la energía electrónica. Para obtener la energía total habría que sumar la energía de repulsión nuclear.

La teoría de funcionales de la densidad tiene un gran potencial en el estudio de problemas químicos debido a dos razones fundamentales. Una es que incluye a la energía de correlación, y la otra es que el número de integrales que se tienen que calcular escala como N^3 , como se verá más adelante, donde N es el número de funciones base, y no como en los métodos Hartree-Fock cuyo factor de escalamiento es igual a N^4 .

En el cálculo de la estructura electrónica de los sistemas que se estudiaron en este trabajo se utilizaron dos programas: el DGauss^{3,4} y el deMon⁵. En ambos se utiliza la combinación lineal de orbitales tipo gaussianas (*linear combination of gaussian-type orbitals* (LCGTO)), en el marco de la teoría de funcionales de la densidad^{1,2}. El formalismo general fue introducido por Sambe y Felton⁶ y mejorado por Dunlap, Connolly y Sabin⁷; y por Andzelm, Radzio y Salahub⁸, quienes además desarrollaron, para el caso del deMon, unos pseudopotenciales de carozo (*model core potentials* (MCP)), con lo cual se puede hacer el cálculo explícito sólo de los electrones de la capa de valencia. En 1989, Fournier, Andzelm y Salahub⁹ desarrollaron expresiones analíticas para el gradiente de la energía.

Dentro del esquema LCGTO, los orbitales electrónicos $\{\Psi_i^\sigma\}$ (donde σ indica el spin α ó β) están dados por una expansión LCGTO,

$$\Psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} C_{\mu i}^\sigma \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \quad (6)$$

donde $\{\chi_{\mu}(\mathbf{r})\}$ es el conjunto de las funciones de base que corresponden a gaussianas contraídas centradas en los átomos y $\{C_{\mu i}^\sigma\}$ es el conjunto de coeficientes correspondientes al orbital Ψ_i^σ . Las bases gaussianas que se utilizan en la TFD son similares a aquéllas desarrolladas para los métodos *ab-initio* tradicionales, como las de Huzinaga *et al*¹⁰. Sin embargo, el conjunto de bases orbitales se obtuvo reoptimizando las bases LCGTO-Hartree-Fock para cálculos en el marco de la TFD.

Como propusieron Sambe y Felton⁶, y Dunlap *et al*⁷, la densidad de carga, $\rho(\mathbf{r})$, y el potencial de intercambio y correlación, $v_{xc}^\sigma(\mathbf{r})$, se ajustan con un desarrollo LCGTO en una base auxiliar,

$$\rho'(\mathbf{r}) = \sum_i a_i f_i(\mathbf{r}) \quad (7)$$

$$v_{xc}'^\sigma(\mathbf{r}) = \sum_i b_i^\sigma g_i(\mathbf{r}) \quad (8)$$

donde las primas sobre $\rho(\mathbf{r})$ y $v_{xc}^\sigma(\mathbf{r})$ indican que estas cantidades son el resultado del ajuste. Las bases auxiliares para $\rho(\mathbf{r})$ y $v_{xc}^\sigma(\mathbf{r})$ se denotan por $\{f_i(\mathbf{r})\}$ y $\{g_i(\mathbf{r})\}$ respectivamente, mientras que $\{a_i^\sigma\}$ y $\{b_i^\sigma\}$ son los coeficientes de dichos ajustes. La densidad electrónica, $\rho(\mathbf{r})$, está dada por

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r}) = \sum_i n_i^\alpha \left| \Psi_i^\alpha(\mathbf{r}) \right|^2 + \sum_i n_i^\beta \left| \Psi_i^\beta(\mathbf{r}) \right|^2 \\ &= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^\alpha \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \chi_{\nu}(\mathbf{r}) + \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^\beta \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \chi_{\nu}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^\sigma \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \chi_{\nu}(\mathbf{r}) \quad (9) \end{aligned}$$

donde $P_{\mu\nu}^{\sigma}$ es un elemento de la matriz de densidad definido como

$$P_{\mu\nu}^{\sigma} = \sum_i n_i^{\sigma} C_{\mu i}^{\sigma} C_{\nu i}^{\sigma} \quad (\sigma = \alpha, \beta) \quad (10)$$

y n_i^{σ} es el número de ocupación del orbital $\Psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})$.

En el formalismo LCGTO dentro de la TFD, se tienen que calcular las siguientes integrales bielectrónicas*

$$\left[\chi_{\mu} \chi_{\nu} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| f_i \right] \quad (11)$$

y

$$\langle \chi_{\mu} | g_i | \chi_{\nu} \rangle \quad (12)$$

La evaluación de estas integrales es un proceso que escala como N^3 .

Los coeficientes para el ajuste de $\rho(\mathbf{r})$, $\{a_i^{\sigma}\}$, se obtienen minimizando el error en la energía de repulsión coulombica⁷

$$\left[\rho - \rho' \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \rho - \rho' \right] \quad (13)$$

sujeto a la restricción

$$\int \rho'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_e \quad (14)$$

que asegura que la integración de $\rho'(\mathbf{r})$ sobre todo el espacio está normalizada al número total de electrones, N_e . Con esto se genera la ecuación mediante la cual se obtienen los coeficientes $\{a_i^{\sigma}\}$,

*Las integrales denotadas por corchetes están definidas de siguiente forma:

$$\left[\Phi_1 | \hat{O}(1,2) | \Phi_2 \right] = \int \Phi_1(\mathbf{r}_1) \hat{O}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Phi_2(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$\mathbf{a} = \mathbf{S}^{-1}(\mathbf{t} + \lambda \mathbf{n}) \quad (15)$$

donde la matriz \mathbf{S} y el vector \mathbf{t} contienen los elementos dados por:

$$S_{ij} = \left[f_i \left| \frac{1}{r_{12}} \right| f_j \right] \quad (16)$$

$$t_i = \left[f_i \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \rho \right] \quad (17)$$

y el vector \mathbf{n} está formado por las integrales de f_i ,

$$n_i = \int f_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad n_i = \int f_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (18)$$

El multiplicador de Lagrange (λ) correspondiente a la restricción dada por la ecuación 14 queda como

$$\lambda = \frac{N_e - \mathbf{n}^T \mathbf{S}^{-1} \mathbf{t}}{\mathbf{n}^T \mathbf{S}^{-1} \mathbf{n}} \quad (19)$$

El ajuste de la densidad es analítico, pero el ajuste del potencial de intercambio y correlación no lo es. Los coeficientes para $v_{xc}^\sigma(\mathbf{r})$, $\{b_i^\sigma\}$, se obtienen por el método de mínimos cuadrados, minimizando la expresión siguiente:

$$\sum_I \left(v_{xc}^{\prime\sigma}(\mathbf{r}_I) - v_{xc}^\sigma(\mathbf{r}_I) \right)^2 W_I \quad (20)$$

Aquí, la suma es sobre el conjunto de puntos en los cuales está sintetizada la densidad, y donde se calculan los potenciales de intercambio y correlación, $v_{xc}^\sigma(\mathbf{r}_I)$. El peso atribuido a cada punto de la malla, W_I , es proporcional al volumen del espacio asociado con el punto. No hay

ninguna restricción en el ajuste de $v_{xc}^\sigma(\mathbf{r})$ y por lo tanto los coeficientes $\{b_i^\sigma\}$ se obtienen con la ecuación

$$\mathbf{b}^\sigma = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{t}^\sigma \quad (21)$$

donde

$$S_{ij} = \sum_I g_i(\mathbf{r}_I) g_j(\mathbf{r}_I) W_I \quad (22)$$

y

$$t_i^\sigma = \sum_I v_{xc}^\sigma(\mathbf{r}_I) g_i(\mathbf{r}_I) W_I \quad (23)$$

El conjunto de bases auxiliares puede optimizarse para reproducir numéricamente los cálculos TFD de diversos átomos. Sin embargo, en la práctica, las bases auxiliares se obtuvieron utilizando un algoritmo originalmente propuesto por Dunlap *et al*⁷. Ya que las funciones auxiliares s, p y d más difusas se emplean para ajustar la misma región de valencia del átomo, se puede construir un conjunto de funciones tipo s, p y d que tengan el mismo exponente. Esta restricción no afecta la calidad de los resultados y si reduce el tiempo de cálculo considerablemente¹².

La densidad electrónica es una función del conjunto de coeficientes $\{C_{\mu i}^\sigma\}$, ecuaciones 9 y 10. Estos coeficientes se obtienen de las ecuaciones de Kohn-Sham, que son análogas a las ecuaciones de Roothaan en los métodos Hartree-Fock tradicionales,

$$\sum_v F_{\mu\nu}^\sigma C_{\nu i}^\sigma = \epsilon_i^\sigma \sum_v S_{\mu\nu} C_{\nu i}^\sigma \quad (24)$$

donde $S_{\mu\nu}$ es un elemento de la matriz de traslape

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle \quad (25)$$

$F_{\mu\nu}^{\sigma}$ es un elemento de la matriz de "Fock" de espín σ ,

$$F_{\mu\nu}^{\sigma} = h_{\mu\nu} + \left[\chi_{\mu} \chi_{\nu} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \rho' \right] + \left\langle \chi_{\mu} \left| v_{xc}^{\sigma} \right| \chi_{\nu} \right\rangle \quad (26)$$

y $\{\epsilon_i^{\sigma}\}$ son las energías orbitales. Es importante notar que el significado que tiene $\{\epsilon_i^{\sigma}\}$ es diferente al que tiene en los métodos *ab-initio* convencionales. En lugar del Teorema de Koopmans, aquí se tiene que

$$\epsilon_i^{\sigma} = \frac{\partial E}{\partial n_i^{\sigma}} \quad (27)$$

Finalmente el conjunto de ecuaciones de Kohn y Sham se obtiene minimizando la expresión para la energía total con respecto a $C_{\mu i}^{\sigma}$, sujeta a las restricciones de ortonormalización

$$\sum_{\mu\nu} C_{\mu i}^{\sigma} S_{\mu\nu} C_{\nu j}^{\sigma} = \delta_{ij} \quad (28)$$

Funcionales Locales y Correcciones No-Locales

La energía de intercambio y correlación para los fines de este trabajo está dada por

$$E_{xc} = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho^{\alpha}(\mathbf{r}), \rho^{\beta}(\mathbf{r}), \nabla \rho^{\alpha}(\mathbf{r}), \nabla \rho^{\beta}(\mathbf{r})) \quad (29)$$

Este funcional puede depender sólo de la densidad electrónica para cada espín, obteniendo la aproximación funcional local (*local spin density* (LSD)); o puede también estar en función de la norma de los gradientes de la densidad electrónica para cada espín, dando la aproximación funcional no-local (*non-local spin density* (NLSD)).

Los dos programas que se utilizaron en este trabajo emplean la aproximación LSD para el intercambio y la correlación propuesta por Vosko, Wilk y Nusair (VWN)¹³. En general, parece que este potencial representa una de las mejores formas funcionales para potenciales LSD. Para el cálculo NLSD se utilizó el funcional de correlación de Perdew¹⁴, y los funcionales de intercambio de Perdew y Wang¹⁵, y de Becke¹⁶.

El funcional local del intercambio y la correlación de VWN se obtuvo a partir de cálculos Monte Carlo de Ceperley y Alder¹⁷, para una serie de gases de electrones homogéneos con diferentes densidades. Para este sistema, la energía de intercambio está dada por

$$E_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \rho^{\sigma}(\mathbf{r})^{4/3} \quad (30)$$

Lo que VWN hicieron fue ajustar los cálculos Monte Carlo a una función analítica, utilizando la aproximación de Padé para obtener la densidad de la energía de correlación, ϵ_c . La razón por la cual escogieron esta función es porque con ella la derivada funcional se puede calcular fácilmente. Los potenciales de intercambio y correlación se obtienen a partir de

$$v_{xc}^{\sigma} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho^{\sigma}} = \frac{\delta \int d\mathbf{r} [\rho^{\alpha} + \rho^{\beta}] \epsilon_{xc}}{\delta \rho^{\sigma}} = \epsilon_{xc} + [\rho^{\alpha} + \rho^{\beta}] \frac{\delta \epsilon_{xc}}{\delta \rho^{\sigma}} \quad (31)$$

Estos potenciales son los que se utilizan en el cálculo SCF. VWN consideraron varias densidades totales y varias densidades de espín para obtener su potencial, llegando con esto a la mejor aproximación para el potencial de intercambio y correlación local.

El algoritmo para la evaluación de este potencial en un cálculo LSD es directo. Para un punto en la malla donde se ajusta el término de intercambio y correlación, se evalúan ρ^{α} y ρ^{β} . Con estas dos densidades se calcula v_{xc}^{α} , v_{xc}^{β} y ϵ_{xc} con la expresión dada por VWN. Esencialmente, para cada punto en el espacio, v_{xc}^{α} , v_{xc}^{β} y ϵ_{xc} son los

atribuïdos a un gas de electrones homogéneo que tiene las mismas densidades ρ^α y ρ^β que el punto en cuestión.

La energía de correlación en la aproximación LSD es frecuentemente sobreestimada¹⁴ en un 100%, mientras que la energía de intercambio es subestimada¹⁶ en un 10%. Dado que las geometrías moleculares no son fuertemente afectadas por este error, propiedades como las frecuencias vibracionales están bien descritas bajo esta aproximación. Sin embargo, los errores en las energías de disociación son muy grandes¹⁸ además de que no es posible obtener una buena descripción de las interacciones débiles. Para tratar de resolver esto se incluyen las correcciones no locales, tomando en cuenta la no homogeneidad de la densidad electrónica.

Varios autores han propuesto funcionales no locales para el intercambio^{15,16,19,20,21,22} y para la correlación^{15,20}. En este trabajo se utilizaron dos funcionales diferentes para el intercambio, el de Perdew y Wang¹⁵ y el de Becke¹⁶.

Con el funcional de Perdew y Wang, la energía de intercambio está dada por

$$E_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} \right) \int d\mathbf{r} \rho^{\sigma 4/3} F(s^\sigma) \quad (32)$$

donde

$$s^\sigma = \frac{|\nabla \rho^\sigma|}{2k_F^\sigma \rho^\sigma} \quad (33)$$

$$k_F^\sigma = \left(6\pi^2 \rho^\sigma \right)^{1/3} \quad (34)$$

y

$$F(s^\sigma) = \left(1 + 1.296s^\sigma + 14s^\sigma + 0.2s^\sigma \right)^{1/15} \quad (35)$$

La energía de intercambio de Becke es

$$E_x = E_x^{\text{LSD}} - \beta \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \rho^{\sigma 4/3} \frac{x_{\sigma}^2}{1 + 6\beta x_{\sigma}^2 \sinh^{-1} x_{\sigma}} \quad (36)$$

donde

$$x_{\sigma} = \frac{|\nabla \rho^{\sigma}|}{\rho^{\sigma 4/3}} \quad (37)$$

y β es una constante que toma el valor de 0.0042 a.u. con el objeto de reproducir las energías de intercambio de los átomos de gases nobles, obtenidas a partir de cálculos Hartree-Fock. El funcional de Becke¹⁶ fue construido para reproducir el comportamiento asintótico del intercambio:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_x^{\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = -\frac{1}{r} \quad (38)$$

Para cada funcional, la derivada funcional que se requiere para el cálculo SCF se encuentra en la literatura^{15,23}.

En cada caso, el funcional crea un agujero de Fermi que satisface las tres condiciones que se describen a continuación¹⁵. Si la energía de intercambio E_x , está dada por

$$E_x = \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \frac{1}{2} \rho^{\sigma}(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_x^{\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (39)$$

donde $\rho_x^\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{r}')$ es la densidad del agujero de Fermi en la posición $\mathbf{r} + \mathbf{r}'$ alrededor del electrón localizado en la posición \mathbf{r} , la función $\rho_x^\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{r}')$ debe de satisfacer la igualdad

$$\rho_x^\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\rho^\sigma(\mathbf{r}) \quad (40)$$

lo cual asegura que el agujero de Fermi elimina toda posibilidad de tener dos electrones con el mismo espín en la misma posición del espacio. Además

$$\rho_x^\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{r}') \leq 0 \quad (41)$$

para que el efecto del intercambio reduzca la repulsión electrónica en cada punto del espacio; y

$$\int d\mathbf{r}' \rho_x^\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{r}') = -1 \quad (42)$$

para asegurar que el agujero de Fermi elimina exactamente a un electrón cuando se considera su efecto en todo el espacio.

En la aproximación LSD, el agujero de Fermi es simétrico alrededor de la posición en la cual está el electrón. La corrección NLSD facilita su deformación, por lo que genera un agujero de Fermi que reproduce más apropiadamente los efectos del intercambio.

La presencia del gradiente de la densidad en la expresión de la energía de intercambio provoca que el costo computacional de un cálculo a nivel NLSD sea considerablemente más alto que para un cálculo a nivel LSD, ya que se tienen que evaluar las primeras y las segundas derivadas de la densidad en cada punto de la malla.

Por otro lado, la corrección no local para la correlación que utilizamos fue la de Perdew¹⁴, la cual se añade al funcional de VWN de la siguiente forma

$$E_c = E_c^{\text{VWN}} + \int d\mathbf{r} d^{-1} e^{-\phi} C(\rho) \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho^{4/3}} \quad (43)$$

donde

$$d = 2^{1/3} \left[\left(\frac{1+\zeta}{2} \right)^{5/3} + \left(\frac{1-\zeta}{2} \right)^{5/3} \right]^{1/2} \quad (44)$$

$$\zeta = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho} \quad (45)$$

$$\phi = 1.745f' \left[\frac{C(\infty)}{C(\rho)} \right] \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{7/6}} \quad (46)$$

$$C(\rho) = 0.001667 + \frac{0.002568 + \alpha r_s + \beta r_s^2}{1 + \gamma r_s + \delta r_s^2 + 10^4 \beta r_s^3} \quad (47)$$

El valor de α es 0.023266, β es igual a 7.389×10^{-6} , γ tiene un valor de 8.723 y δ de 0.472. Con el parámetro f' igual a 0.11 se reproduce exactamente la energía de correlación del átomo de neón. La derivada funcional que se tiene que calcular se encuentra en la literatura¹⁴, y al igual que para el intercambio, esta depende del gradiente y del laplaciano de la densidad para cada espín.

Cálculo del Intercambio y la Correlación

La complejidad de los términos del intercambio y la correlación no permite su evaluación analítica. Debido a esto, estas contribuciones se calculan numéricamente empleando una malla o se ajustan mediante un conjunto de gaussianas que se determinan minimizando el error en el conjunto de puntos de la malla para, posteriormente, llevar a cabo la evaluación analítica de las integrales. Este método fué propuesto por Sambe y Felton⁶, y por Dunlap, Connolly y Sabin⁷. De todos los algoritmos disponibles para generar mallas moleculares se escogió el de Becke²⁴ porque permite el traslape entre las regiones asociadas a cada átomo, mientras que otros algoritmos separan el espacio en regiones discretas.

Para ejemplificar como se genera la malla, tomemos cualquier integral molecular de tres centros, I , con el integrando F formado por la suma de integrales de un centro y usando la función de peso, w ,

$$I = \sum_a I_a = \sum_a \int w_a(\mathbf{r})F(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (48)$$

La función de peso, $w_a(\mathbf{r})$, es cercana a uno en el centro A , y su valor va disminuyendo en las vecindades de otros centros. En cada punto del espacio real, la suma de funciones w_a tiene que estar normalizada al valor de uno. La integral de un centro, I_a , se puede evaluar usando un sistema de coordenadas polares. Con esta representación, la integración se puede llevar a cabo utilizando la cuadratura de Gauss-Chebyshev (adoptada por DGauss) o de Gauss-Legendre (adoptada por deMon) para la integración radial, que en este caso se realizó con el método de Becke^{16,24} La integración angular se calcula usando un esquema basado en aproximar a la energía de intercambio y correlación por capas alrededor de cada átomo.

Para minimizar la sensibilidad de la energía total a la selección de la malla se hacen rotaciones relativas de las capas angulares.

Análisis Vibracional

La matriz de las segundas derivadas se evalúa por diferencias finitas usando primeras derivadas analíticas. El tamaño del desplazamiento es 0.01-0.02 u.a, empleando una fórmula de diferencias de dos puntos. Después de evaluar la matriz de la constante de fuerza, se determinan las frecuencias y los modos normales de vibración diagonalizando la matriz de la constante de fuerza ponderada por las masas²⁵.

La energía total en términos de los desplazamientos cartesianos ponderados por las masas, \mathbf{q}_i , se puede obtener con una serie de potencias truncada a segundo orden. Al equilibrio, la energía es

$$E = E_{ec} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j f_{ij} \mathbf{q}_i \mathbf{q}_j \quad (49)$$

donde las constantes de fuerza cuadráticas, f_{ij} , son las segundas derivadas de la energía potencial con respecto a los desplazamientos cartesianos ponderados por las masas en el equilibrio.

Las densidades absolutas del infrarrojo se obtienen calculando las derivadas de los momentos dipolares, usando también un esquema de diferencias finitas.

Para el cálculo de la estructura electrónica de los diferentes sistemas que se estudian en este trabajo se utilizó la metodología que acabamos de presentar. En los siguientes capítulos se indican las especificaciones del cálculo y las bases que se utilizaron para cada caso en particular.

Referencias

- (1) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B.* **1964**, *136*, 864.
- (2) Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev. A.* **1965**, *140*, 1133.
- (3) Labanowski, J.; Andzelm, J. *Density Functional Methods in Chemistry*; Springer: Nueva York, 1991.
- (4) Fitzgerald, C.; Andzelm, J. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1053.
- (5) *DEMON. Guía del usuario. Versión 1.0 beta.*; Biosym Technologies: San Diego, 1992.
- (6) Sambe, H.; Felton, R. H. *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 1122.
- (7) Dunlap, B. I.; Connolly, J. W.; Sabin, J. R. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 4993.
- (8) Andzelm, J.; Radzio, E.; Salahub, D. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 4573.
- (9) Fournier, R.; Andzelm, J.; Salahub, D. R. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 6371.
- (10) Huzinaga, S. *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*; Elsevier: Amsterdam, 1984.
- (11) Godbout, N.; Andzelm, J.; Salahub, D. R.; Wimmer, E. *Can. J. Phys.* **1992**, *70*, 560.
- (12) Andzelm, J.; Russo, N.; Salahub, D. R. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 6562.
- (13) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- (14) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B.* **1986**, *33*, 8822.
- (15) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B.* **1986**, *33*, 8800.
- (16) Becke, A. D. *Phys. Rev. A.* **1988**, *38*, 3098.
- (17) Ceperley, D. M.; Alder, B. J. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 566.
- (18) Becke, A. D. In *ACS Symp. Ser.*; D. R. Salahub and M. C. Zerner, Ed.; 1989; Vol. 394; pp 165.
- (19) Herman, F.; Ortenburger, I. B.; Dyke, J. P. v. *Int. J. Quantum Chem.* **1970**, *53*, 827.
- (20) Langreth, D. C.; Mehl, M. J. *Phys. Rev. B.* **1983**, *28*, 1809.
- (21) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 7184.

-
- (22) Depristo, A. E.; Kress, J. D. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 1425.
- (23) Fan, L.; Ziegler, T. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6057.
- (24) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 2547.
- (25) Wilson, E. B.; Decius, J. C.; Cross, P. C. *Molecular Vibrations*; McGraw Hill: New York, 1955.

Cúmulos de Aluminio

Indice

Antecedentes	47
Estabilidad de cúmulos de aluminio cargados	
Detalles Computacionales	51
Resultados y Discusión	52
Conclusiones	59
Estudio comparativo entre cálculos tomando en cuenta todos los electrones y cálculos con pseudopotenciales	
Detalles Computacionales	60
Resultados y Discusión	61
Conclusiones	79
El caso del Al_4 y del Al_4^{+1}	
Detalles Computacionales	80
Análisis Vibracional	81
Superficies de Energía Potencial	87
Conclusiones	95
Referencias	97

Antecedentes

El interés por entender las características físicas y químicas de los cúmulos metálicos ha crecido rápidamente. El desarrollo de la teoría y de diversas técnicas experimentales ha llevado a una mejor comprensión de las propiedades de estos agregados atómicos, particularmente aquellas que reflejan la transición entre el comportamiento molecular y el funcionamiento del estado sólido.

El aluminio es el segundo elemento del grupo III de la Tabla Periódica, donde se presentan tanto elementos con carácter metálico como aquellos que no lo tienen. En su estado elemental el aluminio tiene un comportamiento que es claramente metálico, pero esto no ocurre con muchos de sus compuestos, ni tampoco se presenta cuando forma cúmulos pequeños. El estudio de estos sistemas en función de su tamaño podría dar una explicación del porqué ocurren este tipo de transiciones.

Al igual que para los átomos y los compuestos, las propiedades físicas y químicas de los cúmulos, como el potencial de ionización y la afinidad electrónica, son importantes para su caracterización. Tener resultados experimentales implica desarrollar técnicas muy especializadas¹⁻⁴. Cualquier medición resulta complicada debido a la particular inestabilidad de estos sistemas, provocada por la debilidad de sus enlaces. Experimentalmente se han obtenido valores para los cúmulos de aluminio cuyo comportamiento en función de la dimensión de los sistemas no siempre es el mismo para todos los autores, como si las características obtenidas dependieran de las técnicas utilizadas. Aún así se han podido caracterizar tomando en cuenta intervalos de posibles valores.

Existen distintos resultados experimentales que muestran que el problema de la estabilidad y de la reactividad de los cúmulos de aluminio es muy complicado. Se han medido sus propiedades magnéticas⁵, y con

base en ellas se ha llegado a concluir que, para cúmulos pequeños de aluminio, los momentos magnéticos indican que los estados estables tendrán una multiplicidad de espín igual al doblete si el número de átomos que lo están formando es non, mientras que su multiplicidad de espín estable será singulete o triplete si están integrados por un número par de átomos. También encontraron que a medida que el número de átomos en el cúmulo crece, se observa una transición a estados con baja multiplicidad de espín, sin hallar para esto ninguna posible explicación. Como una muestra de lo diversos que pueden ser los resultados en estos sistemas, Howard y sus colaboradores⁶ encuentran experimentalmente que para el Al_3 , el estado estable es un cuarteto, contradiciendo con esto la regla empírica de Cox *et al*⁵. Esto parecería no ser de gran importancia, pero si se toma en cuenta que estos sistemas tienen un tiempo de vida muy corto, además de saber que sus propiedades y su reactividad dependen sustancialmente de la geometría y de la multiplicidad de espín, uno puede darse cuenta rápidamente de la dificultad y de la trascendencia de estas mediciones.

En el estudio de los cúmulos metálicos es particularmente necesaria la interacción entre el experimento y la teoría. Por ejemplo, el modelo teórico del jellium esférico^{7,8} se ha utilizado para tratar de explicar diversos aspectos de su estabilidad y de su reactividad. Experimentalmente, la obtención de los valores de la polarizabilidad⁹ ha permitido establecer cuando un cúmulo puede ser estudiado con este modelo, encontrando que para sistemas formados por menos de 40 átomos las discrepancias con el modelo del jellium esférico son considerables, mientras que para cúmulos mayores las predicciones son muy favorables. Esto es importante cuando se considera que para sistemas grandes, los cálculos teóricos son muy difíciles y en ocasiones imposibles.

Además de otras propiedades importantes, existen características interesantes que solamente se presentan en los cúmulos, como el fenómeno de la explosión Coulómbica, que no es más que la repulsión Coulómbica entre los núcleos actuando contra las fuerzas de cohesión, provocando con esto que el cúmulo se fragmente espontáneamente aún a bajas

temperaturas. En estos sistemas no sólo se descubre una extraña estabilidad en función de su tamaño. Su fragilidad también depende del grado de ionización. Esto último ha recibido considerablemente menos atención que otros fenómenos, aún cuando existen importantes problemas como el de encontrar el tamaño crítico para el cual los cúmulos cargados son estables ante la repulsión Coulómbica. Para los cúmulos de aluminio, a través de experimentos recientes se ha podido encontrar que el principal producto de una colisión que induce la disociación es el Al^+ para cúmulos pequeños, y Al_n^{+1} ($n=3-26$) para los más grandes.^{1,2} Estos resultados están de acuerdo con la explicación teórica de Tomanek y sus colaboradores¹⁰, quienes proponen como mecanismo de reacción para la explosión Coulómbica, la emisión, desde la superficie del cúmulo, de átomos con una carga positiva.

En este trabajo se estudió la estabilidad de cúmulos de aluminio neutros, mono y doblemente cargados, formados hasta por seis átomos, tratando con esto de explicar los diversos canales de fragmentación que se presentan. Los objetivos son, por un lado, el de presentar cálculos Kohn-Sham tomando en cuenta a todos los electrones, y por el otro el de analizar el papel de la dureza global en la estabilidad y en los patrones de fragmentación de estos sistemas.

Por otro lado, en los cúmulos de aluminio el siete es un número mágico. Esto quiere decir que el Al_7 es particularmente estable, presentando un máximo en el espectro de masas observado. Sin embargo, los cálculos *ab-initio* para este sistema son largos y complicados. Por esta razón se pensó que sería conveniente hacerlos con pseudopotenciales de core, para lo cual se hizo un estudio comparativo entre cálculos tomando en cuenta a todos los electrones (*all electron* (ALL)) y cálculos utilizando los pseudopotenciales (*model core potentials* (MCP)), ya que es importante asegurarse de que ambos esquemas teóricos generan los mismos resultados. Con este fin se utilizaron cúmulos de aluminio de dos, tres y cuatro átomos, neutros y con una carga positiva.

A lo largo de estos trabajos se encontraron dos posibles estructuras estables para el Al_4 , un quintuplete con una estructura tetrahédrica

distorsionada y un triplete rómbico. Cabe señalar que el caso del Al_4 es particularmente complejo. Experimentalmente Cox *et al*⁵ reportaron que el cúmulo formado por cuatro átomos de aluminio presentaba, al medir sus propiedades magnéticas en fase gaseosa, una señal demasiado débil como para poder ser interpretada, empezando así a notarse que el cúmulo de cuatro átomos es el más inestable de los inestables cúmulos de aluminio. Aunado a esto, otros experimentos han mostrado que la estabilidad y la reactividad del Al_4 es particularmente complicada, hecho que se refleja hasta en las mediciones del potencial de ionización que para este sistema presentan un amplio rango de valores posibles. Teóricamente la situación no es más sencilla, ya que se han obtenido diversas geometrías a través de distintas representaciones. Con cálculos de interacción de configuraciones, Pacchioni^{11,12}, Bauschlicher^{13,14} y Meier¹⁵, con sus respectivos colaboradores, encontraron para el Al_4 un triplete con una estructura rómbica como la más estable. Upton¹⁶ combinando el modelo del jellium con cálculos *ab-initio* para todos los electrones de la capa de valencia encontró un singulete con una estructura tridimensional casi plana y distorsionada, mientras que Jones^{17,18} incorporando la dinámica molecular con cálculos locales (LSD) dentro de la teoría de funcionales de la densidad, reportó al triplete rómbico como el más estable.

Es importante notar aquí que, especialmente cuando se trabaja con cúmulos metálicos, uno no puede estar absolutamente seguro de que las geometrías estables corresponden a la configuración del mínimo absoluto. Es por esta razón que al buscar las estructuras con mínima energía se utilizan diferentes geometrías iniciales con distintos valores de la multiplicidad de espín. Aún así, pueden encontrarse mínimos relativos en la superficie de energía potencial que están energéticamente muy cercanos al mínimo absoluto, como ocurrió en este caso para el Al_4 . Esta discrepancia promovió una investigación exhaustiva para este sistema, encontrando que la superficie de energía potencial del tetrámero de aluminio es extremadamente plana.

A continuación se presentan por separado los resultados de la estabilidad de cúmulos cargados, el estudio comparativo entre los cálculos

con pseudopotenciales y los cálculos tomando en cuenta a todos los electrones, y el estudio del Al₄ (neutro y monocargado).

Estabilidad de cúmulos de aluminio cargados

Detalles Computacionales

Para el estudio de la estabilidad de los cúmulos de aluminio cargados se empleó el programa DGAUSS (1.1.1)^{20,21}. La parte local (*local spin density* (LSD)) de la energía de intercambio y correlación corresponde a la parametrización de Vosko, Wilk y Nusair²². La no localidad (*non-local spin density* (NLSD)) se introdujo a través del desarrollo en gradientes de Becke²³ para el intercambio, y de Perdew^{24,25} para la correlación. Esta corrección por gradientes se incorpora dentro de la solución autoconsistente de las ecuaciones de Kohn-Sham. Las bases atómicas utilizadas son calidad doble zeta con funciones de polarización (DZVP) para cada átomo de aluminio. La base es comparable con una 6-31G*. En cada caso se hizo una optimización de geometría sin restricciones de simetría, utilizando diferentes estructuras iniciales. Para cada estado inicial se probaron distintos valores de la multiplicidad, con el fin de obtener una optimización de espín²⁶. A pesar de que no se puede asegurar el hecho de que las geometrías más estables que aquí reportamos corresponden a la configuración del mínimo absoluto, el número total de geometrías iniciales diferentes, que depende del sistema que se está utilizando pero que es de hasta 15 geometrías distintas, es suficientemente grande como para tener confianza en que las estructuras reportadas no están muy alejadas del mínimo absoluto. La optimización se hizo utilizando gradientes analíticos. Para discriminar entre mínimos reales y estados de transición en la superficie de energía potencial, se hizo el análisis vibracional usando una diferenciación numérica de los gradientes (diferencias finitas de dos puntos con un desplazamiento igual a 0.01 u.a.). Los enlaces que se presentan en este trabajo están basados en el análisis de población de Mayer²⁷, ya que

con esto se producen órdenes de enlace que tienen un mayor significado desde el punto de vista de la química. Sin embargo, esto no es riguroso y podría ser que otros modelos generasen otras interpretaciones del mecanismo de enlace de estos sistemas.

Resultados y Discusión

En la siguiente figura se presentan las configuraciones de mínima energía para los cúmulos de aluminio neutros, mono y doblemente cargados, indicando la multiplicidad de espín y algunas distancias interatómicas importantes, reportadas en Å. Los resultados son a nivel NLSD.

Comparando las geometrías de equilibrio con las reportadas anteriormente¹⁶⁻¹⁹ uno puede ver que las estructuras son similares, aún cuando las distancias de enlace que aquí encontramos son más cortas. En todos los casos, y como resultado de remover electrones de orbitales de enlace, las distancias interatómicas de los cúmulos cargados son más largas que las de los neutros correspondientes. En otras palabras, los orbitales ocupados más altos en energía (HOMO's) de los cúmulos neutros más estables parecen ser de carácter enlazante.

Los valores de la multiplicidad para los sistemas sin ionizar que se encontraron en este trabajo corresponden con los de Upton¹⁶ y con los de Jones^{17,18}, excepto para el caso del Al₄. Como se puede ver indicado en la figura, los cúmulos no presentan la multiplicidad más baja posible, contradiciendo los resultados de otros cálculos teóricos y algunos resultados experimentales⁵, pero coincidiendo con las medidas de resonancia de espín-electrón de Howard y sus colaboradores⁶ y con los resultados teóricos de Pacchioni y Koutecky¹¹. La diversidad de geometrías y multiplicidades estables reportadas es una muestra de la complejidad que se presenta en el estudio de estos sistemas.

En la Tabla 1 se reportan los potenciales de ionización, calculados por un lado con las geometrías optimizadas tanto del sistema neutro como del sistema monocargado (adiabáticos), y por otro utilizando la geometría

del sistema neutro para calcular la energía del catión (verticales). Esto quiere decir que en el primer caso se toman en cuenta los efectos de

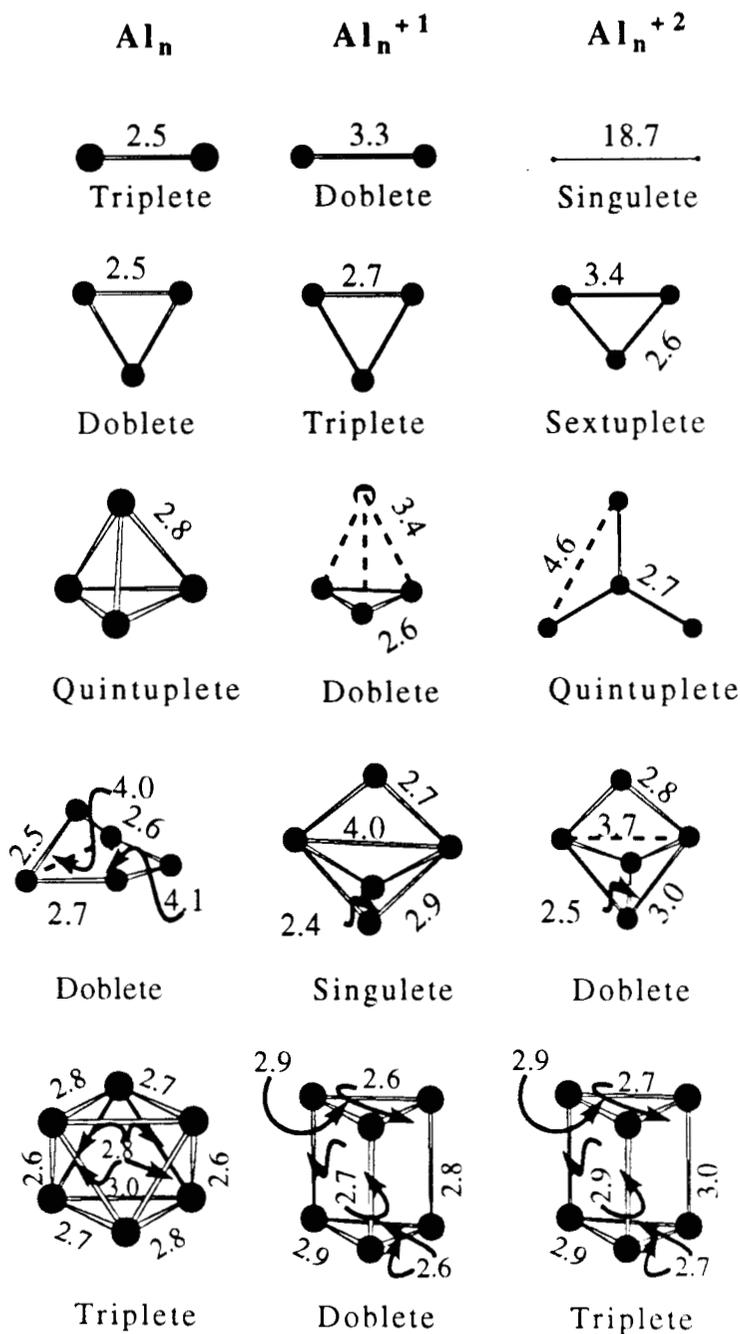


Figura 1. Geometrías de equilibrio para los cúmulos de aluminio neutros, mono y doblemente cargados. Se indican las multiplicidades de espín y algunas distancias interatómicas importantes, reportadas en Å. Los resultados son a nivel NLSD.

Tabla 1. Valores de los potenciales de ionización para los cúmulos neutros. Todos los valores están en eV. También se reportan los resultados de otros autores.

Tamaño del Cúmulo					
	Al_2	Al_3	Al_4	Al_5	Al_6
<i>Valores experimentales</i> ^a					
Cox	6.0-6.42	6.42-6.5	6.5-7.87	6.42-6.5	6.0-6.42
Jarrold	5.6	6.3	6.4	6.5	6.7
Hanley	5.2	5.9	6.1	6.0	6.2
<i>Valores teóricos</i>					
Upton ^a	6.02	6.31	6.46	5.57	6.55
Este trabajo					
adiabático	6.08	6.49	6.05	6.42	6.48
vertical	5.85	5.89	5.91	5.66	6.33

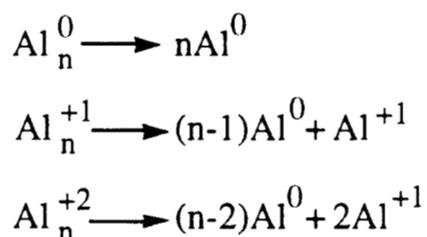
^a De la Tabla III en la Referencia 1.

relajación provocados por la ionización, mientras que en el segundo caso no se consideran. Para poder comparar, en la misma tabla se presentan otros valores teóricos reportados y algunos resultados experimentales disponibles en la bibliografía.

En la Tabla 1 se puede ver que existe un amplio intervalo de posibles valores experimentales, siendo más grande para el Al_4 que para

los otros sistemas. Para el Al_3 y el Al_5 , nuestros resultados adiabáticos concuerdan con los de Cox *et al*⁵. También se observa que el comportamiento de los potenciales de ionización en función del tamaño de los cúmulos no es el mismo para todos los autores. El crecimiento constante que Jarrold y sus colaboradores reportan² no se encuentra en los cálculos de Upton¹⁶ ni con los de este trabajo. La tendencia observada en los valores experimentales de Hanley *et al*¹ es la misma que la que muestran los potenciales de ionización verticales que aquí se calculan. Sin considerar el valor más pequeño reportado (5.02 eV) para el Al_2 , ni el límite superior (7.87 eV) para el Al_4 , se puede decir que los valores de los potenciales de ionización para estos sistemas se encuentran entre 5.5 y 6.7 eV.

En la Tabla 2 se presentan las energías de atomización de los cúmulos neutros y ionizados. Estas energías se calcularon de acuerdo con las siguientes reacciones de atomización:



Para los cúmulos neutros y para los mono cargados, las energías de atomización se incrementan en función del tamaño de los sistemas. Sin embargo, en el caso de los doblemente cargados la tendencia es diferente. Tanto el dímero como el trímero (Al_2^{+2} y Al_3^{+2}) presentan una energía de atomización negativa, por lo que uno podría esperar que estos sistemas estuvieran preferentemente disociados a bajas temperaturas. Los cúmulos de berilio presentan este mismo comportamiento²⁸.

La Tabla 3 contiene los potenciales de ionización verticales (I), las afinidades electrónicas verticales (A) y las durezas globales (η) para los cúmulos mono catiónicos (Al_n^{+1}).

Tabla 2. Energías de atomización (en eV) para las configuraciones más estables de los cúmulos neutros y ionizados. Los valores se obtuvieron de acuerdo con las reacciones de atomización reportadas en el texto.

n	Al_n	Al_n⁺¹	Al_n⁺²
2	1.702	1.696	-0.769
3	4.011	3.588	-6.889
4	5.734	5.757	0.104
5	8.722	8.371	3.765
6	11.605	11.199	6.566

Tabla 3. Potenciales de ionización (I) y afinidades electrónicas (A) verticales (en eV) para los cúmulos mono cargados (Al_n⁺¹). También se reportan los valores de la dureza global (η). Los detalles para el cálculo de estas cantidades se encuentran en el texto.

	I	A	η
Al ⁺¹	18.849	6.073	12.776
Al ₂ ⁺¹	11.705	5.861	5.844
Al ₃ ⁺¹	11.797	6.352	5.445
Al ₄ ⁺¹	11.127	5.910	5.216
Al ₅ ⁺¹	10.959	6.078	4.882
Al ₆ ⁺¹	10.874	6.326	4.548

Los potenciales de ionización y las afinidades electrónicas fueron calculadas con las siguientes expresiones:

$$I = E(\text{Al}_n^{+2}) - E(\text{Al}_n^{+1})$$

$$A = E(\text{Al}_n^{+1}) - E(\text{Al}_n^0)$$

mientras que la dureza (η) se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\eta = I - A$$

Con los valores reportados en la Tabla 3 uno puede notar que el rango de variación para la afinidad electrónica (0.5 eV) es menor que para el potencial de ionización (8.0 eV). A pesar de que no se presenta ninguna tendencia en los valores de I y A como función del tamaño del sistema, ya que tanto I como A muestran oscilaciones, sí se observa que la dureza global disminuye en función de la dimensión del cúmulo. De esta forma podemos ver que el Al_6^{+1} es el más blando, mientras que el Al^{+1} es el que presenta una mayor dureza, además de tener el valor de I más alto.

Los espectros de masas de diferentes cúmulos muestran una pronunciada intensidad para ciertos números de átomos. A los puntos donde ocurren estas aparentes anomalías se les conoce como "números mágicos". En particular para los cúmulos metálicos, la existencia de estos "números mágicos" depende de factores tanto electrónicos como estructurales. Tratando de encontrar una explicación a esto, Harbola²⁹ estudió el comportamiento de la dureza de estos sistemas, encontrando que los "números mágicos" aparecían donde la dureza de los cúmulos presentaba un valor máximo, siendo esto otra manifestación del principio de máxima dureza^{30,31}. Con los resultados reportados en la Tabla 3, uno puede ver que el Al^{+1} es el que tiene mayor dureza. Para poder relacionar esto con la estabilidad de los cúmulos de aluminio cargados, se hizo un estudio de los posibles canales de fragmentación. Se encontró que los cúmulos neutros y los mono cargados son estables, mientras que los doblemente cargados (Al_n^{+2}) son inestables ante la repulsión Coulómbica.

Para estos últimos, son más factibles energéticamente los canales de fragmentación que involucran la emisión de un átomo de aluminio con una carga positiva, que aquéllos que implican la fisión del cúmulo. En la Tabla 4 se muestran estos resultados.

Tabla 4. Canales de fragmentación más probables para el sistema Al_n^{+2} . Los valores se reportan en eV.

Reacción	$\sum E(\text{fragmentos}) - E (Al_n^{+2})$
$Al_2^{+2} \longrightarrow 2Al^{+1}$	-0.769
$Al_3^{+2} \longrightarrow Al_2^{+1} + Al^{+1}$	-8.586
$Al_4^{+2} \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} Al_3^{+1} + Al^{+1} \\ Al_2^{+1} + Al_2^{+1} \end{array} \right\}$	-3.484
$Al_5^{+2} \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} Al_4^{+1} + Al^{+1} \\ Al_3^{+1} + Al_2^{+1} \end{array} \right\}$	-3.289
$Al_6^{+2} \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} Al_5^{+1} + Al^{+1} \\ Al_4^{+1} + Al_2^{+1} \end{array} \right\}$	-1.992
	-1.520
	-1.805
	-0.887

Recordando que el Al^+ es el que presenta una mayor dureza, esto nos permite establecer que, "los canales de fragmentación energéticamente más factibles para el sistema Al_n^{+2} son aquéllos que producen los fragmentos más duros". En la Tabla 4 se puede ver que para el Al_4^{+2} , el Al_5^{+2} y el Al_6^{+2} se encontraron dos posibles rutas de fragmentación, pero la más estable es aquella que genera el fragmento con mayor dureza. Es importante señalar que este análisis no toma en cuenta los aspectos

cinéticos de estas reacciones, los cuales pueden tener una gran influencia. La emisión de átomos de aluminio mono cargados se encontró en los experimentos de colisiones que inducen disociaciones^{1,2} para el Al_n^{+1} , además de haber sido propuesta como un modelo del mecanismo de reacción de la explosión Coulómbica de estos sistemas¹⁰. Desafortunadamente no existen resultados experimentales para el Al_n^{+2} .

Conclusiones

Los cálculos dentro de la teoría de funcionales de la densidad que acabamos de presentar para cúmulos de aluminio neutros y cargados coinciden con los de otros estudios *ab-initio* y con los resultados experimentales disponibles. En este trabajo encontramos que la multiplicidad de espín de los estados basales no es siempre el menor valor posible, con lo cual se establece que no se puede seguir ninguna regla empírica en el caso de estos sistemas, y que es necesaria la optimización de espín si se quiere obtener una configuración que corresponda al mínimo absoluto. Los valores de las energías de atomización indican que hay un incremento en función del tamaño de los sistemas, siendo los cúmulos de 2 y de 3 átomos los más factibles para fragmentarse. El estudio de los canales de fragmentación muestra que en los cúmulos de aluminio doblemente cargados, la explosión Coulómbica genera el fragmento que tiene la mayor dureza, en este caso un átomo de aluminio mono catiónico. Uno puede concluir que los cúmulos Al_n^{+2} son marginalmente estables o que su tiempo de vida es particularmente corto. En este trabajo se presenta una evidencia numérica que apoya el hecho de que la fragmentación de estos sistemas ocurre a través de aquellos canales que producen los sistemas más duros.

Estudio comparativo entre cálculos tomando en cuenta todos los electrones y cálculos con pseudopotenciales

Detalles Computacionales

Para este estudio se utilizó el programa deMon^{32,33}. La parte local de la energía de intercambio y correlación (LSD) corresponde a la parametrización de Vosko, Wilk y Nusair²², mientras que la no localidad (NLSD) se introdujo a través de la expansión en gradientes de Perdew y Wang para el intercambio³⁴ y de Perdew^{24,25} para la correlación. Los potenciales no locales se incluyen explícitamente en el procedimiento autoconsistente (SCF). Con los pseudopotenciales de core (MCP) que se utilizaron existe la posibilidad de tratar explícitamente los electrones de valencia ($3s^23p^1$). Estos pseudopotenciales son como los de Huzinaga, desarrollados para el método espín polarizado dentro del esquema LSD³⁵. Las bases que se utilizaron para el ajuste del MCP y para los cálculos tomando en cuenta todos los electrones (ALL), son calidad doble zeta. El número de funciones primitivas es diferente en ambos casos, pero la calidad numérica de la base es la misma. Para los cálculos ALL, el conjunto de bases orbitales es (6321/521/1*), mientras que para los cálculos MCP es (311/31/1*). Estas bases fueron optimizadas de acuerdo con Godbout *et al*³⁶. La densidad de carga se ajusta analíticamente. Para el potencial de intercambio y correlación el ajuste es numérico utilizando una malla fina (FINE grid)³⁷, compuesta por 32 capas radiales y 26 puntos angulares por capa³⁸. Al final de cada procedimiento SCF, la contribución al intercambio y la correlación a los gradientes de la energía se calcula utilizando una integración numérica en una malla aumentada, que tiene las mismas 32 capas radiales con 50, 110 ó 194 puntos angulares por capa³⁸. La optimización de geometría se llevó a cabo sin restricciones de simetría, usando gradientes analíticos, utilizando diferentes geometrías iniciales para poder localizar los mínimos en la superficie de energía potencial. Con los dos métodos de cálculo se usaron exactamente las mismas geometrías iniciales, que dependiendo del sistema fueron hasta 15 diferentes. También

se probaron distintos valores de la multiplicidad de espín para cada tamaño del cúmulo y para cada grado de ionización, con el fin de obtener la configuración más estable. Para el átomo de aluminio se utilizaron los resultados del átomo esférico. Esto quiere decir que los tres orbitales 3p del aluminio tienen una ocupación igual a 1/3. Sin embargo, se sabe^{39,40} que los valores de la energía son menores para átomos no esféricos. Con los cálculos ALL también se reportan estos últimos resultados. Con el objeto de diferenciar entre verdaderos mínimos y estados de transición, se hizo el análisis vibracional sólo para las estructuras más estables de Al₂, Al₃ y Al₄ (neutros y cationes), usando una diferenciación numérica de los gradientes con un desplazamiento (GSTEP)³⁷ igual a 0.02 u.a. y un criterio de convergencia en la densidad igual a 10⁻⁶. Como se verá en el estudio del Al₄, estos dos parámetros son fundamentales para obtener resultados confiables.

Resultados y Discusión

Geometrías y Multiplicidades de espín

En la Tabla 5 se presentan los resultados de la optimización de geometría del Al₂, el Al₃ y el Al₄ (neutros y cationes). Reportamos simetrías, distancias de enlace, valores de la multiplicidad y diferencias de energía entre los primeros estados excitados y sus correspondientes estados basales.

Las geometrías optimizadas para los dímeros de aluminio (neutros y cationes) se muestran en la Figura 2. Los resultados MCP se presentan entre paréntesis. Se indican las distancias de enlace y las diferencias de energía entre las diferentes estructuras.

Para el Al₂ la multiplicidad de espín más estable es el triplete, con una energía de excitación al singulete de 0.45 (0.52) eV. Esto es lo mismo que se observa en los experimentos más detallados sobre este sistema^{5,41} y con los cálculos de Upton (0.38 eV)¹⁶. Los resultados experimentales y teóricos para el Al₂ se presentan en la Tabla 6, donde se puede ver

Tabla 5. Simetrías, distancias de enlace (R_e), multiplicidades ($2S+1$), y energías relativas al estado basal, para los estados de mínima energía de Al_n y Al_n^{+1} ($n=2-4$). Los valores MCP están entre paréntesis. Todos los cálculos son a nivel NLSD con Perdew-Wang para el intercambio y Perdew para la correlación.

	Simetría	R_e (Å)	Multiplicidad	ΔE (eV)
Al₂	D _{∞h}	2.81 (2.73)	3	0.0 (0.0)
	D _{∞h}	2.51 (2.48)	3	0.03(0.003)
	D _{∞h}	2.78 (2.71)	1	0.45 (0.52)
Al₃	D _{3h}	2.56 (2.52)	2	0.0 (0.0)
	C _{2v}	2.63 (2.57)	4	0.15 (0.19)
		3.11 (2.90)		
Al₄	D _{2h}	2.56 (2.55)	3	0.0 (0.0)
	D _{4h}	2.69 (2.62)	3	0.01 (0.11)
	D _{2h}	2.55 (2.56)	1	0.27 (0.34)
Al₂⁺¹	D _{∞h}	3.39 (3.27)	2	0.0 (0.0)
	D _{∞h}	2.57 (2.56)	4	2.90 (2.51)
Al₃⁺¹	D _{3h}	2.75 (2.64)	3	0.0 (0.0)
	D _{∞h}	2.91 (2.78)	3	0.13 (0.38)
	D _{3h}	2.56 (2.58)	1	0.37 (0.43)
Al₄⁺¹	D _{2h}	2.71 (2.67)	4	0.0 (0.0)
	D _{4h}	2.78 (2.71)	4	0.03 (0.02)
	T _d	2.60 (2.54)	2	0.06 (0.06)
		3.50 (3.30)		

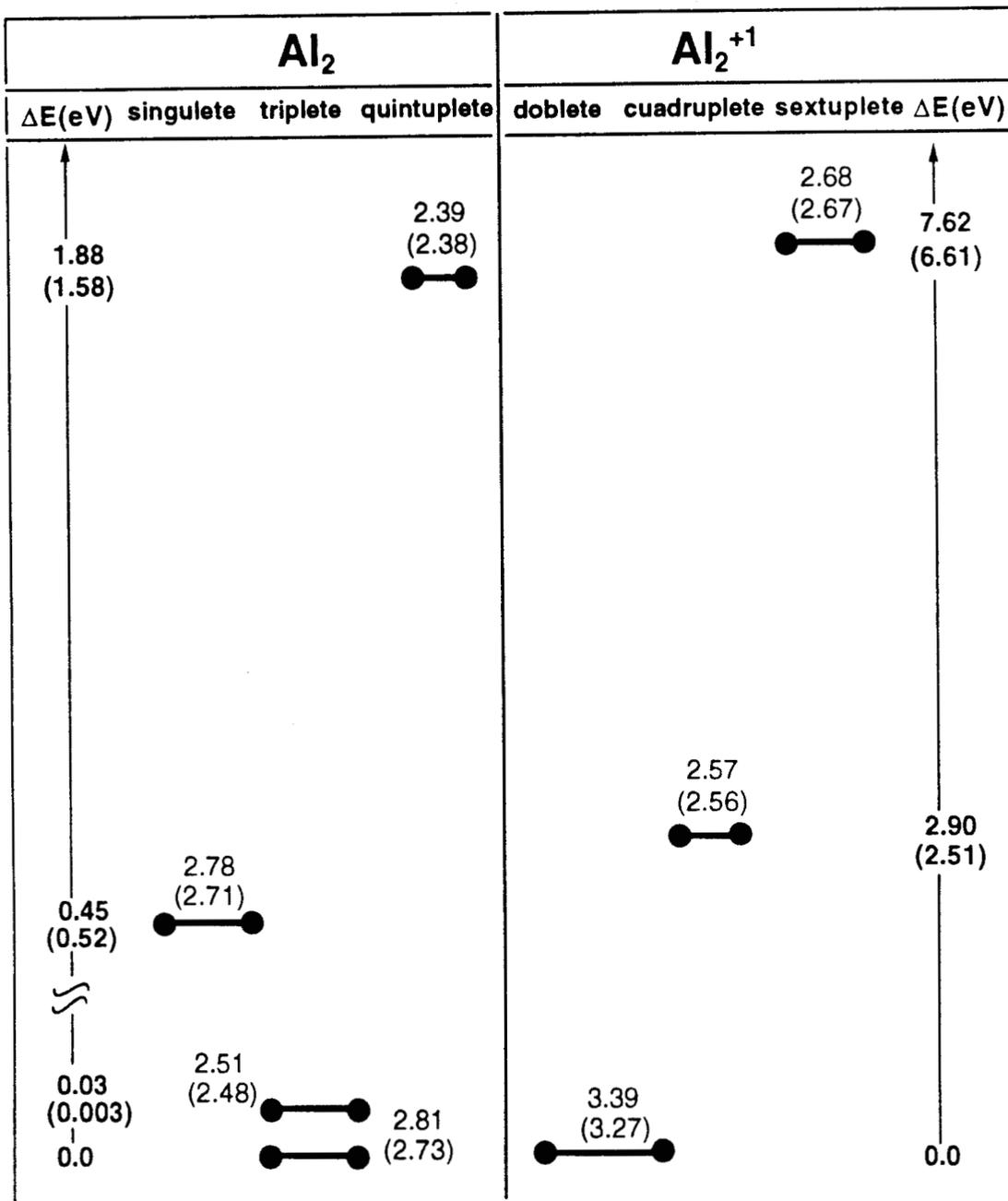


Figura 2. Geometrías optimizadas para el Al_2 (neutro y catiónico) con diferentes valores de la multiplicidad de espín ($2S+1$). Las geometrías fueron optimizadas minimizando la energía total sin utilizar restricciones de simetría. Se utilizaron dos métodos: ALL y MCP (entre paréntesis). Se muestran las distancias de enlace (en Å) y las diferencias de energía (en eV). La escala vertical de la derecha corresponde al sistema cargado, mientras que la de la izquierda es para el sistema neutro.

Tabla 6. Parámetros moleculares R_e (Å) y ω_e (cm^{-1}) para los estados de más baja energía del dímero de aluminio neutro. Se presentan los valores de la energía relativa al estado basal, ΔE (eV). Los cálculos ALL y MCP son a nivel NLSD con Perdew-Wang para el intercambio y Perdew para la correlación.

	${}^3\Pi_u$ ($\sigma_g\Pi_u$)		${}^3\Sigma_g^-$ (Π_u^2)		
	R_e	ω_e	R_e	ω_e	ΔE
(a)	2.67	284.97	2.44	355.15	+0.06
(b)	2.68	277	2.45	343	+0.02
(c)	2.70	284	2.50	340	+0.02
(d)	2.65	290	2.43	340	-0.08
(e)	2.65	284.2	2.42, 2.47	350	>0.0
ALL	2.81	238	2.51	323	+0.03
MCP	2.73	256	2.48	356	+0.003

(a) Referencia⁴² Coupled-cluster doubles + ST (CCD).

(b) Referencia⁴³ Complete active space SCF/second order CI CASSCF/SOCI.

(c) Referencia¹⁵ Multireference configuration interaction (MRD-CI).

(d) Referencia^{18,20} Funcionales de la densidad.

(e) Referencias^{41,44}. Valores experimentales.

claramente que, con este valor en la multiplicidad se tienen dos candidatos para el estado basal, el ${}^3\Pi_u$ ($\sigma_g\Pi_u$) y el ${}^3\Sigma_g^-$ (Π_u^2). Los experimentos más recientes⁴¹ apoyan las predicciones teóricas que establecen que el estado ${}^3\Pi_u$ es ligeramente más estable (menos de 0.025 eV). En la Tabla 6 se puede ver que en casi todos los casos la configuración más estable es ${}^3\Pi_u$. La única excepción está en los resultados de Jones^{17,18}, cuyos cálculos a nivel LSD predicen el estado ${}^3\Sigma_g^-$ como el basal. Con el objeto de establecer la importancia de incluir la no localidad en estos sistemas, se hizo una comparación entre los cálculos

LSD y los NLSD. Los resultados se presentan en la Tabla 7, donde los valores indican que al incluir las correcciones no locales cambia la naturaleza del estado basal. A nivel LSD, el estado $^3\Sigma_g^-$ es el basal tanto para los cálculos ALL como para los que utilizan MCP, lo mismo que ocurre en el trabajo de Jones^{17,18}. A nivel NLSD se obtuvieron los mismos resultados que con otros esquemas teóricos^{43,42} y que los valores experimentales⁴¹. Es importante aclarar que la diferencia de energía entre el estado $^3\Pi_u$ y el estado $^3\Sigma_g^-$ es muy pequeña [0.03(0.003)], y reconocer que estos valores son menores que el valor de la incertidumbre de los cálculos que se realizaron.

Tabla 7. Comparación entre los resultados LSD y NLSD para el Al_2 . Se reportan distancias de enlace (R_e en Å), estados electrónicos (EE) y diferencias de energía (ΔE en eV.) para los cálculos ALL y MCP. Los cálculos NLSD son con el funcional de Perdew-Wang para el intercambio y el de Perdew para la correlación.

	LSD			NLSD		
	R_e (Å)	EE	ΔE (eV)	R_e (Å)	EE	ΔE (eV)
ALL	2.74	$^3\Pi_u$	+0.057	2.81	$^3\Pi_u$	0.0
	2.48	$^3\Sigma_g^-$	0.0	2.51	$^3\Sigma_g^-$	+0.03
MCP	2.74	$^3\Pi_u$	+0.045	2.73	$^3\Pi_u$	0.0
	2.48	$^3\Sigma_g^-$	0.0	2.48	$^3\Sigma_g^-$	+0.003

En la Figura 3 se presenta el diagrama de orbitales moleculares de la capa de valencia para los dos tripletes del Al_2 . En el estado basal que encontramos, $^3\Pi_u$, el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) con espín α está a 0.48 (0.55) eV del orbital más bajo desocupado (LUMO) con espín β . En ambos casos tenemos un orbital $p(\Pi_u)$. Para obtener un estado singulete, $^1\Sigma_g^-$, un electrón que está en un orbital de enlace $p(\Pi_u)$ tiene que trasladarse a un orbital con las mismas características. Con esto se espera que la distancia de enlace en la configuración $^3\Pi_u$ sea prácticamente la misma que la del $^1\Sigma_g^-$, situación que se observa en los resultados de la Tabla 5 y de la Figura 2. Fijándose en el diagrama de orbitales moleculares del otro triplete, $^3\Sigma_g^-$, se encuentra que un electrón del orbital $p(\Pi_u)$ tendría que trasladarse a un orbital $p(\sigma_g)$ para poder obtener la configuración del singulete, $^1\Sigma_g^-$, con lo cual se espera que la separación interatómica del triplete sea más corta que la del singulete. Los valores de la Tabla 5 y de la Figura 2 corroboran estas predicciones.

Para todos estos resultados, los cálculos ALL y los cálculos MCP coinciden completamente. Con ambos métodos se encuentra la misma superficie de energía potencial y el mismo comportamiento de los orbitales moleculares.

En la Tabla 5 y en la Figura 2 se puede ver que el estado basal del Al_2^{+1} es un doblete. La diferencia de energía entre este estado y el primero excitado es más grande [2.90 (2.510)] que en el caso del sistema neutro. Las distancias de enlace para el sistema Al_2^{+1} son más sensibles a cambios en la configuración electrónica que en el caso del Al_2 . Esto quiere decir que la diferencia en las longitudes interatómicas entre el doblete y el cuadruplete del catión es mayor que la que se presenta entre el triplete y el singulete del sistema neutro.

Para el doblete Al_2^{+1} , se encontró que el orbital HOMO espín beta (σ_g^*) está separado por aproximadamente 4.09 (3.61) eV del orbital LUMO espín alfa (Π_u). En ningún otro sistema de este trabajo se encontró un *gap* de energía entre el HOMO y el LUMO tan grande. Para obtener un cuadruplete, el electrón que está en el orbital de antienlace sigma (σ_g^*) se tiene que trasladar a un orbital Π de enlace (Π_u). Esto necesariamente

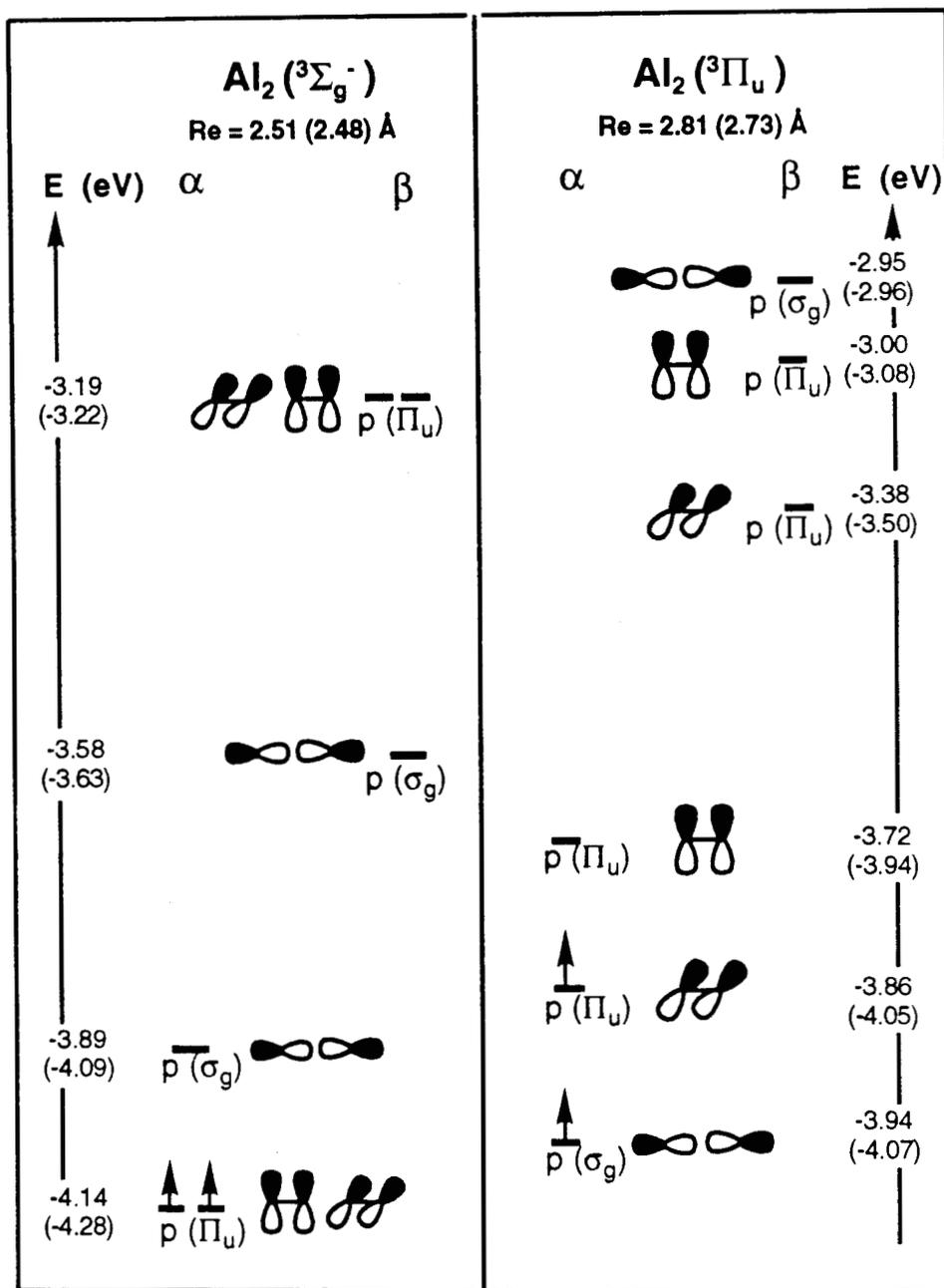


Figura 3. Diagrama de orbitales moleculares de la capa de valencia para las dos configuraciones electrónicas estables del Al₂. Se reporta la simetría, los valores de energía de los orbitales (en eV) y las distancias de enlace (en Å). Se presentan por separado los orbitales de espín α y β. Los resultados MCP están entre paréntesis.

se refleja en las distancias interatómicas, siendo la del cuádruplete menor que la del doblete por 0.82 (0.71) Å. Estos resultados muestran que la optimización de geometría del dímero de aluminio está bien descrita con ambas metodologías, ALL y MCP.

Las configuraciones optimizadas para los trímeros de aluminio (neutros y cargados) se muestran en la Figura 4. Los resultados MCP se presentan entre paréntesis. Se indican las distancias de enlace y las diferencias de energía con respecto al estado basal.

Para el Al_3 (neutro y catiónico), las estructuras lineales son menos estables que las triangulares. Para los trímeros neutros, el estado basal que encontramos es un doblete. Estos resultados coinciden con los valores teóricos reportados por Upton¹⁶ y Jones^{17,18}, y con los resultados experimentales de Cox *et al.*⁵. Los trabajos teóricos de Pacchioni *et al.*¹¹ reportan el cuádruplete como la configuración más estable, concordando con las medidas de resonancia espín-electrón de Howard y sus colaboradores⁶.

En la Figura 4 se puede observar que el valor de la diferencia de energía entre el doblete y el cuádruplete del sistema neutro es 0.15 (0.19) eV. Este valor es más grande que el reportado previamente por Meier y sus colaboradores¹⁵ (0.01 eV). La configuración electrónica del estado basal que se encontró en este trabajo para el Al_3 es el 2A_1 , coincidiendo completamente con los experimentos de resonancia espín-electrón más recientes, donde se encontraron fuertes evidencias acerca de la naturaleza del trímero de aluminio.

La simetría del Al_3 doblete es D_{3h} mientras que para el cuádruplete es C_{2v} , como se puede ver en la Tabla 5 y en la Figura 4. El cambio entre estas dos simetrías ocurre debido al efecto Jahn-Teller. En el doblete, el orbital LUMO espín α está formado por dos orbitales degenerados. Para obtener el cuádruplete, un electrón tiene que ocupar uno de estos dos orbitales, con lo cual desaparece la degeneración para ganar estabilidad, produciendo un cambio en la simetría del sistema.

Para el Al_3^{+1} el triángulo equilátero con multiplicidad igual a tres es el estado basal. La estructura lineal con el mismo valor de

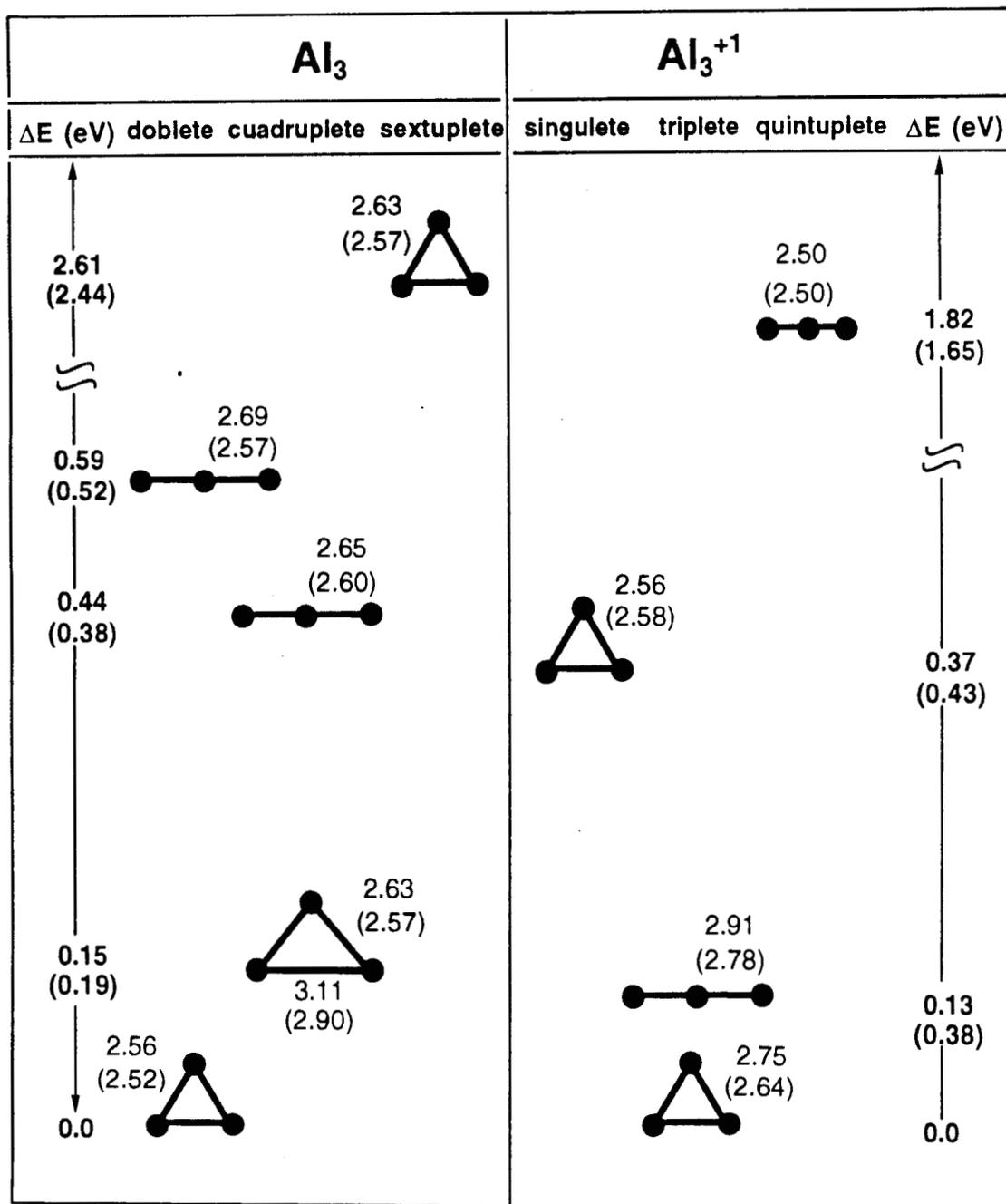


Figura 4. Geometrías optimizadas para el Al_3 (neutro y catiónico) con diferentes valores de la multiplicidad de espín ($2S+1$). Las geometrías fueron optimizadas minimizando la energía total sin utilizar restricciones de simetría. Se utilizaron dos métodos: ALL y MCP (entre paréntesis). Se muestran las distancias de enlace (en Å) y las diferencias de energía (en eV). La escala vertical de la derecha corresponde al sistema cargado, mientras que la de la izquierda es para el sistema neutro.

multiplicidad es 0.13 (0.38) eV menos estable. La diferencia de energía entre las estructuras triangulares (tripleto y singulete) es 0.37 (0.43) eV. En este caso no se presenta una distorsión debido al efecto Jahn-Teller, puesto que en este sistema no hay orbitales LUMO degenerados.

La estructura del trímero de aluminio (neutro y mono cargado) queda así bien descrita con esta metodología.

Las geometrías optimizadas para el sistema Al_4 (neutro y cargado) se muestran en la Figura 5. Los resultados MCP se presentan entre paréntesis. Se indican las distancias de enlace y las diferencias de energía con respecto al estado basal.

La superficie de energía potencial del Al_4 tiene varios mínimos locales que están energéticamente muy cercanos. Las estructuras más estables son tripletes, rómbicos y cuadrados. Lo mismo se ha encontrado con otros estudios teóricos^{15,17,18,46}. Una situación similar aparece para cúmulos de boro y galio¹⁵. En los estados singulete y quintuplete, el rombo y el tetrahedro respectivamente son las estructuras más estables. Algunos cálculos teóricos previos^{16,47} han reportado estas configuraciones como las basales. Es importante resaltar aquí que, dada la complejidad intrínseca de la superficie de energía potencial de este sistema, debida a la presencia de múltiples mínimos locales energéticamente muy cercanos entre sí, que además están muy próximos al estado basal, la geometría optimizada final que puede obtenerse por diferentes metodologías depende fuertemente de la geometría inicial utilizada. De ahí que existan varias discrepancias en los resultados reportados para este sistema.

Para el Al_4^{+1} las estructuras más estables son el rombo y el cuadrado, ambos cuadrupletes. La diferencia de energía entre ambas es 0.03 (0.02) eV. En la Figura 5 puede verse que el tetrahedro distorsionado con multiplicidad igual a dos está a 0.06 (0.06) eV del estado basal. En la misma Figura y en la Tabla 5 es de notarse el hecho de que existen tres estructuras diferentes en un rango de energía de 0.06 (0.06) eV. Las tres configuraciones podrían estar presentes en los experimentos, ya que el cambio de una a la otra aparentemente no requiere de una variación grande en la energía. Para las personas que realizan trabajo experimental,

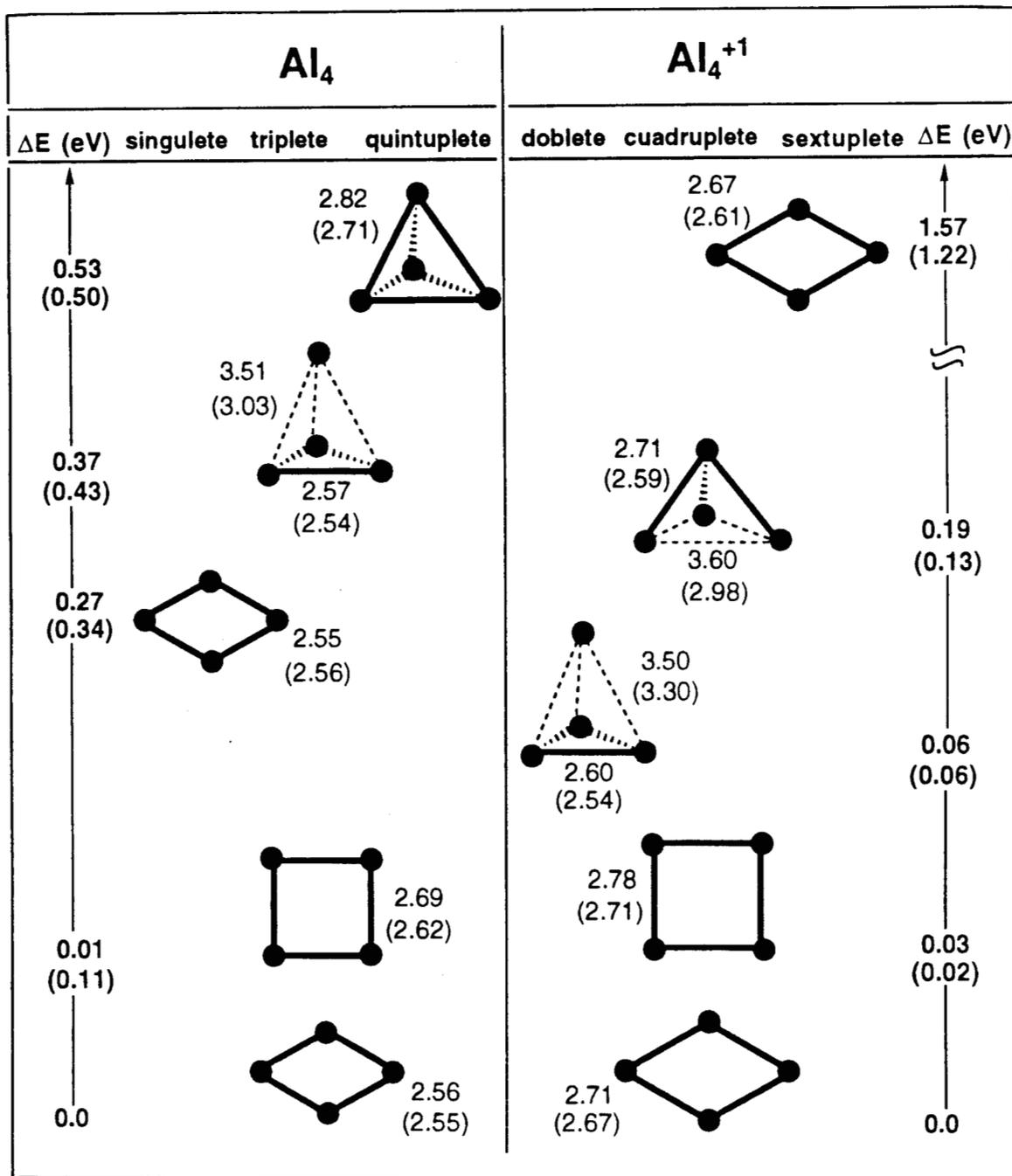


Figura 5. Geometrías optimizadas para el Al_4 (neutro y catiónico) con diferentes valores de la multiplicidad de espín. Las geometrías fueron optimizadas minimizando la energía total sin utilizar restricciones de simetría. Se utilizaron dos métodos: ALL y MCP (entre paréntesis). Se muestran las distancias de enlace (en Å) y las diferencias de energía (en eV). La escala vertical de la derecha corresponde al sistema cargado, mientras que la de la izquierda es para el sistema neutro.

dímero es prácticamente el mismo que el del átomo en todos los valores reportados. En el caso de los resultados MCP, la diferencia entre los potenciales de ionización del átomo y del dímero es más grande que en el caso de los cálculos ALL, pero es suficientemente pequeña como para considerar que tienen el mismo comportamiento. Para el Al_3 y el Al_4 , el potencial de ionización del cúmulo es mayor que el del átomo, razón por la cual en los experimentos de colisiones que inducen disociaciones² se observa como producto principal $\text{Al}^{+1} + \text{Al}_{n-1}$ en lugar de $(\text{Al}_{n-1})^{+1} + \text{Al}$.

Para el Al_4 se calculó un amplio intervalo de posibles potenciales de ionización. Estos valores se obtuvieron tomando en cuenta la presencia de los estados excitados más bajos en energía. De esta forma, los límites inferiores corresponden a la diferencia de energía entre el cuadruplete rómbico (para el catión), y el quintuplete tetrahédrico (para el neutro), mientras que para los límites superiores se consideró al sextuplete y al triplete rómbicos, para el catión y el neutro respectivamente. Como se puede ver en la Tabla 8, todos los valores experimentales y teóricos que se reportan para el Al_4 están dentro de este rango de valores. Aún cuando la incertidumbre en la medición experimental de los potenciales de ionización es sustancial, con los resultados que aquí se obtuvieron se puede suponer que el amplio rango de valores posibles que Cox y sus colaboradores⁵³ obtienen para este sistema, corresponde a potenciales de ionización de los estados excitados que están energéticamente muy cercanos al estado basal.

Comparando los resultados ALL con los MCP, se puede ver que estos últimos son más grandes. Examinando el trabajo de Jones^{17,18}, que utiliza pseudopotenciales, con el de Upton¹⁶ se observa el mismo comportamiento.

En la Tabla 9 se presentan las energías de atomización de los cúmulos de aluminio neutros y cargados, aunados a otros resultados teóricos reportados en la literatura. Estas energías fueron calculadas de acuerdo con las siguientes reacciones de atomización:

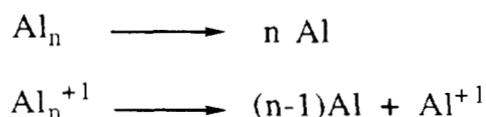


Tabla 9. Energías de atomización por átomo (en eV) para los cúmulos de aluminio neutros y mono cargados, considerando las configuraciones de mínima energía. Los cálculos son a nivel NLSD, con Perdew-Wang para el intercambio y Perdew para la correlación. Los valores MCP están entre paréntesis. Los valores ALL calculados con el átomo no esférico se presentan en *itálicas*.

n	Al_n^0	Al_n^{+1}	Al_n^0 reportados*
2	0.85 (0.91)	0.85 (0.87)	0.6
	<i>0.75</i>	<i>0.80</i>	
3	1.30 (1.43)	1.17 (1.31)	0.9
	<i>1.20</i>	<i>1.10</i>	
4	1.51 (1.66)	1.41 (1.54)	1.1
	<i>1.41</i>	<i>1.33</i>	

*Ref. 15.14

Para el Al_2 la energía de atomización con los cálculos ALL tiene el mismo valor que para el dímero cargado, como consecuencia de los valores del potencial de ionización para el Al y el Al_2 . En los cálculos MCP existe una mayor diferencia en estos valores, pero se puede observar la misma tendencia. La repulsión Coulómbica es mayor cuando al sistema se le ha removido un electrón, con lo cual las distancias de enlace cambian cuando el cúmulo se ioniza. Este hecho es más importante en el dímero que en los otros sistemas. Para el Al_3^{+1} y el Al_4^{+1} las energías de atomización son más pequeñas que para los sistemas neutros correspondientes, lo que significa que la disociación es más fácil. Esto coincide con lo que se esperaría al observar los cambios en las distancias interatómicas cuando se ionizan estos cúmulos, y apoya la idea de que los electrones son removidos de orbitales de enlace.

En todos los casos, la energía de atomización por átomo crece en función del tamaño del sistema, con lo cual se puede deducir que mientras más átomos y enlaces entre ellos tenga un cúmulo, más difícil será romperlo. Esto mismo se observó en el estudio de la estabilidad de cúmulos cargados que presentamos en la sección anterior.

Los resultados ALL y MCP coinciden perfectamente en este análisis, y las máximas diferencias con respecto a otros valores reportados para estas cantidades son 0.40 y 0.56 eV para los cálculos ALL y MCP respectivamente, considerando el Al₃ y el Al₄.

Análisis Vibracional

En la Tablas 10 y 11 reportamos los resultados del estudio del análisis vibracional, realizado solamente para las configuraciones más estables en cada caso. Las frecuencias armónicas obtenidas a través de los cálculos ALL y los MCP se encuentran en estas tablas. En todos los casos se utilizó la aproximación armónica.

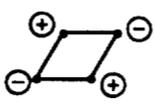
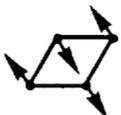
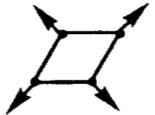
Para todos los sistemas los valores de las frecuencias son positivos, con lo cual se confirma que todas las configuraciones corresponden a valores mínimos en la superficie de energía potencial. En estas tablas también se reporta la representación irreducible para cada modo normal de vibración, junto con la actividad espectral esperada. Los valores para el Al₄, reportados en la Tabla 11, indican que las frecuencias armónicas para este sistema se encuentran entre 59 (62) y 302 (331) cm⁻¹. Los valores entre paréntesis son los obtenidos con MCP. Hasta donde sabemos, no existen resultados experimentales de estas cantidades ni para el trímero ni para el tetrámero. El valor tan pequeño de la frecuencia b_{1u} para el Al₄ refleja lo plana que es la superficie de energía potencial para este sistema. El intercambio entre una estructura tridimensional y una plana no representa una ganancia grande en la estabilidad del sistema. Es importante recordar que los efectos anarmónicos no se están tomando en cuenta, y esto podría ser particularmente importante en los modos normales más bajos en energía.

En las mismas tablas también se reportan los resultados para los sistemas mono cargados. Podemos ver que las frecuencias obtenidas con los cálculos ALL son más pequeñas que las del MCP en casi todos los casos. La única excepción es en el primer modo normal del Al_4^{+1} , en el cual el valor ALL es 7 cm^{-1} mayor que el MCP. Los resultados de las frecuencias reflejan el hecho de que los cálculos MCP subestiman las distancias de enlace en todas las estructuras que presentamos en las Figuras 2, 4 y 5, generando por esto valores en los modos normales de vibración más grandes.

Tabla 10.- Asignación de los modos fundamentales para las frecuencias armónicas (en cm^{-1}), actividad espectral y descripción de las vibraciones para las estructuras más estables del Al_n y el Al_n^{+1} ($n=2$ y 3). Los cálculos son a nivel NLSD, con Perdew-Wang para el intercambio y Perdew para la correlación.

			Al_n^0		Al_n^{+1}		
n	asignación	actividad espectral	ALL ν (cm^{-1})	MCP ν (cm^{-1})	ALL ν (cm^{-1})	MCP ν (cm^{-1})	descripción de las vibraciones
2	σ_g^+	R	238	256	134	170	
3	e'	R+IR	228	258	134	192	
	e'	R+IR	230	262	137	195	
	a_1'	R	335	378	238	300	

Tabla 11.- Asignación de los modos fundamentales para las frecuencias armónicas (en cm^{-1}), actividad espectral y descripción de las vibraciones para las estructuras más estables del Al_4 y el Al_4^{+1} . Los cálculos son a nivel NLS, con Perdew-Wang para el intercambio y Perdew para la correlación.

			Al_n^0		Al_{n+1}		
n	asignación	actividad espectral	ALL ν (cm^{-1})	MCP ν (cm^{-1})	ALL ν (cm^{-1})	MCP ν (cm^{-1})	descripción de las vibraciones
4	b_{1u}	IR	59	62	55	48	
	a_g	R	160	188	85	142	
	b_{2u}	IR	205	228	161	192	
	b_{3u}	IR	282	318	203	243	
	a_g	R	284	319	227	265	
	b_{1g}	R	302	331	247	284	

Conclusiones

En esta sección se presentó una comparación de los resultados obtenidos usando dos niveles de cálculo, ALL y MCP, a través de un estudio dentro de la teoría de funcionales de la densidad. Se probaron diferentes configuraciones para el sistema Al_n (neutro y mono cargado), con n igual a 2, 3 y 4. Empezando con las mismas geometrías iniciales, los valores que se obtuvieron con ambos esquemas de cálculo coinciden. Los resultados de la optimización de geometría, así como las distancias de enlace, las diferencias de energía, los potenciales de ionización y las energías de atomización que hemos examinado, son similares con los dos métodos. Comparando con otros trabajos teóricos y experimentales reportados en la literatura, se puede ver que obtuvimos esencialmente las mismas conclusiones.

En este y en otros estudios se observa un incremento lento en los valores de los potenciales de ionización de los cúmulos Al_n . Todos los resultados reportados en la literatura hasta el momento, se pueden obtener si se toman en cuenta estados excitados que energéticamente están muy cercanos al estado basal.

Las energías de atomización que presentamos en esta sección se incrementan en función del tamaño del cúmulo y decrecen con el grado de ionización.

Del análisis vibracional para todos los estados basales se encuentra que, al no haber frecuencias con valores imaginarios, todas las configuraciones reportadas corresponden a mínimos en la superficie de energía potencial. En la asignación de los modos fundamentales de las frecuencias armónicas, es clara la concordancia entre los cálculos ALL y los MCP.

Se hizo una evaluación aproximada del tiempo de cómputo de ambos métodos, encontrando que un ciclo SCF se realiza en 0.36 segundos con los MCP, mientras que para el cálculo ALL se tarda 0.88 segundos en una challenge con 12 procesadores.

Con este trabajo se ha mostrado que los cálculos ALL y los MCP generan esencialmente los mismos resultados en los casos de superficies de energía potencial muy planas. El tamaño de los sistemas que pueden ser estudiados con cálculos ALL es mucho más pequeño que aquéllos que el método MCP podría realizar. La mayoría de los estudios experimentales, como el de las reacciones de quimisorción de moléculas pequeñas en cúmulos de aluminio, involucran sistemas grandes y no pequeños. Paradójicamente, los sistemas que experimentalmente son viables, teóricamente resultan muy difíciles y en ocasiones imposibles, como si los cúmulos se esforzaran en esconder sus características y no mostrar su reactividad para permanecer siempre impredecibles, o como una muestra más de las limitaciones del hombre para entender a la naturaleza. Poder explicar y predecir la reactividad de los cúmulos en función de su tamaño es importante, para lo cual, tener la capacidad de crecer el tamaño de los sistemas y estudiarlos teóricamente es fundamental. Estos resultados muestran que con cálculos MCP esto es posible.

El caso del Al_4 y del Al_4^+

Detalles Computacionales

Al igual que en el estudio comparativo anterior, en esta sección se utilizó el programa deMon^{32,33}. Los cálculos que aquí se realizaron son tomando en cuenta a todos los electrones.

La parte local de la energía de intercambio y correlación (LSD) corresponde a la parametrización de Vosko, Wilk y Nusair²² mientras que la no localidad (NLSD) se introdujo a través de la expansión en gradientes de Perdew y Wang para el intercambio³⁴ y de Perdew^{24,25} para la correlación. Los potenciales no locales se incluyen explícitamente en el procedimiento autoconsistente (SCF).

El conjunto de bases orbitales es (6321/521/1*), y fueron optimizadas de acuerdo con Godbout *et al*³⁶.

La densidad de carga se ajusta analíticamente, pero para el potencial de intercambio y correlación el ajuste es numérico. Para esto se utiliza una malla fina (FINE grid)³⁷, compuesta por 32 capas radiales y 26 puntos angulares por capa³⁸. Al final de cada procedimiento SCF, la contribución del intercambio y la correlación a los gradientes de la energía se calcula utilizando una integración numérica en una malla aumentada, que tiene las mismas 32 capas radiales con 50, 110 ó 194 puntos angulares por capa³⁸.

Las frecuencias armónicas se obtuvieron diagonalizando la matriz de las constantes de fuerza cartesianas. Los elementos de esta matriz son evaluados con una diferenciación numérica de los gradientes analíticos⁴⁸ usando diferentes desplazamientos (GSTEP) desde la geometría optimizada y para las 3N coordenadas. Se utilizaron varios valores de GSTEP y dos criterios de convergencia en la densidad (10^{-4} y 10^{-6}).

Las superficies de energía potencial (SEP) se obtuvieron a través de cálculos de un solo punto, cambiando en cada cálculo las distancias y los ángulos de enlace. Para todos los cálculos se utilizó una malla fina (FINE grid) como la descrita anteriormente. Sólo para algunos puntos problemáticos se recurrió a una malla más grande compuesta por 32 puntos radiales y 194 angulares. A esta malla se le conoce como extrafina (EXTRAFINE grid).

Análisis vibracional

En la Tabla 12 se presentan la simetría, el valor de la multiplicidad, los ángulos de enlace, las distancias interatómicas y las energías relativas al estado basal, para las estructuras del Al₄ (neutro y catiónico) más estables. Estas configuraciones son las que se encontraron en el trabajo que se discutió en la sección anterior, y se reportan acompañadas de otros resultados teóricos con el objeto de poder comparar.

Las distancias de enlace para las estructuras D_{2h} son más pequeñas que para las D_{4h}, siendo la estructura rómbica la más estable tanto para el sistema neutro como para el catión. Comparando con los resultados de Jones^{17,18} se puede ver que los cálculos a nivel LSD generan distancias más

Tabla 12. Simetrías, multiplicidades (2S+1), ángulos de enlace (α), distancias interatómicas (R_e en Å) y energías relativas al estado basal (ΔE en eV) para las estructuras de más baja energía del Al_4 (neutro y catiónico). Se acompañan de otros resultados teóricos para poder comparar.

Sistema	Simetría	2S+1	α	R_e	ΔE
Al_4^0	D_{2h}	triplete	69.31	2.56	0.00
	D_{4h}	triplete	90.0	2.69	0.01
Al_4^{+1}	D_{2h}	cuarteto	74.50	2.71	0.00
	D_{4h}	cuarteto	90.0	2.78	0.03
Meier <i>et al</i> ¹⁵ CI					
Al_4^0	D_{2h}	triplete	74.0	2.63	0.00
	D_{4h}	triplete	90.0	2.70	0.04
Al_4^{+1}	D_{2h}	cuarteto	70.0	2.72	0.00
Jones ^{17,18} LSD					
Al_4^0	D_{2h}	triplete	56.5	2.47	0.00
	D_{4h}	triplete	90.0	2.56	0.39

cortas y valores de la energía relativa más grandes. En la Tabla 12 se encuentra una concordancia completa entre nuestros resultados y otros provenientes de diferentes cálculos *ab-initio*, aún cuando aparece una discrepancia con los valores de Meier y sus colaboradores¹⁵, ya que ellos encuentran que el ángulo de enlace para el Al₄ rómbico es más grande que el del rombo catiónico, y nosotros encontramos exactamente lo contrario. La misma tabla muestra que la estructura cuadrada y la rómbica están prácticamente degeneradas, tanto en los cúmulos neutros como en los mono cargados.

En las Tablas 13 y 14 se encuentran los resultados de las frecuencias armónicas que obtuvimos con diferentes valores del GSTEP, usando la convergencia en la densidad estandar de 10^{-4} . Para el cúmulo neutro con estructura rómbica, aparecen cuatro frecuencias imaginarias (constantes de fuerza negativas) cuando se utiliza un GSTEP igual a 0.001 u.a., mientras que cuando el desplazamiento es mayor o igual a 0.04 u.a. todas las frecuencias son positivas. Para el cuadrado neutro, los cambios en el valor del GSTEP no afectan mucho los resultados, ya que en todos los casos se encuentran frecuencias reales. El comportamiento del rombo catiónico es el mismo que el que se encontró para la estructura rómbica neutra, salvo que en este caso el valor más pequeño del GSTEP que se tiene que utilizar con el objeto de obtener frecuencias positivas es de 0.03 u.a. El cuadrado mono cargado presenta siempre valores de frecuencias imaginarias, aún con el mayor valor del GSTEP utilizado en este estudio.

La exagerada variación en los resultados de las Tablas 13 y 14, los cuales fueron obtenidos con las opciones de cálculo usuales, indican que los valores no están bajo control apropiadamente, y advierten que los criterios de convergencia en los ciclos SCF no parecen estar limitados correctamente.

En las Tablas 15 y 16 se muestra la variación de las frecuencias vibracionales en función de los criterios de convergencia en la densidad, para los cúmulos neutros y cargados respectivamente. En estas tablas se

puede observar la extrema sensibilidad a la precisión del cálculo. En todos estos resultados se utilizó como valor del GSTEP 0.02 u.a.

Tabla 13. Frecuencias vibracionales (en cm^{-1}) obtenidas con diferentes valores del GSTEP (en u.a.) para el Al_4^0 (rómbo y cuadrado).

GSTEP		0.001	0.01	0.02	0.03	0.04	0.10
Al_4^0	D_{2h}						
	b _{2u}	526i	293i	139i	117i	57	76
	a _g	185i	119i	107	130	143	162
	b _{1u}	150i	87i	136	146	149	179
	b _{3u}	103i	109	288	293	294	291
	a _g	280	272	300	300	300	302
	b _{2g}	318	297	359	362	360	337
	D_{4h}						
	b _{1g}	75	70	69	68	69	64
	b _{2u}	77	76	75	73	75	75
	b _{2g}	194	194	197	200	199	191
	e _u	204	208	215	228	236	244
	e _u	219	219	232	260	264	259
	a _{1g}	263	264	266	271	272	269

Tabla 14. Frecuencias vibracionales (en cm^{-1}) obtenidas con diferentes valores del GSTEP (en u.a.) para el Al_4^{+1} (rómbo y cuadrado).

GSTEP		0.001	0.01	0.02	0.03	0.04	0.10
Al_4^{+1}	D_{2h}						
	b_{2u}	535i	352i	118i	67	72	69
	a_g	152i	103i	79	84	89	100
	b_{1u}	111i	74i	115	125	129	153
	b_{3u}	178	145	240	238	237	231
	a_g	211	219	248	247	248	243
	b_{2g}	248	249	286	278	280	250
	D_{4h}						
	b_{1g}	57i	66i	39i	28i	24i	42i
	b_{2u}	41i	25i	20i	20i	20i	36
	e_u	52	43	76	126	150	178
	e_u	72	135	130	159	167	187
	a_{1g}	233	232	230	234	234	231
	b_{2g}	246	243	240	241	241	244

Las frecuencias imaginarias para las estructuras D_{2h} se vuelven reales cuando el criterio de convergencia en la densidad es igual a 10^{-6} , indicando que estas son configuraciones mínimas en la superficie de energía potencial, ya que todas las frecuencias normales de vibración son positivas. Para el cuadrado catiónico, se encuentra una frecuencia

imaginaria aún con el menor valor del criterio en la convergencia, sugiriendo con esto que es un estado de transición.

En resumen, para el cúmulo Al_4 neutro encontramos dos estructuras isoméricas, la cuadrada y la rómbica. Ambas son estables y están prácticamente degeneradas. Para el Al_4^{+1} , el rombo es la geometría estable mientras que el cuadrado es un estado de transición.

Tabla 15. Frecuencias vibracionales (cm⁻¹) obtenidas con un valor del GSTEP igual a 0.02 u.a. y con dos criterios de convergencia en la densidad (ρ) para Al_4^0 (róbico y cuadrado).

		$\rho = 10^{-4}$	$\rho = 10^{-6}$
Al_4^0	D_{2h}		
	b _{2u}	139i	59
	a _g	107	160
	b _{1u}	136	205
	b _{3u}	288	282
	a _g	300	284
	b _{2g}	359	302
	D_{4h}		
	b _{1g}	69	38
	b _{2u}	75	68
	b _{2g}	197	159
	e _u	215	242
	e _u	232	251
	a _{1g}	266	265

Tabla 16. Frecuencias vibracionales (cm-1) obtenidas con un valor del GSTEP igual a 0.02 u.a. y con dos criterios de convergencia en la densidad (ρ) para Al_4^{+1} (rómico y cuadrado).

		$\rho = 10^{-4}$	$\rho = 10^{-6}$	
Al_4^{+1}	D_{2h}	<i>b_{2u}</i>	118i	55
		<i>a_g</i>	80	85
		<i>b_{1u}</i>	115	161
		<i>b_{3u}</i>	239	203
		<i>a_g</i>	248	227
		<i>b_{2g}</i>	286	247
	D_{4h}	<i>b_{1g}</i>	39i	57i
		<i>b_{2u}</i>	20i	41
		<i>e_u</i>	76	178
		<i>e_u</i>	130	180
		<i>a_{1g}</i>	230	225
		<i>b_{2g}</i>	240	241

Superficies de Energía Potencial

Con el objeto de confirmar la confiabilidad de los resultados del análisis vibracional, calculamos las superficies de energía potencial (SEP) a lo largo de diferentes modos normales de vibración. Las SEP fueron calculadas punto a punto, con diferentes valores de ángulos y de distancias

de enlace. Los resultados para el Al_4^0 se presentan en la Figura 6, donde se puede ver que aparecen dos mínimos en las curvas de energía potencial, uno cuando el valor del ángulo de enlace es 70 grados (estructura rómbica) y el otro cuando es 90 grados (estructura cuadrada). La diferencia de energía entre ambos es prácticamente cero. La distancia de enlace cambia de 2.6 Å para el rombo a 2.7 Å para el cuadrado, coincidiendo con los valores obtenidos a través de la optimización de geometría que presentamos en la sección anterior, y que se encuentran resumidos en la Tabla 12.

En esta figura también se observa la presencia de tres mínimos locales cuando el ángulo de enlace es igual a 75 grados. La interpretación de esta situación será analizada al final de la sección.

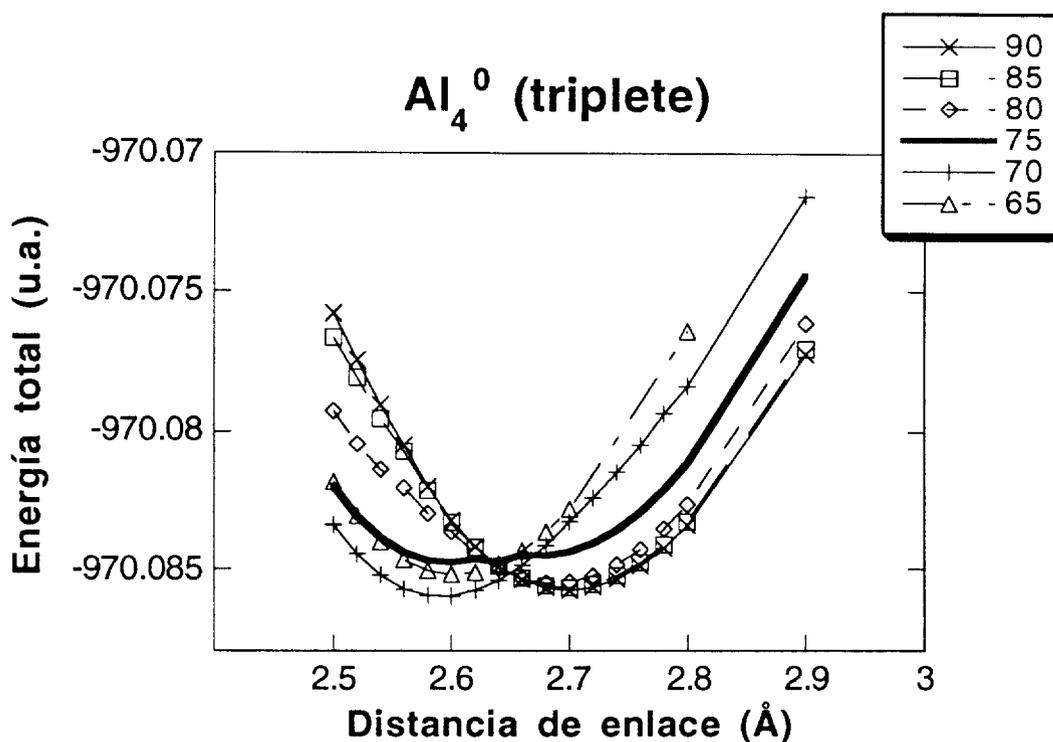


Figura 6. Diversos cortes sobre la superficie de energía potencial del Al_4^0 , calculada punto a punto, con diferentes valores de distancias y ángulos de enlace. Todas las estructuras son planas. Para los cálculos se utilizó la malla fina y la aproximación NLSD, con Perdew-Wang para el intercambio y Perdew para la correlación.

El análisis vibracional llevado a cabo para la estructura rómbica genera una frecuencia imaginaria cuando el criterio de convergencia en la densidad es igual a 10^{-4} y el GSTEP 0.02 u.a. Esta frecuencia cambia para ser real cuando el criterio de convergencia en la densidad es 10^{-6} . El modo normal de vibración correspondiente es aquél que mueve dos átomos de aluminio hacia afuera del plano estructural, tratando de producir una estructura tridimensional.

Para ver si el rombo es una configuración de energía mínima, calculamos la energía relativa en función del ángulo dihedro, manteniendo la distancia interatómica igual a 2.6 Å y el ángulo de enlace en 70 grados. Estos últimos valores son los del mínimo correspondiente de la Figura 6. En la Figura 7 graficamos la energía relativa en función del ángulo dihedral, moviendo el cúmulo desde una estructura plana hasta una tridimensional, como se indica en la misma figura.

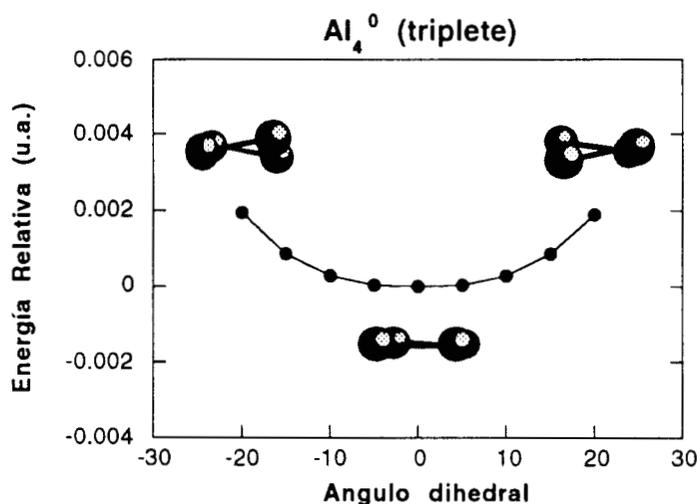


Figura 7. Energía relativa (en u.a.) en función del ángulo dihedral para la estructura rómbica del Al_4^0 . La distancia interatómica se fijó en 2.6 Å mientras que el ángulo de enlace se mantuvo en 70 grados. Sólo se varió el valor del ángulo dihedral. Para los cálculos se utilizó la malla fina y la aproximación NLSD, con Perdew-Wang para el intercambio y Perdew para la correlación.

La curva de energía potencial para el movimiento fuera del plano es extremadamente plana, lo cual racionaliza el hecho de que la frecuencia imaginaria que se obtiene con el criterio de convergencia en la densidad igual a 10^{-4} es errónea y es consecuencia exclusivamente de un problema numérico.

Para la estructura cuadrada del Al_4^0 , todas las frecuencias son positivas en todos los cálculos del análisis vibracional que realizamos y que están reportados en la Tablas 13 y 15. La frecuencia más pequeña corresponde al modo normal de vibración que mueve a los átomos de aluminio desde una estructura cuadrada hasta una rómbica. Confirmando que esta configuración es un mínimo a lo largo de este modo normal, en la Figura 8 graficamos la energía relativa en función del ángulo de enlace, manteniendo la distancia interatómica igual a 2.7 \AA , ya que este valor es el de la estructura cuadrada más estable de la Figura 6.

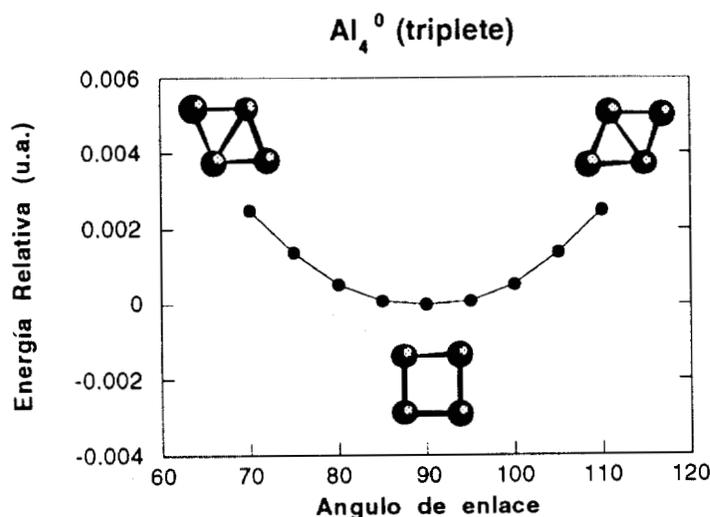


Figura 8. Energía relativa (en u.a.) en función del ángulo de enlace para la estructura cuadrada del Al_4^0 . La distancia interatómica se fijó en 2.7 \AA . Las estructuras son planas. Para los cálculos se utilizó la malla fina y la aproximación NLSD, con Perdew-Wang para el intercambio y Perdew para la correlación.

En esta figura podemos ver que la curva presenta un mínimo cuando el ángulo de enlace es igual a 90 grados, coincidiendo con los resultados del análisis vibracional.

La superficie de energía potencial del Al_4^{+1} para diferentes valores de distancias y ángulos de enlace se presenta en la Figura 9.

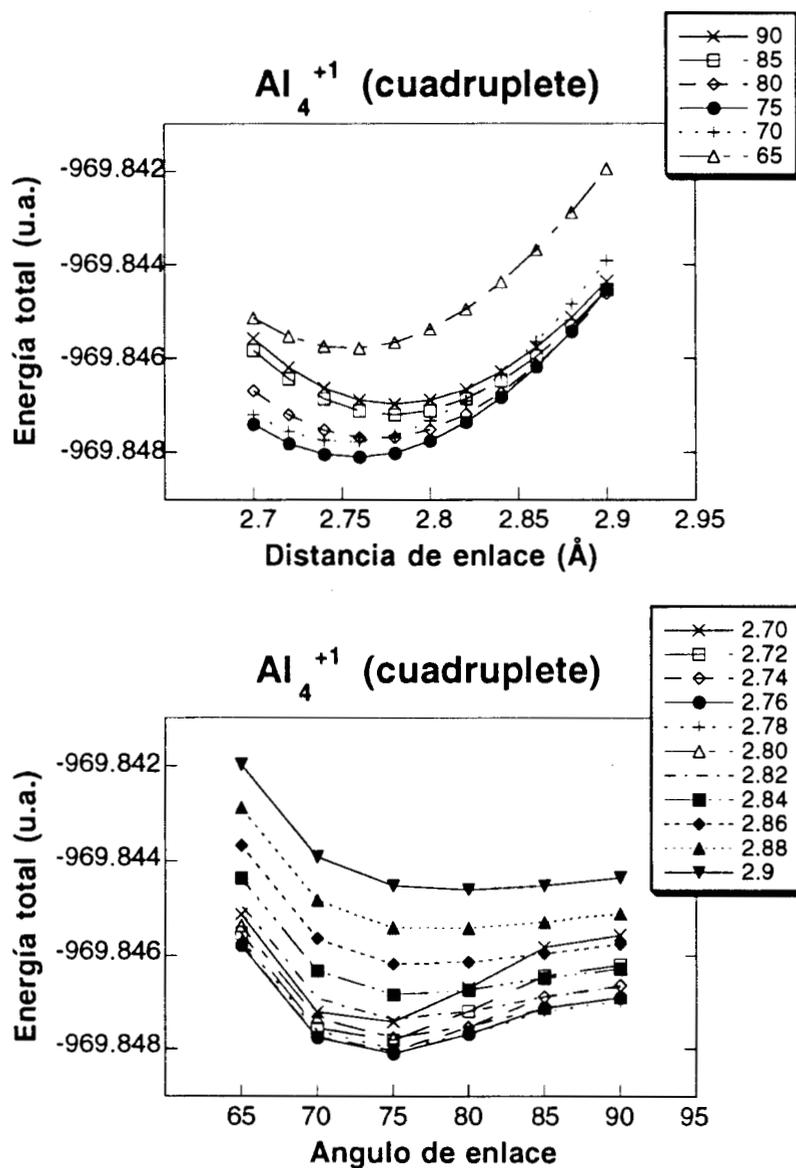


Figura 9. Diversos cortes sobre la superficie de energía potencial del Al_4^{+1} , calculada punto a punto, con diferentes valores de distancias y ángulos de enlace. Todas las estructuras son planas. Para los cálculos se utilizó la malla fina y la aproximación NLS, con Perdew-Wang para el intercambio y Perdew para la correlación.

En esta figura, claramente se encuentra que sólo se observa un mínimo en las curvas, cuando la distancia interatómica es 2.76 Å y el ángulo de enlace tiene un valor igual a 75 grados, concordando con los resultados obtenidos en la optimización de geometría que presentamos en la sección anterior y resumidos en la Tabla 12.

Similar al caso del sistema neutro, el análisis vibracional calculado para el rombo mono cargado resulta con una frecuencia imaginaria cuando el criterio de convergencia en la densidad es 10^{-4} y el GSTEP es igual a 0.02 u.a. Esta frecuencia imaginaria corresponde a un modo normal de vibración donde dos átomos de aluminio se mueven hacia afuera del plano estructural del cúmulo, tratando de generar una estructura tridimensional. Cuando el criterio de convergencia se cambia a 10^{-6} , la frecuencia imaginaria se convierte en real.

Con el objeto de verificar que la estructura presenta un valor mínimo a lo largo de este modo normal de vibración, calculamos la energía relativa para diferentes ángulos dihedrales, manteniendo la distancia y el ángulo de enlace iguales a 2.76 Å y 75 grados respectivamente, seleccionando estos valores del mínimo de la Figura 9.

Los resultados se presentan en la Figura 10, donde se observa que la curva de energía relativa es extremadamente plana. Igual que en el caso del rombo neutro, la frecuencia imaginaria es atribuida a problemas numéricos que desaparecen cuando el criterio de convergencia en la densidad es igual a 10^{-6} y el GSTEP vale 0.02 u.a.

Para el Al_4^{+1} cuadrado, el análisis vibracional genera frecuencias negativas, aún para los cálculos que tienen mayor precisión. Esta frecuencia imaginaria corresponde al modo normal que cambia a la estructura cuadrada en una rómbica. En la Figura 11 presentamos los resultados de la energía relativa en función del ángulo de enlace, fijando la distancia interatómica en 2.78 Å, que es el valor obtenido a través de la optimización de geometría.

Como se observa en la figura, a lo largo de este modo normal de vibración la curva de energía relativa presenta un máximo en función del ángulo de enlace, cuando este último tiene un valor de 90 grados. Esto

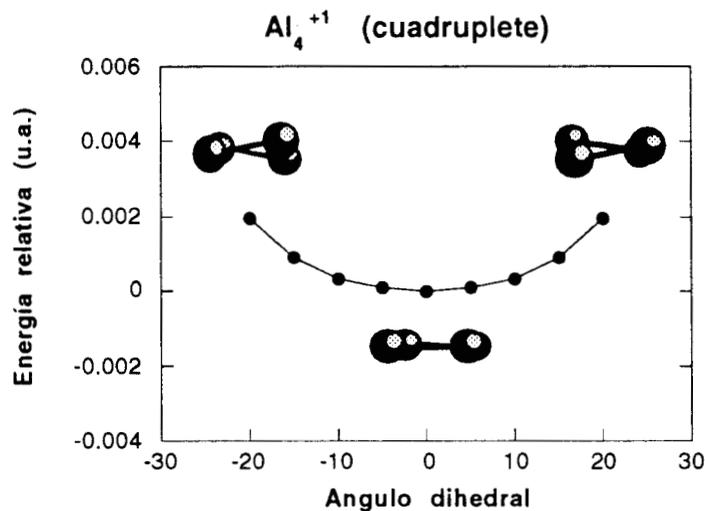


Figura 10. Energía relativa (en u.a.) en función del ángulo dihedral para la estructura rómbica del Al_4^{+1} . La distancia interatómica se fijó en 2.76 Å mientras que el ángulo de enlace se mantuvo en 75 grado. Sólo se varió el valor del ángulo dihedral. Para los cálculos se utilizó la malla fina y la aproximación NLSD, con Perdew-Wang para el intercambio y Perdew para la correlación.

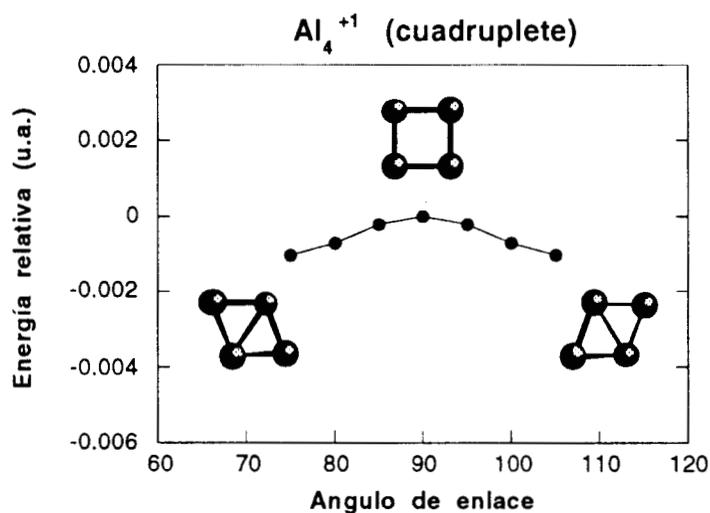


Figura 11. Energía relativa (en u.a.) en función del ángulo de enlace para la estructura cuadrada del Al_4^{+1} . La distancia interatómica se fijó en 2.78 Å. Las estructuras son planas. Para los cálculos se utilizó la malla fina y la aproximación NLSD, con Perdew-Wang para el intercambio y Perdew para la correlación.

comprueba que la estructura obtenida no es un mínimo y la simetría D_{4h} tiende a modificarse.

Para la estructura cuadrada del Al_4^{+1} el análisis vibracional indica que es un estado de transición con una frecuencia negativa que corresponde a la deformación rómbica del cuadrado, y esto coincide completamente con los resultados de la superficie de energía potencial.

Finalmente, en la Figura 6 se observa que, aún con el mejor nivel de convergencia en la densidad que utilizamos, aparecen tres mínimos locales cuando el ángulo de enlace es igual a 75 grados. Averiguando la naturaleza de estas facciones, calculamos cinco puntos con una malla extendida, conocida en el programa deMon como el "grid EXTRAFINE". La experiencia indica que las estructuras correspondientes a puntos estacionarios en una superficie de energía potencial plana, pueden ser muy sensibles al tamaño de la malla utilizada para el ajuste de la integración numérica. El efecto de la calidad de la malla está claramente ilustrado en la Figura 12.

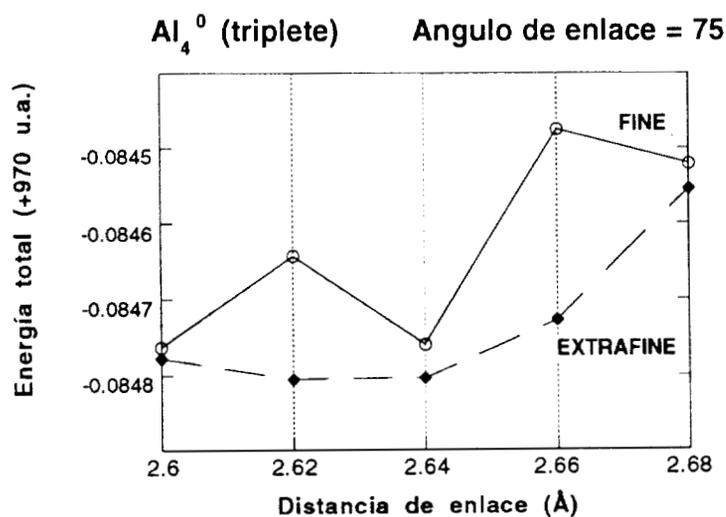


Figura 12. Energía total (en u.a.) para diferentes valores de la distancia de enlace del Al_4^0 . El ángulo de enlace es igual a 75 grados. Los cálculos son a nivel NLSD, con Perdew-Wang para el intercambio y Perdew para la correlación. Se utilizaron dos mallas diferentes, FINE y EXTRAFINE.

donde se observa que los mínimos locales son errores numéricos que pueden ser eliminados con una malla extendida. Es importante notar que el "ruido" numérico implica diferencias de energía del orden de 10^{-4} hartrees (aproximadamente un décimo de kcal/mol). En los casos en los que se observan este tipo de situaciones en una superficie de energía potencial, es importante examinar la calidad de la malla.

Conclusiones

Las superficies de energía potencial del Al_4^0 y del Al_4^{+1} presentan varios extremos que ponen a prueba los procedimientos usuales utilizados en la optimización de geometría dentro de la teoría de funcionales de la densidad.

Aquí calculamos las frecuencias armónicas para las estructuras más estables del Al_4^0 y del Al_4^{+1} . Examinamos los efectos de la variación del desplazamiento (GSTEP) utilizado en la evaluación por diferencias finitas del Hessiano, y del criterio de convergencia en la densidad. Concluimos que, si se quieren obtener resultados confiables en el cálculo del análisis vibracional de sistemas que presentan superficies de energía potencial extremadamente planas, es necesario utilizar un criterio de convergencia en la densidad pequeño, además del valor estandar para el GSTEP (0.02 u.a.)

Algunos puntos de la superficie de energía potencial requieren del uso de una malla extendida (EXTRAFINE grid), con lo cual se puede ver que en los casos en los que se observa que la superficie presenta "rugosidades" se debe examinar la calidad de la malla que se está utilizando.

Los trabajos reportados en la literatura hasta el momento no han sido capaces de resolver la controversia acerca de la estructura del tetrámero de aluminio. Este cúmulo, al estar formado por cuatro átomos, es el sistema más pequeño que puede presentar una estructura tridimensional y precisamente en esto radica la complejidad en la

determinación de su naturaleza estructural. Por esta razón, resulta ser un caso con el cual se pueden estudiar las fortalezas y debilidades de los métodos de cálculo dentro de la teoría de funcionales de la densidad, determinando las condiciones necesarias para localizar los mínimos y caracterizar las superficies de energía potencial, sobretodo cuando éstas son extremadamente planas. De hecho, cuando las diferencias de energía son tan pequeñas, el concepto de una única geometría de equilibrio pierde sentido ya que los átomos pueden moverse a porciones de la superficie de energía potencial que son perfectamente accesibles. Aún así, en este trabajo encontramos que para el Al_4^0 , el rombo y el cuadrado son estructuras isoméricas que están prácticamente degeneradas, mientras que para el Al_4^{+1} el rombo es el estado basal y el cuadrado es un estado de transición. Con esto se contribuye a la resolución de la polémica acerca de la naturaleza del estado basal del cúmulo formado por cuatro átomos de aluminio.

Estos trabajos fueron publicados en tres partes.

La estabilidad de cúmulos cargados se publicó en 1994, en el *Phys. Rev. B.* volumen 49, página 17464, bajo el título "Stability of charge aluminum clusters". Los autores son Ana Martínez y Alberto Vela.

El estudio comparativo fue publicado en 1995 en el *J. Chem. Phys.* volumen 101, página 10677, con el título "Aluminum clusters: A comparison between all electron and model core potential calculations". Los autores son Ana Martínez, Alberto Vela, Dennis R. Salahub, Patrizia Calaminici y Nino Russo.

La última parte de este Capítulo está en prensa en la revista *Chem. Phys. Lett.*, bajo el título de "Achieving reliability of calculations for flat potential surfaces in Density Functional Theory. The case of Al_4 and Al_4^{+1} ". Los autores son Ana Martínez, Alberto Vela y Dennis R. Salahub.

Referencias

- (1) Hanley, L.; Ruatta, S. A.; Anderson, S. L. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 260.
- (2) Jarrold, M. F.; Bower, J. E.; Krauss, J. S. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 3876.
- (3) Cox, D. M.; Trevor, D. J.; Whetten, R. L.; Kaldor, A. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 421.
- (4) Schriver, K. E.; Persson, J. L.; Honea, E. C.; Whetten, R. L. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *64*, 2539.
- (5) Cox, D. M.; Trevor, D. J.; Whetten, R. L.; Rohlfing, E. A.; Kaldor, A. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4651.
- (6) Howard, J. A.; Sutchiffer, R.; Tse, J. S.; Dahmane, H.; Mile, B. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 3595.
- (7) Ekardt, W. *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 9993.
- (8) Hintermann, A.; Manninen, M. *Phys. Rev. B.* **1983**, *27*, 7262.
- (9) Heer, W. A. d.; Milani, P.; Chatelain, A. *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *63*, 2843.
- (10) Tomanek, D.; Mukherjee, S.; Bennemann, K. H. *Phys. Rev. B.* **1983**, *28*, 665.
- (11) Pacchioni, G.; Koutecky, J. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 242.
- (12) Koutecky, J.; Pacchioni, G.; Jeung, G. H.; Hass, E. C. *Surf. Sci.* **1985**, *156*, 650.
- (13) Bauschlicher, C. W.; Petterson, L. G. M. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 2226.
- (14) Petterson, L. G. M.; Bauschlicher, C. W.; Halicioglu, T. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 2205.
- (15) Meier, U.; Peyerimhoff, S. D.; Grein, F. *Z. Phys. D.* **1990**, *17*, 209.
- (16) Upton, T. H. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 2168, Upton, T. H. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 7054.

- (17) Jones, R. O. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 67, 224.
- (18) Jones, R. O. *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 1194.
- (19) Robles, J.; Martínez, A.; Vela, A. *Nanostructured Materials*. **1993**, 2, 157.
- (20) *Density Functional Methods in Chemistry*; Labanowski, J.; Andzelm, J., Ed.; Springer: New York, 1991.
- (21) Fitzgerald, C.; Andzelm, J. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 1053.
- (22) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.
- (23) Becke, A. D. *Phys. Rev. A*. **1988**, 38, 3098.
- (24) Perdew, J. *Phys. Rev. B*. **1986**, 33, 8822.
- (25) Perdew, J. *Phys. Rev. B*. **1986**, 38, 7406(E).
- (26) Rao, B. K.; Jena, P. *Phys. Rev. B*. **1988**, 37, 2867.
- (27) Mayer, I. *Int. J. Quantum Chem.* **1986**, 29, 477.
- (28) Khanna, S. N.; Rense, F.; Buttet, J. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, 61, 535.
- (29) Harbola, M. K. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1992**, 89, 1036.
- (30) Parr, R. G.; Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7512.
- (31) Gázquez, J. L. In *Hardness*; K. D. Sen, Ed.; Springer-Verlag: Berlín, 1993; Vol. 80; pp 27.
- (32) St-Amant, A.; Salahub, D. R. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 169, 387.
- (33) Salahub, D. R.; Fournier, R.; Mlynarski, P.; Papai, I.; St-Amant, A.; Ushio, J. In *Density Functional Methods in Chemistry*; J. Labanowski and J. Andzelm, Ed.; Springer: Berlín, 1991.
- (34) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B*. **1986**, 33, 8800.
- (35) Andzelm, J.; Radzio, E.; Salahub, D. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 4573.
- (36) Godbout, N.; Salahub, D. R.; Andzelm, J.; Wimmer, E. *Can. J. Phys.* **1992**, 70, 560.
- (37) *DEMON. User's guide, version 1.0 beta.*; Biosym, San Diego, 1992.
- (38) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 2547.
- (39) Castro, M.; Salahub, D. R.; Fournier, R. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 8233.
- (40) Fournier, R. *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 1801.

- (41) Cai, M. F.; Djugan, T. P.; Bondybey, U. E. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *155*, 430.
- (42) Sunil, K. K.; Jordan, K. D. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 2774.
- (43) Bauschlicher, C. W.; Partridge, H.; Langhoff, S. R.; Taylor, P. R.; Walch, S. P. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 7007.
- (44) Huber, K. P.; Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure*; Van Nostrand-Reinhold: New York, 1979; Vol. 4.
- (45) Hamrick, Y. M.; Zee, R. J. V.; Weltner, J. W. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1767.
- (46) Calaminici, P.; Russo, N.; Toscano, M. *Z. Phys. D* **1995**, *sometido*.
- (47) Martínez, A.; Vela, A. *Phys. Rev. B.* **1994**, *49*, 17464.
- (48) Pulay, P. *Applications of Electronic Structure Theory*; New York, 1977; Vol. 4.

Reactividad del átomo de Molibdeno con H_2 , N_2 y O_2 .

Indice

Antecedentes	103
Detalles Computacionales	106
Resultados y Discusión	108
Resumen y Conclusiones	139
Referencias	143

Antecedentes

La reactividad de pequeños cúmulos metálicos es un tópico de gran interés debido a que estos sistemas pueden ser utilizados como modelos en el estudio de centros metálicos en los procesos catalíticos. Por ejemplo, la reacción de fijación de nitrógeno, de gran relevancia en la naturaleza y en la industria, siempre necesita de un metal de transición como catalizador. La enzima nitrogenasa que lleva a cabo el proceso de manera natural contiene átomos de Mo y Fe, mientras que a nivel industrial, en el proceso Haber-Bosch, se utiliza al Fe. El estudio de la quimisorción de N₂ en cúmulos de metales de transición podría ser útil para entender los factores que influyen la fijación de nitrógeno. La investigación de la fisisorción y de la quimisorción, así como de la inmersión de moléculas en cúmulos metálicos¹⁻⁵ ha sido posible gracias al espectacular progreso en los métodos utilizados. El desarrollo tanto de las teorías como de los experimentos ha generado un mayor conocimiento de muchas de las propiedades de estos agregados atómicos.

Una de las preguntas más importantes acerca del comportamiento de los cúmulos es el cambio de la reactividad en función del tamaño del sistema. Particularmente en los cúmulos formados por metales de transición se encuentra una dependencia dramática en función de su tamaño. Por ejemplo, Geusic y sus colaboradores^{6,7} reportaron que el Co y el Co₂ no reaccionan con deuterio (D₂) mientras que los cúmulos formados por 3, 4 y 5 átomos lo hacen completamente, para después hallar nuevamente no reactividad en los de 6, 7, 8 y 9 átomos. También muestran que el mecanismo de reacción de la quimisorción de N₂ es más parecido a la quimisorción disociativa del H₂ que a la quimisorción

molecular del CO. Lian *et al*⁸ con otros métodos experimentales que utilizan resonancia fluorescente, encontraron diferencias significativas en la reactividad de cúmulos de Mo. Los átomos y los dímeros de Mo no presentan reacción ni con H₂ ni con N₂, mientras que ambos reaccionan con O₂ espontáneamente. Por otro lado, observaron que los átomos tienen reactividad con C₂H₄ pero no con NH₃, mientras que el comportamiento de los dímeros frente a estas dos últimas moléculas es el inverso. Lian y sus colaboradores presentan una discusión de los posibles orígenes de esta situación utilizando las estructuras electrónicas de valencia del Mo y del Mo₂, y señalan que los cúmulos tienen mecanismos para reducir las interacciones repulsivas y que ésto no es posible en los átomos. También establecen que la retrodonación Π juega un papel importante. Sin embargo, para poder entender la relación entre las estructuras electrónicas y la reactividad es necesario realizar cálculos precisos. Aunado a esto es importante, para la comprensión de la dependencia de la reactividad con el tamaño de los cúmulos, realizar un estudio sistemático de los estados electrónicos basales del ML₂ (donde M es un metal de transición y L₂ es una molécula diatómica).

Existen reportados en la literatura muchos trabajos acerca de la reacción de átomos de metales de transición con la molécula de H₂⁹⁻²¹. La información teórica acerca de estos sistemas se puede resumir en los siguientes puntos. Primero, es necesario incluir la correlación electrónica cuando se quiere estudiar el problema de la disociación de la molécula de H₂. Segundo, los átomos metálicos son más reactivos si se encuentran en estados electrónicos excitados. Tercero, existen dos posibles situaciones de enlace, las que tienen simetría C_{2v} y las lineales con simetría C_{∞v}. Para la formación de las primeras estructuras es importante la presencia de enlaces híbridos "sd". En las reacciones de quimisorción disociativa de moléculas pequeñas en cúmulos formados por metales de transición, los orbitales "d" son extremadamente importantes. Cuarto, la fuerza del enlace M-H se ve influenciada por los efectos relativistas cuando M es Pt o Pd. Quinto, la reactividad es

diferente cuando los átomos están ionizados. Aún cuando estos estudios no se han realizado exclusivamente para el caso particular del átomo de Mo, es claro que todos estos factores también pueden ser importantes para este sistema.

Recientemente, Li y Balasubramanian¹⁷ reportaron los estados electrónicos y las superficies de energía potencial del Mo con H₂. Ellos realizaron cálculos de multiconfiguraciones (MCSCF), tomando en cuenta el espacio activo completo (CASSCF) e incluyendo los efectos relativistas (CI(RCI)). En este estudio encontraron que el estado basal de la molécula de MoH₂ es un ⁵B₂ con simetría C_{2v}. La distancia de enlace Mo-H es 1.67 Å y el ángulo H-Mo-H es igual a 116 grados. En este capítulo se presenta un estudio teórico de la interacción del átomo de Mo con H₂, para lo cual realizamos cálculos no relativistas dentro de la Teoría de funcionales de la densidad. Como se podrá ver mas adelante, nuestros resultados se comparan bien con los obtenidos por Li y Balasubramanian, lo cual significa que los efectos relativistas no son cruciales en la descripción cualitativa de estas reacciones.

Para la interacción de N₂ con cúmulos formados por metales de transición, la información experimental de particular relevancia reportada en la literatura indica que la reacción de disociación de la molécula de N₂, sin la presencia de grandes barreras de activación, es posible solamente con metales que tienen orbitales "d" parcialmente ocupados. Además, se ha observado que el Fe y el Cr son capaces de disociar a la molécula de N₂, mientras que el Ni y el Co no lo son. Para poder explicar las diferencias entre distintos metales y su capacidad de reacción con la molécula de N₂ es necesario realizar una investigación sistemática de las estructuras electrónicas. Siguiendo esta idea, Siegbahn y Blomberg²² realizaron un estudio teórico usando el método de espacio activo autoconsistente seguido por cálculos de multiconfiguraciones, reportando que las estructuras más estables presentan una simetría C_{2v}, lo mismo que se ha encontrado en los sistemas que han podido ser bien caracterizados experimentalmente. Bauschlicher *et al*²³ con cálculos

similares (CASSCF) descubren un comportamiento parecido para el N₂ y el CO. Ellos también estudiaron la ocupación de los orbitales "d" y establecieron algunos factores importantes para la disociación del enlace N-N.

Como mencionamos anteriormente, Lian y sus colaboradores⁸ realizaron experimentos detallados acerca de la reacción de átomos y dímeros de Mo con varias moléculas pequeñas. Con el objeto de explicar el comportamiento de estos sistemas, nosotros realizamos un estudio teórico, dentro de la teoría de funcionales de la densidad, de la interacción del átomo de Mo con H₂, N₂, y O₂. El sistema MoH₂ lo utilizamos para validar nuestra metodología, comparando nuestros resultados con los obtenidos a través de los cálculos relativistas reportados previamente¹⁷. Estudiamos MoN₂ y MoO₂ con la idea de obtener una explicación para los diferentes esquemas de reacción experimentales. En este trabajo se reportan para MoH₂, MoN₂ y MoO₂, las distancias de enlace, las geometrías de equilibrio, las energías de enlace, los estados electrónicos, los diagramas de orbitales moleculares que explican los posibles mecanismos de reacción, las frecuencias armónicas y las densidades de espín que podrían ser útiles en futuros estudios espectroscópicos. Con esto validamos nuestra metodología y realizamos el estudio de la reactividad del átomo de Mo.

Detalles Computacionales

Para realizar todos los cálculos se utilizó el programa deMon^{24,25}. La parte local de la energía de intercambio y correlación (LSD) corresponde a la parametrización de Vosko, Wilk y Nusair²⁶ mientras que la no localidad (NLSD) se introdujo a través del desarrollo en gradientes de Perdew y Wang para el intercambio²⁷ y de Perdew^{28,29} para la correlación. Se hicieron optimizaciones de geometría completas,

sin utilizar restricciones de simetría, sólo a nivel local (LSD). El potencial no local (NLSD) se incluyó de manera autoconsistente para la evaluación de la energía total.

El conjunto de bases orbitales Gaussianas que utilizamos es (633321/53211*/531+) para el átomo de Mo, (41) para el hidrógeno, (621/41/1*) para el nitrógeno y (621/41/1*) para el oxígeno. El conjunto de bases auxiliares necesarias para el ajuste de la densidad de carga y del potencial de intercambio y correlación es (5,5;5,5) para el átomo de Mo, (4;4) para el hidrógeno, (4,3;4,3) para el nitrógeno y (4,3;4,3) para el oxígeno. En esta notación, las funciones auxiliares para la corrección de la densidad de carga y del potencial de intercambio y correlación están separadas por un "punto y coma". Siguiendo la notación (k₁,k₂; l₁,l₂) el número de Gaussianas tipo "s" en las bases para la densidad de carga (el potencial de intercambio y correlación) están representadas por k₁(l₁), mientras que k₂(l₂) nos indica el número de funciones Gaussianas tipo "s", "p" y "d". Estas bases fueron optimizadas de acuerdo con Godbout *et al*³⁰.

La densidad de carga se ajusta analíticamente. Para el potencial de intercambio y correlación la corrección es numérica utilizando una malla fina (FINE grid)²⁴ compuesta por 32 capas radiales y 26 puntos angulares por capa³¹. Al final de cada procedimiento SCF, la contribución del intercambio y la correlación a los gradientes de la energía se calcula utilizando una integración numérica en una malla aumentada, que tiene las mismas 32 capas radiales con 50, 110, ó 194 puntos angulares por capa.

Anteriormente se indicó que la optimización de geometría se llevó a cabo a nivel LSD, sin restricciones de simetría. Para esto se utilizaron diferentes geometrías iniciales con el fin de localizar los mínimos en la superficie de energía potencial, y se probaron distintos valores de la multiplicidad de espín, obteniendo así la configuración más estable. Realizamos el análisis vibracional sólo para las estructuras basales, usando una diferenciación numérica de los gradientes con un

desplazamiento (GSTEP) igual a 0.02 u.a. y un criterio de convergencia en la densidad igual a 10^{-6} . Esto nos permite distinguir entre verdaderos mínimos y otros puntos críticos de la superficie de energía potencial. Debido a que las geometrías fueron optimizadas solamente a nivel local (LSD), las vibraciones armónicas también se calcularon bajo esta aproximación. Únicamente los valores de la energía total incluyen las correcciones no locales (NLSD).

Resultados y discusión.

Esta sección está organizada en tres subsecciones. En la primera se discute la comparación entre algunos de nuestros resultados y otros, experimentales y teóricos, publicados previamente en la literatura. Dado que en este trabajo se realizaron cálculos no relativistas dentro de la teoría de funcionales de la densidad, es importante asegurar el hecho de que los efectos relativistas no son cruciales para la descripción cualitativa de estas reacciones. Utilizamos al MoH₂ para esta prueba debido a que en la literatura¹⁷ están reportados los resultados de cálculos relativistas con multiconfiguraciones para este sistema. En la sección B describimos los resultados de la optimización de geometría del MoN₂ y del MoO₂, para en la última sección presentar los diagramas de orbitales moleculares y las densidades de espín de estos dos últimos sistemas, discutiendo la naturaleza del enlace de estas moléculas.

A. Optimización de geometría del MoH₂.

En la Tabla 1 se presentan algunas configuraciones electrónicas del átomo de Mo con sus respectivas energías relativas al estado basal.

Tabla 1. Algunas configuraciones electrónicas del átomo de Mo, junto con los valores de la energía relativa al estado basal. En esta tabla se reportan nuestros resultados a nivel LSD (Vosko, Wilk y Nusair²⁶), a nivel NLSD (Perdew y Wang para el intercambio²⁷ y Perdew para la correlación^{28,29}), algunos datos experimentales⁷ y los resultados de cálculos CI reportados previamente por Li y Balasubramanian¹⁷.

Configuración atómica del Mo	Energía Total (u.a.)		ΔE (kcal/mol)			
	LSD	NLSD	EXP	CI	LSD	NLSD
a ⁷ S	-3972.607515	-3977.271244	0.0	0.0	0.0	0.0
a ⁵ S	-3972.561507	-3977.230135	30.80	33.45	28.87	25.79
b ⁵ D	-3972.520464	-3977.182816	57.69	61.62	54.62	55.49

Comparamos nuestros resultados a nivel local (LSD) y no local (NLSD), con los datos experimentales³² y con resultados CI reportados en la literatura por Li y Balasubramanian¹⁷.

La configuración electrónica que encontramos es la misma que la experimental. Los valores calculados de las energías relativas al estado basal (a⁷S) son más pequeños que los experimentales. El error, que está entre 2 y 5 kcal/mol, es suficientemente pequeño como para tener confianza en la asignación teórica de los estados atómicos del átomo de Mo. También comparamos con los resultados relativistas de Li y Balasubramanian¹⁷, cuyos valores en las diferencias de energía son todos mayores que los experimentales.

Las diferencias en los cálculos CI y en los nuestros, con respecto a los valores experimentales, están dentro del mismo rango. Por esto se puede decir que nuestras energías de excitación para el átomo de Mo

están en concordancia con las experimentales y con las obtenidas a través de los cálculos CI relativistas.

En la Figura 1 se presentan las geometrías optimizadas para el sistema MoH₂. Como se indicó anteriormente, la optimización se hizo con cálculos locales (LSD), sin restricciones de simetría. Se muestran las distancias de enlace locales y las diferencias de energía no locales (NLSD) con respecto al nivel de disociación (sistema Mo(a⁷S) + H₂).

Para el MoH₂ la multiplicidad de espín más estable es el quintuplete, que se ubica a 10.64 kcal/mol por debajo del límite de disociación. La estructura basal tiene una simetría C_{2v} y presenta a la molécula de H₂ completamente disociada. También se encontraron estructuras con la misma simetría en la superficie de energía potencial del triplete y del singulete, a 11.69 y 46.43 kcal/mol respectivamente por encima del límite de disociación.

Como se puede ver en la misma Figura, se reportan otras estructuras optimizadas en la superficie de energía potencial del quintuplete, que son menos estables que el límite de disociación. También podemos ver que no hay mínimos lineales por debajo del sistema Mo(a⁷S) + H₂ y que no se presentan estructuras estables con simetría C_{2v} en la superficie de energía potencial del septuplete. Estos resultados son los mismos que los que se encuentran con los cálculos CI.

En la Tabla 2 se presenta la comparación entre nuestros resultados y los obtenidos con cálculos CI para la geometría más estable del MoH₂. En esta Tabla se encuentra que la geometría optimizada a nivel LSD tiene la distancia de enlace más larga y el ángulo de enlace más pequeño que la obtenida con los cálculos CI. Esto podría ser causado por los efectos relativistas, pero para la descripción cualitativa de la reactividad del átomo de Mo con moléculas pequeñas esto no es realmente crucial.

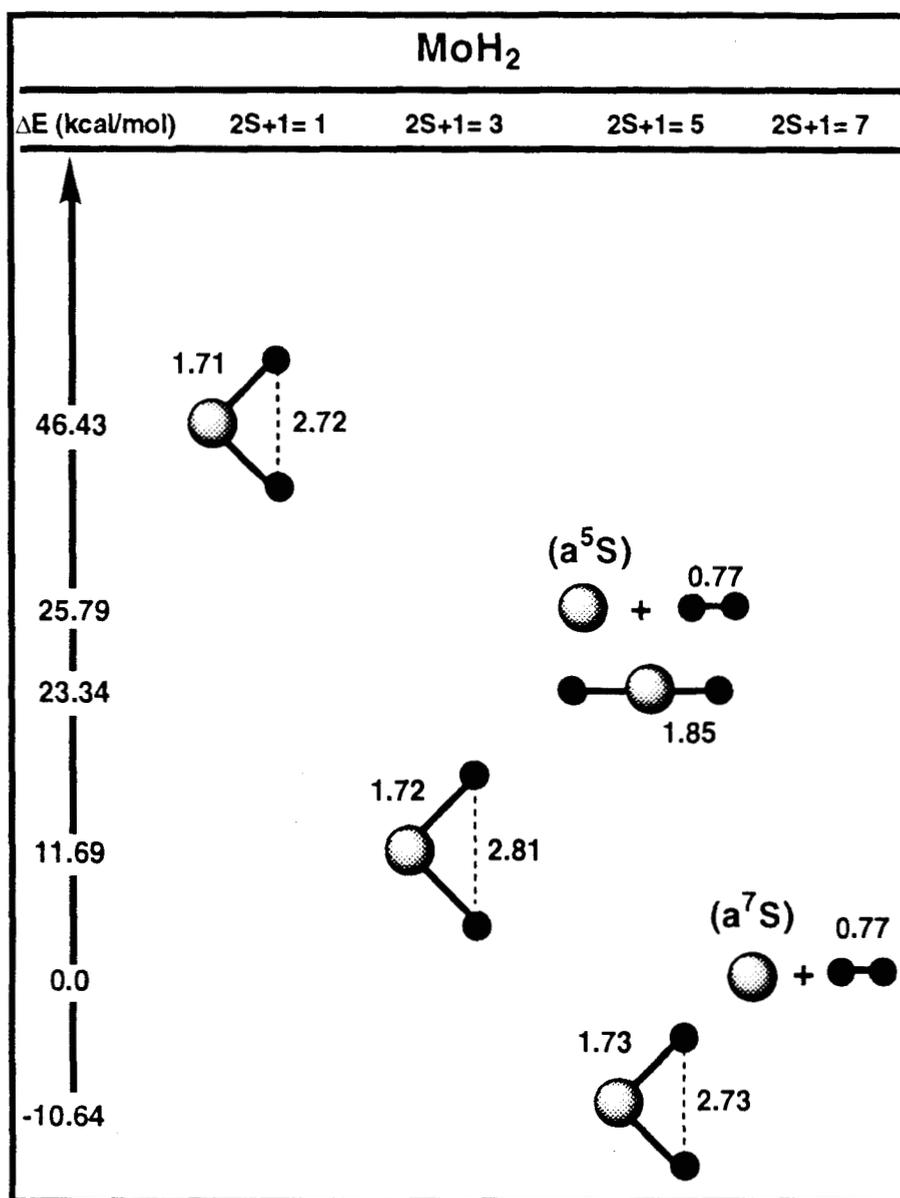


Figura 1. Geometrías optimizadas del sistema MoH₂ para diferentes valores de la multiplicidad de espín. Las geometrías fueron optimizadas a nivel LSD (Vosko, Wilk y Nusair²⁶). Se reportan las distancias de enlace (en Å) y las diferencias de energía (en kcal/mol) a nivel NLSD (Perdew y Wang para el intercambio²⁷ y Perdew para la correlación^{28,29}). Los resultados NLSD son cálculos de la energía para un solo punto utilizando la geometría optimizada a nivel LSD.

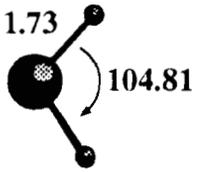
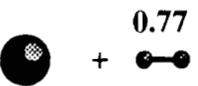
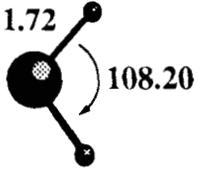
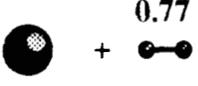
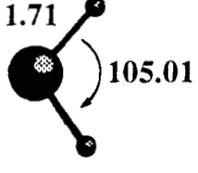
Tabla 2. Se presentan las distancias (R_e) y los ángulos de enlace (θ_e) (en Å y en grados respectivamente) para la geometría optimizada del MoH₂. Se reportan también los valores disponibles obtenidos con cálculos CI¹⁷. Las diferencias de energía son con respecto al sistema Mo(a⁷S) + H₂, y se obtuvieron a nivel NLSD. (Perdew y Wang para el intercambio²⁷ y Perdew para la correlación^{28,29}).

Estado	CI		LSD		ΔE (kcal/mol)		
	R_e	θ_e	R_e	θ_e	CI	LSD	NLSD
⁵ B ₁	1.67	116	1.72	105	-6.9	-16.56	-10.64

Las diferencias de energía presentes en la Tabla 2 son con respecto al nivel de disociación (sistema Mo(a⁷S) + H₂). Aquí es importante explicar que Li y Balasubramanian¹⁷ reportan los resultados obtenidos con la molécula ubicada en el plano "yz", y con el eje "z" dividiendo al ángulo de enlace H-Mo-H. Con esta orientación molecular, la configuración electrónica del estado basal es ⁵B₂. En este trabajo utilizamos la orientación molecular estándar³³, que sitúa a la molécula en el plano "xz" y al eje de simetría C₂ a lo largo del eje "z". Por esta razón el estado basal reportado en la Tabla es ⁵B₁. Sin tomar en cuenta esto, los resultados están en concordancia ya que el estado ⁵B₂ se convierte en el ⁵B₁ cuando se utiliza la orientación estándar. Para el estado ⁵B₁, la configuración electrónica de Kohn-Sham es idéntica a la configuración predominante en los cálculos CI.

En la Tabla 3 se reportan, para las geometrías más estables de los estados singlete, triplete, quintuplete y septuplete, las estructuras moleculares, los grupos puntuales de simetría, los estados electrónicos, las energías totales y las relativas al límite de disociación a nivel local

Tabla 3. Estructuras moleculares, grupos puntuales de simetría, estados electrónicos, energías totales y relativas a nivel local (LSD) y no local (NLSD), y configuraciones electrónicas de las geometrías más estables para los estados de espín quintuplete, septuplete, triplete y singulete del MoH₂. También presentamos las diferencias de energía de los cálculos CI. Los resultados NLSD fueron obtenidos a través de cálculos de un solo punto utilizando la geometría optimizada a nivel LSD.

Estructura	Grupo	Estado	Energía Total (u.a.)		DE (kcal/mol)			Configuración
			LSD	NLSD	CI	LSD	NLSD	
	C _{2v}	5B ₁	-3973.772696	-3978.467439	-6.90	-18.29	-10.64	b ₁ ² a ₁ ² b ₂ ¹ a ₁ ¹ a ₂ ¹ a ₁ ¹
		Mo (a ⁷ S) + H ₂ (1Σ _g ⁺)	-3973.743547	-3978.450484	0.0	0.0	0.0	
	C _{2v}	3B ₁	-3973.735880	-3978.431853	27.0	4.81	11.69	a ₁ ² b ₁ ² a ₁ ² a ₁ ¹ b ₂ ¹
	D _{∞h}	5Σ _g ⁺	-3973.712669	-3978.413279	16.60	19.38	23.34	σ _g ² σ _u ² δ _g ¹ δ _g ¹ π _g ¹ π _g ¹
		Mo (a ⁵ S) + H ₂ (1Σ _g ⁺)	-3973.697539	-3978.409375	33.45	28.87	25.79	
	C _{2v}	Singulete	-3973.692911	-3978.376481	41.0	33.50	46.16	

(LSD) y no local (NLSD), y las configuraciones electrónicas. También se presentan las diferencias de energía obtenidas con los cálculos CI. Para el quintuplete más estable, la diferencia de energía a nivel NLSD es alrededor de 4 kcal/mol más negativa que los valores CI. La estructura lineal, estado $^5\Sigma_g$, está situada a 23.34 kcal/mol por encima del límite de disociación (sistema Mo(a^7S) + H₂). Para este quintuplete en estado excitado, la diferencia entre nuestros resultados NLSD y los CI es de 7 kcal/mol aproximadamente. Estas diferencias son de esperarse, si consideramos que el error en los resultados CI reportados en la Tabla 1 es una sobreestimación de 4 kcal/mol, y que nuestro error en la misma Tabla es una subestimación de 5 kcal/mol. El quintuplete con estructura lineal cae por debajo del límite de disociación del quintuplete (Mo(a^5S) + H₂), situación que también se presenta en los resultados CI. Todo esto nos indica que la comparación entre los valores NLSD y los CI para la superficie de energía potencial con multiplicidad igual a cinco es favorable.

En la Figura 1 y en la Tabla 3 se reporta la geometría más estable para el triplete. Es una estructura con simetría C_{2v} y estado 3B_1 , menos estable que el límite de disociación por 11.69 kcal/mol. Cuando se optimizó esta estructura, para poder obtener la convergencia en el cálculo SCF primero se utilizó una ocupación fraccionaria de los orbitales. Se encontró una estructura con la misma geometría y cuatro orbitales con ocupación fraccionaria, situada a 31.25 kcal/mol por arriba del límite de disociación. Comparando este último valor con el resultado CI que también se presenta en la Tabla 3 para este estado 3B_1 , podemos ver que se obtienen prácticamente los mismos números en la energía relativa, salvo que para los cálculos que nosotros realizamos los orbitales no tienen una ocupación entera.

Para analizar esta situación, en la Figura 2 presentamos el diagrama de orbitales moleculares para la estructura que obtuvimos con ocupación fraccionaria. Es importante aclarar aquí que Li y Balasubramanian, utilizando cálculos CI, reportaron tres tripletes menos

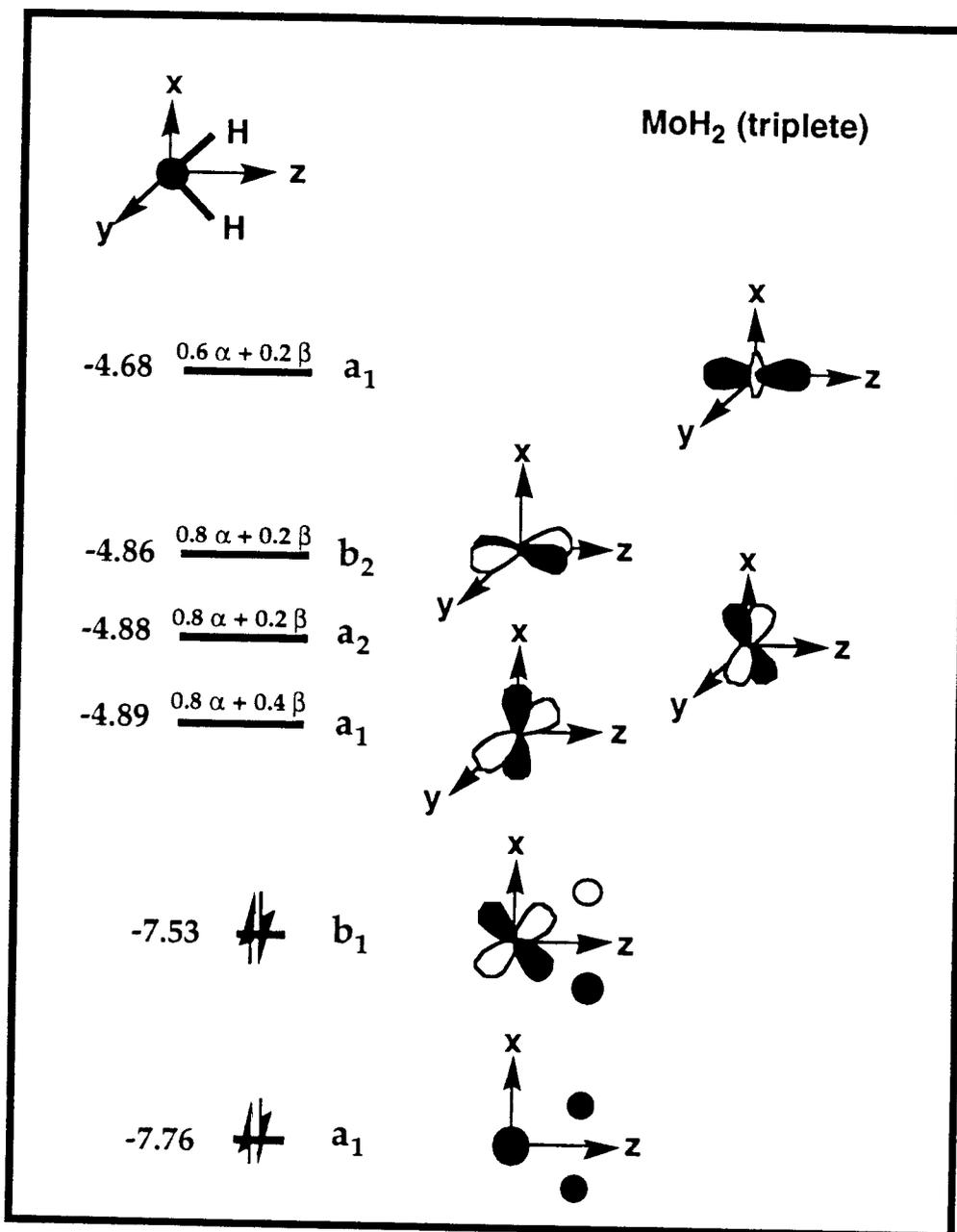


Figura 2. Diagrama de orbitales moleculares de la capa de valencia para el triplete del MoH₂. Se presenta la simetría, los valores propios de la energía (en eV) y los números de ocupación de los orbitales.

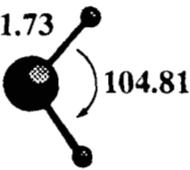
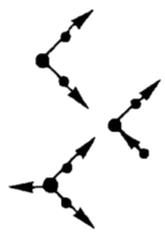
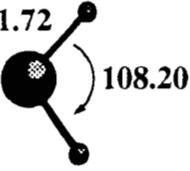
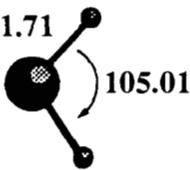
estables que el límite de disociación, con un valor entre 27 y 34.4 kcal/mol en la energía relativa.

En la Figura 2 se puede ver que los tripletes encontrados con los cálculos CI pueden ser asignados con este diagrama. Dependiendo de cuál de los tres orbitales con ocupación fraccionaria presenta ocupación entera, podemos encontrar el estado 3B_1 ($a_1a_2b_2$), el estado 3A_2 ($a_1a_2a_1$) y el estado 3B_2 ($a_1b_2a_1$). Cuando mejoramos el cálculo y eliminamos la ocupación fraccionaria obtenemos el estado 3B_1 , el cual es por cierto el más estable de estos tripletes tanto para los cálculos CI como para los nuestros. Sin embargo, nosotros encontramos esta configuración incluso con menor energía que el estado $^5\Sigma_g^+$, lo cual no está de acuerdo con los resultados CI. Hasta el momento no hemos encontrado una explicación al hecho de que los valores de la energía relativa del triplete no son similares a los de los cálculos CI, aún cuando la configuración electrónica del estado basal de este sistema es la misma para los dos esquemas teóricos.

En la Figura 1 y en la Tabla 3 se observa que el singulete más estable tiene simetría C_{2v} . Cuando se optimizó esta geometría utilizamos ocupación fraccionaria para poder lograr la convergencia. En este caso no tratamos después de obtener los resultados con una ocupación entera de los orbitales, ya que esta estructura es un estado excitado que está a 46.16 kcal/mol por arriba del límite de disociación. Por esta razón no podemos asignarle el estado electrónico. Los valores de la energía relativa a nivel NLSD son similares a los de los cálculos CI, y las geometrías son muy parecidas.

Con el objeto de asegurar que las geometrías optimizadas son mínimos en la superficie de energía potencial, realizamos los cálculos del análisis vibracional. En la Tabla 4 presentamos los resultados de este estudio vibracional sólo para las estructuras más estables del quintuplete, el triplete y el singulete. En la Tabla encontramos que todas las frecuencias son positivas. Todas las estructuras tienen situaciones de

Tabla 4. Estructuras moleculares, estados electrónicos basales, frecuencias armónicas (en cm⁻¹), asignación por simetría, actividad espectral y la descripción de las vibraciones para las estructuras más estables de los estados de espín quintuplete, triplete y singlete del MoH₂. Todos los cálculos del estudio vibracional fueron realizados a nivel LSD.

Estructura	Estado	Frecuencias armónicas (cm ⁻¹)	Asignación	Actividad Espectral	Descripción de las vibraciones
	5B ₁	419 1778 1793	a ₁ b ₁ a ₁	IR R, IR IR	
	3B ₁	493 1823 1834	a ₁ b ₁ a ₁	IR R, IR IR	
	Singulete	421 1812 1842	a ₁ b ₁ a ₁	IR R, IR IR	

enlace semejantes, lo que resulta en unas frecuencias armónicas equivalentes.

Como se puede ver de esta comparación, nuestros resultados están en general en concordancia con los experimentales y con los valores obtenidos con cálculos CI relativistas reportados previamente¹⁷. Los efectos relativistas no son trascendentales para una descripción cualitativa de estas reacciones, por lo cual podemos utilizar esta metodología para tratar de explicar el comportamiento experimental de estos sistemas. Dentro de la Teoría de funcionales de la densidad es posible estudiar la reactividad de átomos de metales de transición, utilizando las geometrías optimizadas y los cálculos del análisis vibracional a nivel LSD. Es relevante probar diferentes geometrías iniciales con distintos valores de la multiplicidad de espín durante el proceso de la optimización. Para la evaluación final de la energía es indispensable incluir las correcciones NLSD para obtener resultados confiables.

B. Optimización de geometría. MoN₂ y MoO₂.

Las geometrías optimizadas a nivel LSD para el MoN₂ y el MoO₂ se muestran en las Figuras 3 y 4 *. Se utilizaron varias geometrías iniciales y diferentes valores de la multiplicidad de espín, encontrando distintos puntos críticos en la superficie de energía potencial. Se reportan las distancias de enlace a nivel LSD y las diferencias de energía a nivel no local con respecto a los límites de disociación respectivos, sistemas (Mo(a⁷S) + N₂) y (Mo(a⁷S) + O₂).

* La Figura 4 se presenta más adelante, durante la discusión del sistema MoO₂.

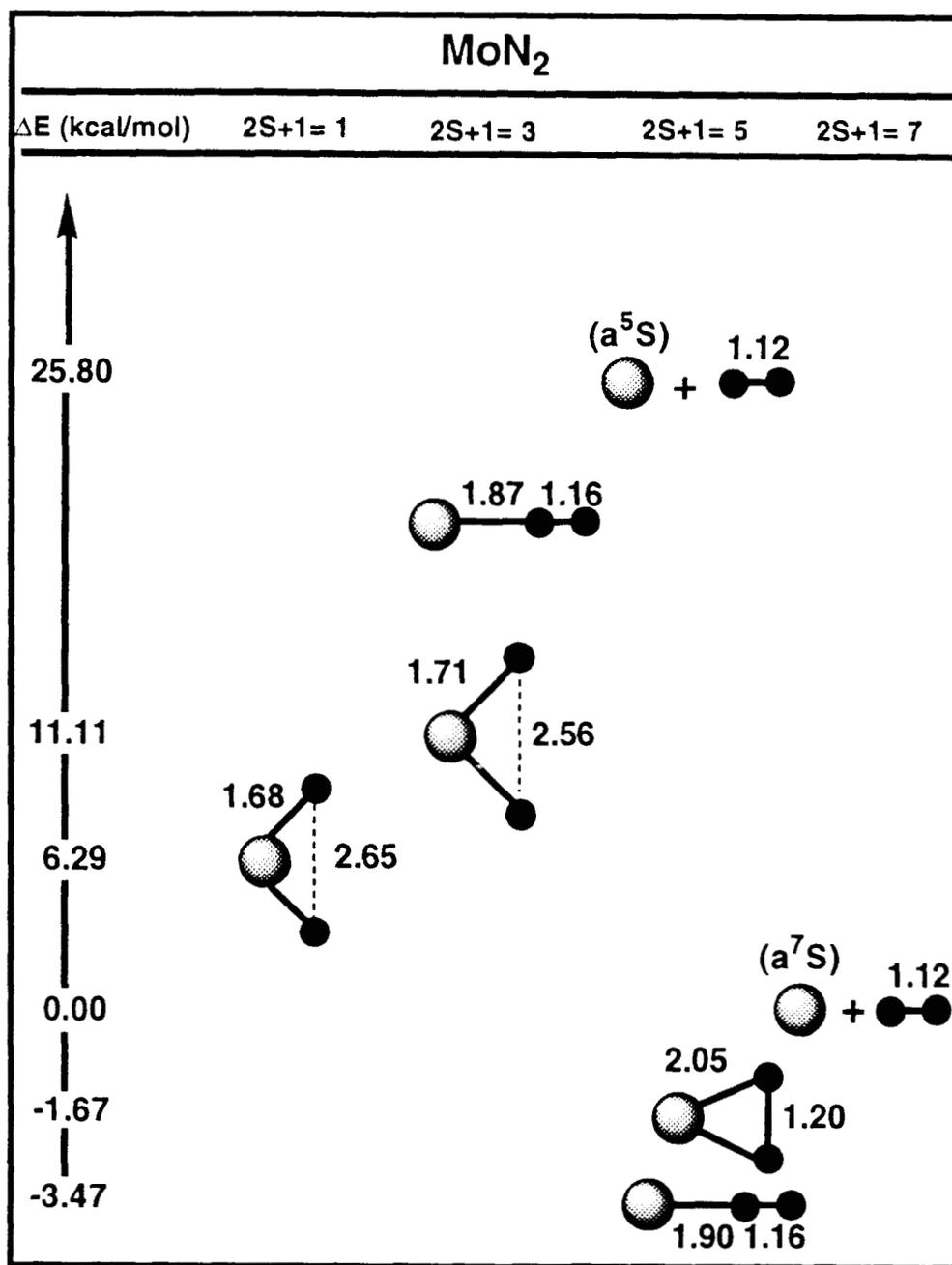


Figura 3. Geometrías optimizadas del sistema MoN₂ para diferentes valores de la multiplicidad de espín. Se reportan las distancias de enlace (en Å) a nivel LSD, y las diferencias de energía (en kcal/mol) a nivel NLSD.

Para el MoN₂ encontramos dos quintupletes diferentes con una estabilidad similar, la estructura lineal y la angular. En estos sistemas, la molécula de N₂ está enlazada molecularmente al átomo de Molibdeno. En las superficies de energía potencial del singulete y el triplete encontramos mínimos que presentan una estructura angular con el N₂ completamente disociado, pero que no son energéticamente estables ya que están por encima del límite de disociación. Para el septuplete no se encontró ninguna estructura mínima.

En la Tabla 5 se resume la información para este sistema. Se observa que el orden de estabilidad es diferente a nivel LSD que a nivel NLSD, lo que nos indica el hecho de que las correcciones no locales al intercambio y la correlación parecen ser incluso más importantes en la descripción del MoN₂ que en el caso de la reacción del átomo de Mo con la molécula de H₂. Las estructuras lineales y angulares en la superficie de energía potencial del quintuplete son estados estables con respecto al límite de disociación, tanto a nivel LSD como a nivel NLSD, e incluso se puede decir que ambos están prácticamente degenerados. Sin embargo, la energía relativa a nivel NLSD para estas dos estructuras es muy pequeña (3.47 y 1.67 kcal/mol respectivamente para la geometría lineal y la angular). Por esta razón, los resultados experimentales⁸ no muestran reacción del Mo con la molécula de N₂. Se ahondará en la explicación del comportamiento de la reactividad y de la naturaleza de las diferentes situaciones de enlace en las siguientes secciones.

En la Tabla 6 se presentan las frecuencias de vibración armónicas para las estructuras más estables del MoN₂ con diferentes valores de la multiplicidad de espín. Recordemos que el análisis vibracional fue realizado a nivel LSD. También presentamos los resultados para la molécula de N₂. Como se puede ver en esta Tabla, el valor experimental³⁴ para la frecuencia de vibración del N₂ es 2358.57 cm⁻¹ y el valor LSD es 2363 cm⁻¹, por lo cual la comparación entre el experimento y el valor obtenido con los cálculos LSD es satisfactoria. Analizando las vibraciones de las estructuras con simetría C_{2v}, se

Tabla 5. Estructuras moleculares, grupos puntuales de simetría, estados electrónicos, energías totales y relativas a nivel local (LSD) y no local (NLSD), y configuraciones electrónicas de las geometrías más estables para los estados de espín quintuplete, septuplete, singulete y triplete del MoN₂. Los resultados NLSD fueron obtenidos a través de cálculos de un solo punto utilizando la geometría optimizada a nivel LSD.

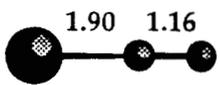
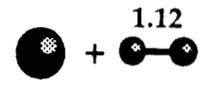
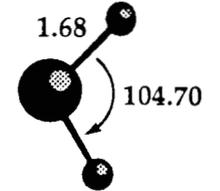
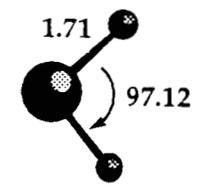
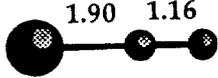
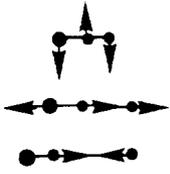
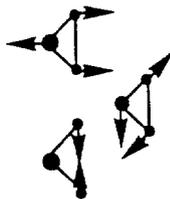
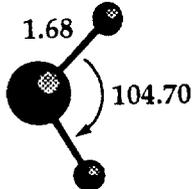
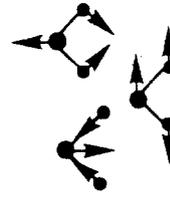
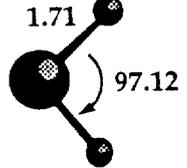
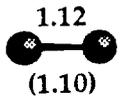
Estructura	Grupo	Estado	Energía Total (u.a.)		ΔE (kcal/mol)		Configuración
			LSD	NLSD	LSD	NLSD	
	C _{∞v}	5Π	-4081.299386	-4086.937318	-20.06	-3.47	σ ² π ² π ¹ δ ¹ δ ¹ σ ¹
	C _{2v}	5B ₁	-4081.298025	-4086.934449	-19.20	-1.67	a ₁ ² b ₁ ² a ₂ ¹ a ₁ ¹ b ₂ ¹ a ₁ ¹
		Mo (a ⁷ S) + N ₂ (1Σg ⁺)	-4081.267415	-4086.931782	0.0	0.0	
	C _{2v}	1A ₁	-4081.299459	-4086.921757	-20.10	6.29	a ₂ ² b ₂ ² a ₁ ² b ₁ ²
	C _{2v}	3B ₁	-4081.284398	-4086.914082	-10.66	11.11	a ₂ ² b ₂ ² a ₁ ² b ₁ ¹ a ₁ ¹

Tabla 6. Estructuras moleculares, estados electrónicos basales, frecuencias armónicas (en cm⁻¹), asignación por simetría, actividad espectral y la descripción de las vibraciones para las estructuras más estables de los estados de spín quintuplete, singlete y triplete del MoN₂. También se presentan los valores, experimental y calculado, de la frecuencia de vibración para el N₂. Todos los cálculos del estudio vibracional fueron realizados a nivel LSD.

Estructura	Estado	Frecuencias armónicas (cm ⁻¹)	Asignación	Actividad Espectral	Descripción de las vibraciones
	5Π	322 505 2003	Π Σ ⁺ Σ ⁺	R, IR R, IR R, IR	
	5B ₁	427 477 1748	a ₁ b ₁ a ₁	IR R, IR IR	
	1A ₁	469 990 1078	a ₁ b ₁ a ₁	IR R, IR IR	
	3B ₁	347 814 1032	a ₁ b ₁ a ₁	IR R, IR IR	
	1Σ _g ⁺	2363 (2358.57)			

encuentra que las frecuencias armónicas son diferentes cuando la molécula de N₂ está disociada. Para el quintuplete angular, la diferencia entre las primeras dos frecuencias es más pequeña que en el caso del triplete y el singulete con la misma simetría, donde la molécula de N₂ está completamente disociada. Por esta razón la frecuencia de vibración N-N para estos dos últimos estados es más pequeña que para el caso del quintuplete. El valor de la frecuencia de vibración N-N indica la fuerza de este enlace. Comparando los dos quintupletes se observa que el enlace N-N es más fuerte en la estructura lineal que en la angular, lo cual también se ve reflejado en las distancias interatómicas. En ambas estructuras, la molécula de N₂ está molecularmente enlazada, pero la diferencia en la frecuencia de vibración del N₂ para los dos quintupletes indica que el enlace N-N en ambas geometrías es distinto. Como se verá en la siguiente sección, este resultado era de esperarse ya que en la estructura con simetría C_{2v} hay un mayor traslape entre los orbitales moleculares del Mo y del N₂, y este hecho, claro está, afecta al enlace entre los átomos de Nitrógeno.

Analizando el valor de la frecuencia de vibración N-N en las estructuras del quintuplete se encuentra que son más pequeñas que la frecuencia armónica del N₂ aislado. Esto significa que el enlace N-N se debilita durante la reacción con el Mo, aún cuando no llega a disociarse. Con los resultados del análisis vibracional es posible distinguir entre diferentes estructuras moleculares, lo cual puede resultar importante en la comparación con futuras investigaciones experimentales.

Para el MoO₂ en la Figura 4 encontramos muchos mínimos locales en las diferentes superficies de energía potencial, todos energéticamente estables con respecto al límite de disociación. En la superficie con multiplicidad igual a nueve no se encontró ninguna estructura enlazada con mínima energía, por lo cual la excluirémos de la siguiente discusión.

Para el sistema MoO₂ el estado basal es un triplete con simetría C_{2v}, que aparece a 143.75 kcal/mol por debajo del límite de disociación.

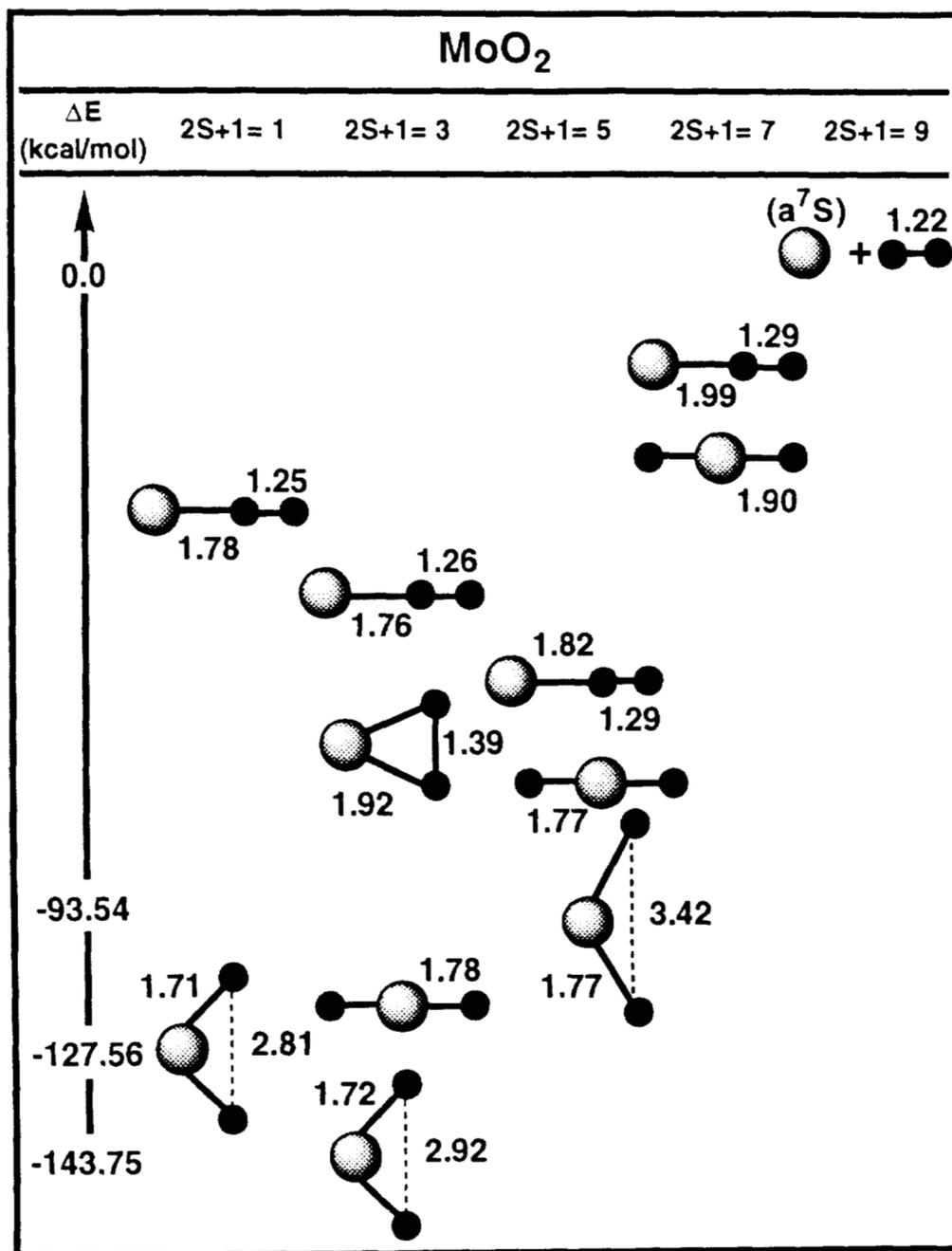


Figura 4. Geometrías optimizadas del sistema MoO₂ para diferentes valores de la multiplicidad de espín. Se reportan las distancias de enlace a nivel LSD (en Å) y las diferencias de energía (en kcal/mol) a nivel NLSD.

Para todas las superficies de energía potencial con diferentes valores de la multiplicidad de espín, el comportamiento general es que las estructuras lineales son menos estables que las angulares. Para las primeras se presentan dos posibles simetrías, $D_{\infty h}$ y $C_{\infty v}$. Una contiene a la molécula de O₂ completamente disociada y la otra enlaza al Mo con el O₂ sin disociación. Cuando en la misma superficie de energía potencial se encuentran ambas estructuras lineales, la que tiene simetría $D_{\infty h}$ es más estable que la de simetría $C_{\infty v}$. En todas las geometrías que presentan una multiplicidad igual a siete, la distancia de enlace Mo-O es más larga y el enlace O-O es más corto que en las estructuras con otros valores de multiplicidad.

Comparando las geometrías con simetría $C_{\infty v}$ se observa que el septuplete y el quintuplete son la menos y la más estable, respectivamente. Para estas estructuras, la estabilidad se incrementa cuando se aumenta la multiplicidad hasta llegar al quintuplete, para después decrecer terminando en la más inestable que es el límite de disociación. En todos los casos con simetría $C_{\infty v}$, la distancia interatómica O-O es prácticamente la misma, lo cual significa que los orbitales moleculares del O₂ no se ven afectados por los cambios en la multiplicidad.

Analizando las estructuras lineales con simetría $D_{\infty h}$ se encuentra que el comportamiento de la estabilidad en función de la multiplicidad no es el mismo que en el caso de las que tienen simetría $C_{\infty v}$. La estructura más estable con simetría $D_{\infty h}$ es un triplete, decreciendo la estabilidad monótonicamente cuando se vuelve quintuplete y después septuplete.

La geometría angular es la más estable en todas las superficies de energía potencial. El estado basal es un triplete, seguido del singulete y después del quintuplete. Comparando las estructuras más estables en cada una de las superficies encontramos que la distancia interatómica Mo-O es similar, pero el enlace O-O se agranda cuando aumenta la multiplicidad. En este caso parece que los orbitales moleculares de la

molécula de O₂ se ven afectados por los cambios en la multiplicidad de espín.

En la Figura 4 se encuentra que, para el septuplete, la estructura angular está completamente distorsionada. La distancia O-O es más larga que la de la molécula de O₂ aislada, pero no llega a presentarse la disociación. Esta deformación ha sido posible explicarla a través de los orbitales moleculares, como se verá en la siguiente sección.

En la superficie de energía potencial con multiplicidad igual a tres se presenta otra estructura angular con la molécula de O₂ molecularmente enlazada, situada energéticamente entre las estructuras lineales con simetría D_{∞h} y C_{∞v}. La diferencia de energía a nivel NLSO entre las dos estructuras con simetría C_{2v} en esta superficie es 106.07 kcal/mol. Este resultado indica que la reacción de la molécula de O₂ con el átomo de Mo es preferentemente disociativa y no una adsorción molecular.

En la Tabla 7 se resumen los resultados para el sistema MoO₂. En este caso el orden de estabilidad es el mismo a nivel LSD que a nivel NLSO. Las estructuras con simetría C_{2v} son las basales para las superficies de energía potencial del singulete, el triplete y el quintuplete. Para el septuplete la geometría más estable tiene simetría C_s. Todos los estados tienen estabilidad termodinámica. La diferencia de energía con respecto al límite de disociación (Mo(a⁷S) + O₂) es muy grande para todas las estructuras con simetría C_{2v} que se encuentran en la Figura 4 y en la Tabla 7. Para el septuplete distorsionado esta diferencia no es tan grande, sin dejar por eso de ser una estructura estable.

En la Tabla 8 se presentan los resultados del análisis vibracional para las estructuras basales del sistema MoO₂ con diferentes multiplicidades. La geometría para el singulete y el triplete es prácticamente la misma, hecho que se encuentra reflejado en las frecuencias armónicas. Para el quintuplete, la distancia de enlace O-O es más larga que en los otros dos estados, lo cual repercute en el análisis vibracional. El modo normal de vibración más pequeño del quintuplete

Tabla 7. Estructuras moleculares, grupos puntuales de simetría, estados electrónicos, energías totales y relativas a nivel local (LSD) y no local (NLSD), y configuraciones electrónicas de las geometrías más estables para los estados de spín quintuplete, septuplete, triplete y singulete del MoO₂. Los resultados NLSD fueron obtenidos a través de cálculos de un solo punto utilizando la geometría optimizada a nivel LSD.

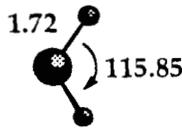
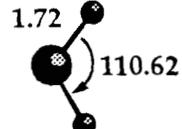
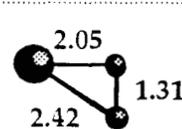
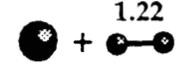
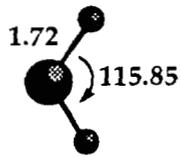
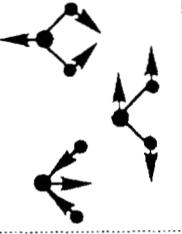
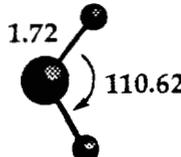
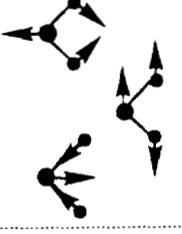
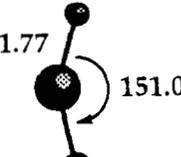
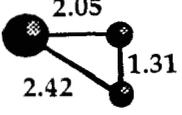
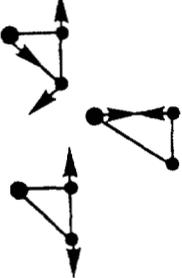
Estructura	Grupo	Estado	Energía Total (u.a.)		ΔE (kcal/mol)		Configuración
			LSD	NLSD	LSD	NLSD	
	C _{2v}	3B ₂	-4122.171183	-4128.006796	-164.83	-143.75	b ₂ ² a ₁ ² b ₁ ² a ₁ ¹ b ₂ ¹
	C _{2v}	1A ₁	-4122.149843	-4127.980978	-151.43	-127.56	
	C _{2v}	5A ₁	-4122.077550	-4127.926776	-106.07	-93.54	b ₁ ² b ₂ ² b ₂ ¹ a ₁ ¹ b ₂ ¹ a ₁ ¹
	C _s	7A''	-4121.965887	-4127.821173	-36.00	-27.28	a ⁻² a ⁻¹ a ⁻¹ a ⁻¹ a ⁻¹ a ⁻¹ a ⁻¹
	C _{∞v}	Mo (a ⁷ S) + O ₂ (3Σ _g ⁻)	-4121.908516	-4127.777704	0.0	0.0	

Tabla 8. Estructuras moleculares, estados electrónicos basales, frecuencias armónicas (en cm⁻¹), asignación por simetría, actividad espectral y la descripción de las vibraciones para las estructuras más estables de los estados de spín triplete, singulete, quintuplete y septuplete del MoO₂. Todos los cálculos del estudio vibracional fueron realizados a nivel LSD.

Estructura	Estado	Frecuencias armónicas (cm ⁻¹)	Asignación	Actividad Espectral	Descripción de las vibraciones
	3B ₂	264 936 967	a ₁ b ₁ a ₁	IR R, IR IR	
	1A ₁	238 936 982	a ₁ b ₁ a ₁	IR R, IR IR	
	5A ₁	539 679 835	a ₁ b ₁ a ₁	IR R, IR IR	
	7A''	233 512 1204	a' a' a'	R, IR R, IR R, IR	

es mayor que el homólogo del singulete y el triplete. Además, para el singulete y el triplete, los valores de las otras dos frecuencias están muy cercanos mientras que para el quintuplete están separados. Para la estructura con multiplicidad igual a siete, los modos normales de vibración indican que las dos distancias de enlace Mo-O son diferentes. Esperamos que esta información pueda ser útil en futuras investigaciones experimentales.

En esta sección se presentó la optimización de geometría para MoN₂ y MoO₂, encontrando entre estos dos sistemas varias diferencias. Para el MoO₂ todas las estructuras optimizadas son más estables que el límite de disociación, mientras que para el MoN₂ solamente dos geometrías son aparentemente estables. Las energías relativas al límite de disociación para el MoN₂ son muy pequeñas, a diferencia del caso del MoO₂ donde estos mismos valores son considerablemente más grandes. Concluimos que energéticamente el MoO₂ es estable mientras que el MoN₂ es inestable. Esto predice los resultados experimentales de Lian *et al*⁸, quienes no encontraron reactividad entre el Mo y el N₂ y si la encontraron para el MoO₂. Las diferentes situaciones de enlace se describen más adelante con los diagramas de orbitales moleculares, junto con una posible explicación del mecanismo de reacción de estos sistemas.

C. Orbitales moleculares y densidades de espín.

Con el objeto de explicar la reacción entre el átomo de Mo y estas moléculas pequeñas analizamos los diagramas de orbitales moleculares. El primer paso de la reacción entre el Mo y el N₂ se puede ver formalmente como una transferencia y un cambio de espín de un electrón alfa del átomo de Mo que se pasa a un orbital de antienlace de la molécula de N₂. Esta transferencia de carga implica un cambio de espín, variando la multiplicidad del sistema de septuplete a quintuplete. El átomo de Mo solamente puede reaccionar como un donador de

electrones, ya que el apareamiento electrónico para él es energéticamente desfavorable. Esta situación se manifiesta por si misma en sus configuraciones atómicas estables y en las observaciones experimentales⁸, donde no se le encuentra reactividad con moléculas donadoras de electrones como el NH₃. En este primer paso de la reacción, la transferencia electrónica no provoca la disociación del fuerte enlace N-N, si no una débil adsorción molecular del N₂ en la superficie de energía potencial del quintuplete.

En la Figura 5 se presenta el diagrama de correlación de los orbitales moleculares del MoN₂ (triplete y quintuplete) con simetría C_{2v}. La molécula de N₂ esta disociada en el triplete pero no en el quintuplete, como se puede ver en la Figura 3 y en la Tabla 5. Fijándonos en los orbitales moleculares del N₂, se observa en general una estabilización de los orbitales de antienlace y una desestabilización de los enlazantes cuando se cambia la multiplicidad de quintuplete a triplete.

El segundo paso de la reacción ocurre cuando se transfiere otro electrón alfa y cambia la multiplicidad de espín de cinco a tres. En el quintuplete aparece un orbital de no enlace con simetría a₁ (en 5.16 eV) sobre el átomo de Mo, que es tan sólo 0.11 eV menos estable que un orbital con simetría a₂. Este último orbital es de carácter enlazante en el enlace Mo-N y antienlazante en el enlace N-N. La transferencia de carga ocurre desde el orbital de no enlace a₁ hasta el orbital a₂, como se indica en la Figura 5. Como consecuencia de esta transferencia se debilita el enlace N-N y se forman los enlaces covalentes Mo-N, ya que este orbital es de carácter Π antienlazante en el N₂, y enlazante entre el Mo y el N. Sin embargo, este segundo paso de la reacción es energéticamente inestable, como se puede ver en la Figura 3 y en la Tabla 5.

El diagrama de correlación de los orbitales moleculares que presentamos en la Figura 5 muestra que el orbital b₂ del quintuplete se

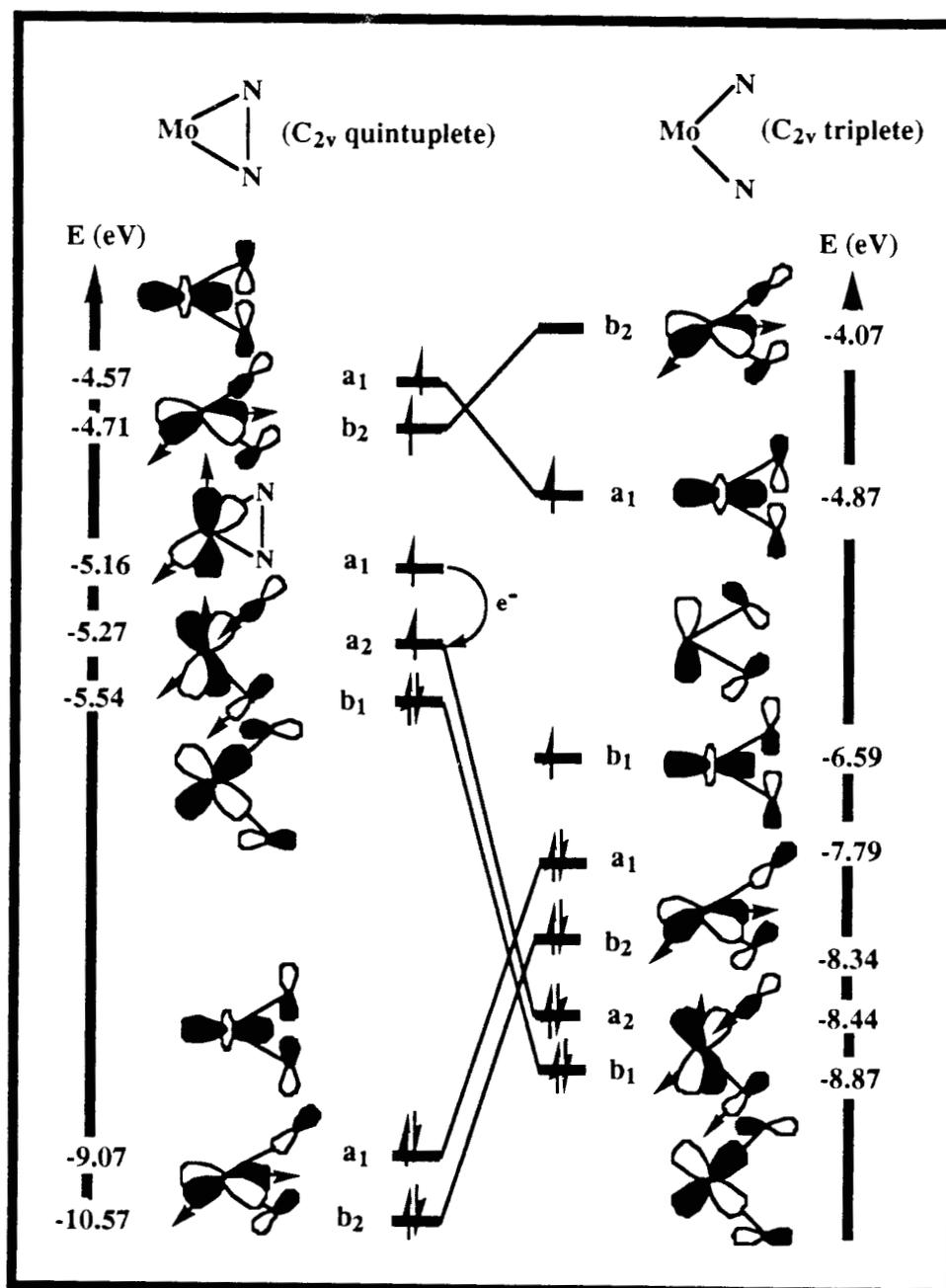


Figura 5. Diagrama de correlación de los orbitales moleculares del MoN₂ (quintuplete y triplete) con simetría C_{2v}. Se presentan las simetrías y los valores propios de la energía (en eV calculados a nivel NLSD) de los orbitales. El cambio de espín se indica con una flecha en el diagrama del quintuplete.

permuta con el orbital b_1 del triplete. Con nuestros cálculos no es posible seguir este intercambio de orbitales debido a que solamente tenemos estructuras mínimas optimizadas en las superficies de energía potencial del triplete y el quintuplete.

Esta información indica que la transferencia de carga del átomo de Mo a la molécula de N₂ es el proceso catalítico. El primer electrón transferido genera una adsorción débil entre el Mo y el N₂. La segunda transferencia debilita el enlace N-N e induce la autodisociación de la molécula. Sin embargo, este último paso es energéticamente desfavorable. La débil adsorción y la disociación de la molécula de N₂ parecen ocurrir como producto de una transferencia electrónica que ocurre en dos pasos y que siempre está relacionada con un cambio en la multiplicidad de espín.

En las Figuras 6, 7 y 8 presentamos las gráficas de la densidad de espín del sistema MoN₂ para el quintuplete lineal y triangular, y para el triplete triangular respectivamente. En cada figura se indica la posición de los átomos y las regiones donde los valores son positivos o negativos. En la Figura 6 se muestran los resultados del quintuplete lineal. Como se puede ver en esta gráfica, la densidad de espín negativa se encuentra localizada en el átomo de nitrógeno que está más cercano al Mo. En el otro nitrógeno la densidad de espín es prácticamente cero. Nuestra interpretación de esta distribución es que la transferencia electrónica desde el átomo de Mo hasta la molécula de Nitrógeno está localizada en el átomo de Nitrógeno más cercano al Mo. Este análisis se apoya en el hecho de que el enlace N-N es corto (Tabla 5), lo cual indica que la adsorción en el átomo de Mo tiene poco impacto sobre el enlace N-N.

La densidad de espín del quintuplete triangular se encuentra en la Figura 7. Aquí se observa que los valores negativos están distribuidos sobre toda la molécula de N₂, en un orbital molecular Π de antienlace (orbital b_1 de la Figura 5).

Comparando las gráficas de la densidad de espín para los dos quintupletes (Figuras 6 y 7) se encuentra que, si bien la densidad de

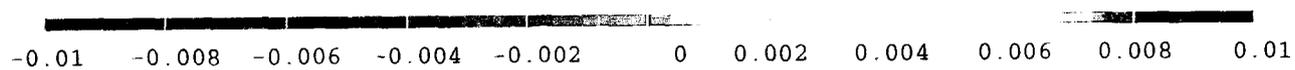
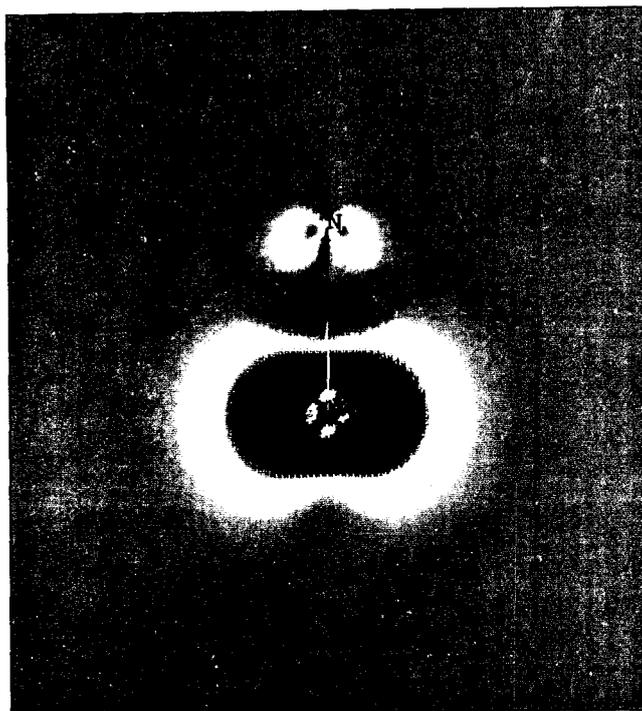


Figura 6. Gráfica de la densidad de espín del sistema MoN₂ quintuplete lineal. Se presenta la escala de valores.

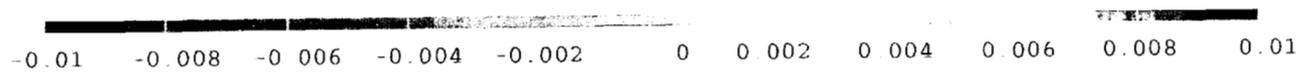
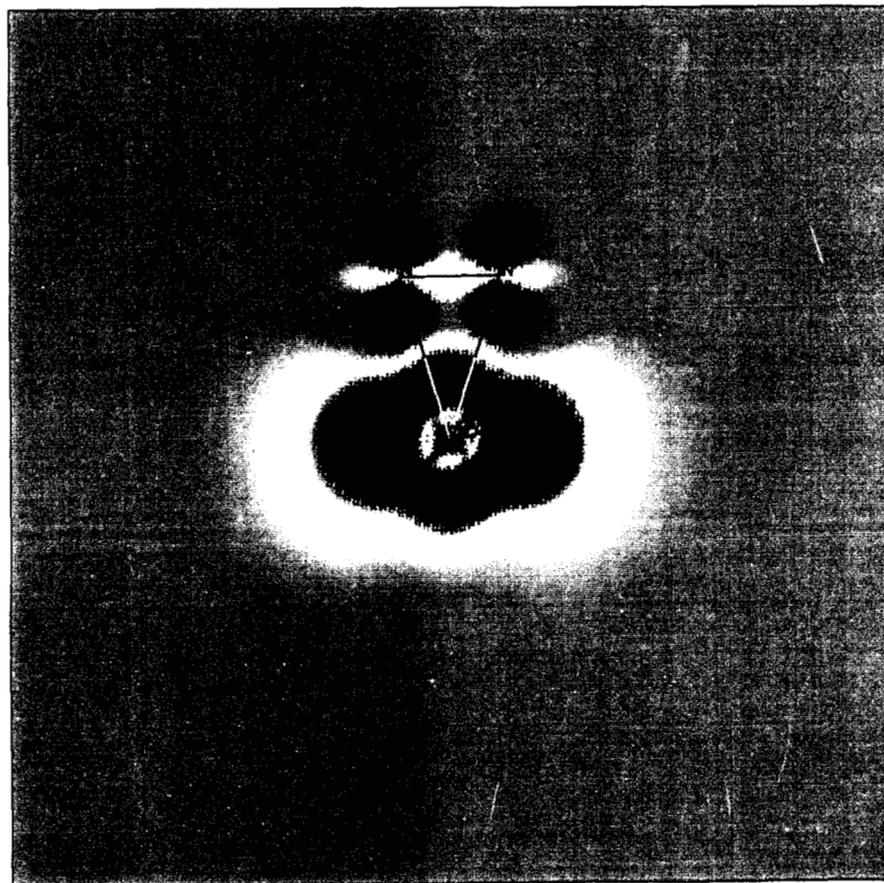


Figura 7. Gráfica de la densidad de espín del sistema MoN_2 quintuplete triangular. Se presenta la escala de valores.

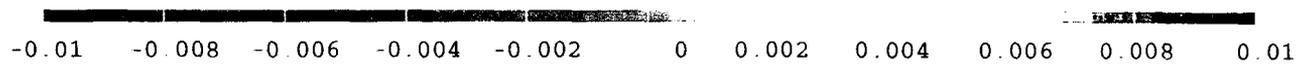
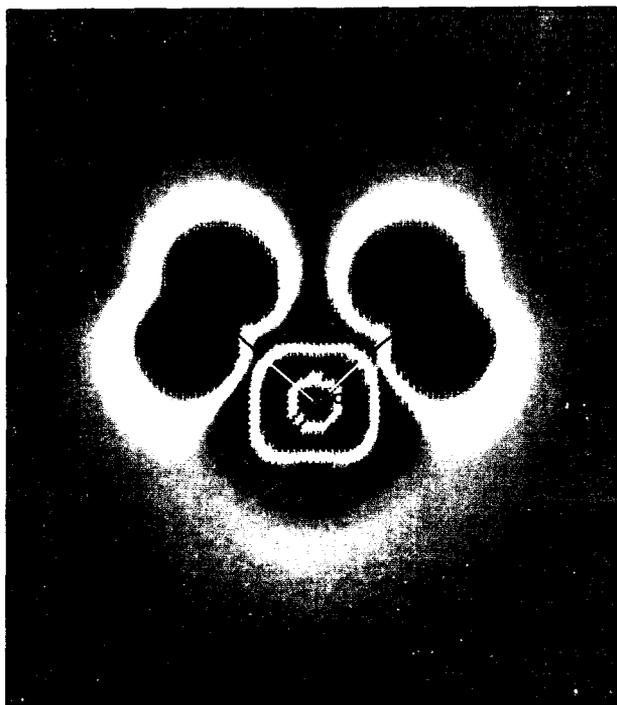


Figura 8. Gráfica de la densidad de espín del sistema MoN_2 triplete triangular. Se presenta la escala de valores.

espín β en ambos casos está localizada sobre la molécula de N_2 , su distribución en el enlace N-N es muy diferente. Este hecho se ve reflejado también en los modos normales de vibración y en las distancias interatómicas, como indicamos anteriormente.

El cambio de multiplicidad de quintuplete a triplete provoca necesariamente un cambio en la densidad de espín. En el triplete los electrones desapareados están deslocalizados sobre todo el sistema, como se puede observar en la Figura 8. La densidad de espín α aparece repartida sobre todo el enlace covalente. Esta nueva disposición es, en su mayoría, debida a la ocupación del orbital b_1 en el triplete que estaba desocupado en el quintuplete (ver Figura 5).

En la reacción del Mo con la molécula de O_2 , el primer paso es una adsorción débil del O_2 (triplete) en el átomo metálico, sobre la superficie de energía potencial del septuplete. Esto ocurre cuando un electrón α del Mo se transfiere a un orbital Π de antienlace de la molécula de oxígeno, cambiando la multiplicidad de nueve a siete. A diferencia de la reacción entre el Mo y el N_2 que acabamos de discutir, la primera transferencia de carga en este caso estabiliza al sistema considerablemente y rompe la simetría C_{2v} . Esto último se puede entender fácilmente cuando uno mira la gráfica de la densidad de espín del septuplete (Figura 9). Los dos átomos de oxígeno tienen valores positivos y negativos de la densidad de espín. Esta diferencia se explica por el hecho de que el electrón transferido cae en un orbital Π de antienlace de la molécula de O_2 que estaba parcialmente ocupado.

En la Figura 10 se presenta el diagrama de orbitales moleculares para las estructuras más estables del MoO_2 con multiplicidad siete y cinco. La molécula de O_2 está disociada en el quintuplete pero no en el septuplete, como puede verse en la Figura 4 y en la Tabla 7.

Comparando el diagrama de orbitales moleculares del MoO_2 con

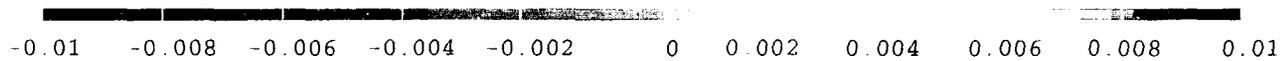
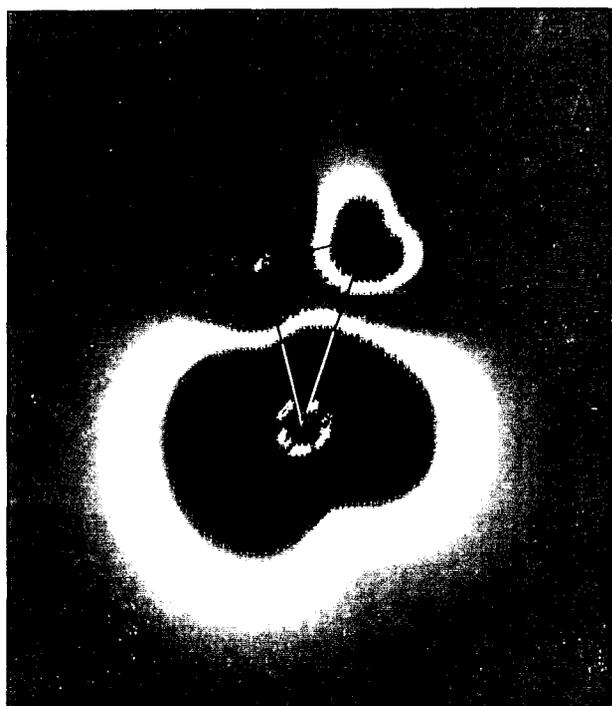


Figura 9. Gráfica de la densidad de espín del sistema MO₂ septuplete simétrica ψ_5 . Se presenta la escala de valores.

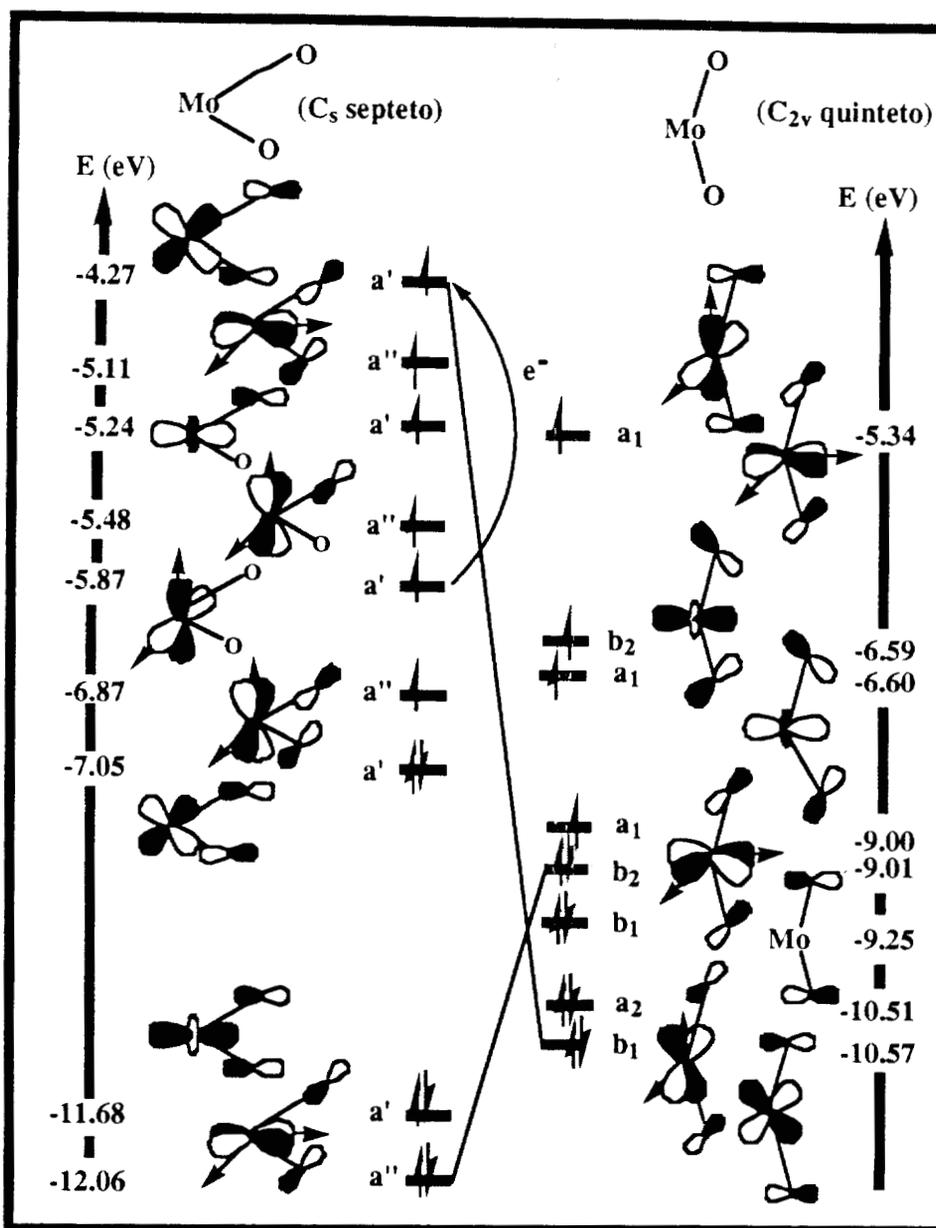


Figura 10. Diagrama de orbitales moleculares del MoO₂ (septuplete y quintuplete). Se presentan las simetrías y los valores propios de la energía (en eV calculados a nivel NLSD) de los orbitales. El cambio de espín se indica con una flecha en el diagrama del septuplete.

multiplicidad igual a siete (Figura 10, lado izquierdo) con el del MoN₂ quintuplete (Figura 5, lado izquierdo) podemos observar un orden en los orbitales muy parecido. Los más estables son enteramente de carácter enlazante entre todos los átomos del sistema. El siguiente tipo de orbitales son de enlace entre la molécula y el átomo de Mo, pero antienlazantes entre los átomos de la molécula. Después de éstos encontramos orbitales que son en mayor o menor proporción de no enlace. Los últimos ocupados son completamente orbitales de antienlace. Observando los diagramas de las estructuras de mínima energía del septuplete y del quintuplete encontramos muchas diferencias con respecto al diagrama de correlación del MoN₂. Es distinta la asignación de los diagramas en el sistema MoO₂, pero más importante que esto es que la clasificación de los orbitales cambia debido a la alteración de la simetría. Por ejemplo, podemos ver que el orbital más alto ocupado del septuplete es de antienlace entre el Mo y el O₂ y de antienlace en el O₂. Partiendo de la topografía de los orbitales se puede asignar este orbital al más bajo ocupado (de los que presentamos en la Figura 10) para el quintuplete. La razón para este intercambio está en el hecho de que los orbitales δ de antienlace en la estructura triangular del septuplete, donde el enlace O-O todavía está formado, cambian a un orbital Π de enlace en el quintuplete, para el cual la molécula de O₂ ya está dissociada. Este cambio es el que genera la estabilización energética del MoO₂ quintuplete.

En la Figura 11 se encuentra la distribución de la densidad de espín del MoO₂ quintuplete. Similar al triplete del MoN₂, la densidad de espín alfa está distribuída sobre toda la molécula.

Resumen y Conclusiones

En este capítulo presentamos un estudio teórico de la reacción del átomo de Mo con el H₂, el N₂ y el O₂. Utilizamos al MoH₂ para validar

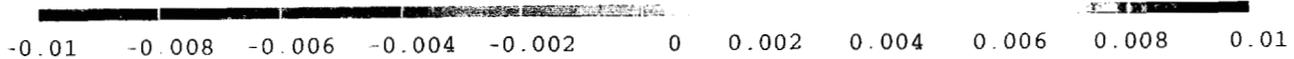
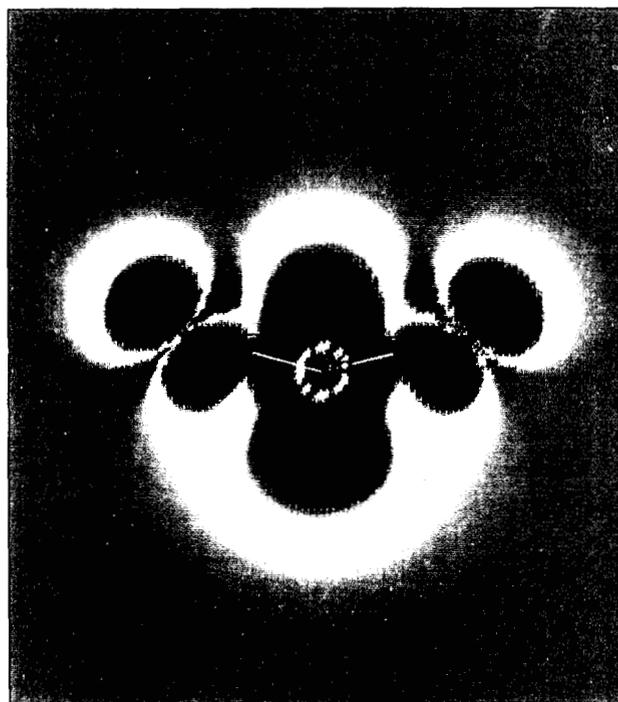


Figura 11. Gráfica de la densidad de espín del sistema MoO_2 quintuplete triangular. Se presenta la escala de valores.

nuestra metodología dentro de la Teoría de funcionales de la densidad, comparando nuestros resultados con los obtenidos a través de cálculos CI relativistas muy precisos. De esta comparación encontramos que los métodos de funcionales de la densidad son factibles para el estudio de estos sistemas, y que los efectos relativistas no son cruciales para la descripción cualitativa de estas reacciones. Los resultados de la optimización de geometría a nivel LSD son satisfactorios, y como es bien sabido, se tienen que incluir los potenciales no locales si se quiere obtener el orden energético correcto.

Después de la validación de nuestra metodología, estudiamos las reacciones del Mo con N₂ y O₂, tratando de explicar las diferencias en la reactividad. Para esto exploramos las distintas superficies de energía potencial. El MoN₂ presenta dos mínimos locales, por debajo del límite de disociación, en la superficie del quintuplete. Estas dos estructuras, con geometría lineal y triangular, están débilmente enlazadas y pueden interpretarse como una fisiorción de la molécula de N₂ en el átomo de Mo.

El MoO₂ tiene varios mínimos locales, energéticamente estables, en todas las superficies de energía potencial que calculamos. El estado basal es una estructura triangular con multiplicidad igual a tres. Para este sistema, sugerimos una trayectoria de reacción en dos pasos, cambiando de la geometría triangular estable del septuplete a la estructura con simetría C_{2v} del quintuplete, que después se estabiliza al cambiar de estado al triplete. El rompimiento de la simetría C_{2v} del mínimo con multiplicidad igual a siete es muy interesante. El análisis del diagrama de orbitales moleculares y de la gráfica de la densidad de espín muestran que la simetría cambia debido a que el orbital Π de antienlace de la molécula de O₂ está parcialmente ocupado.

De este estudio podemos concluir que las diferentes reactividades del N₂ y del O₂ con el átomo de Mo son causadas por las distintas fuerzas de enlace de las propias moléculas. Para el sistema MoO₂, el O₂ está completamente disociado después de dos cambios en la multiplicidad

de espín. Para el sistema MoN₂, esto no ocurre. El átomo de Mo es todo el tiempo un donador de electrones en estas reacciones. Más que eso, nuestros cálculos indican fuertemente que el átomo de Mo nunca puede reaccionar como un aceptor de electrones.

La explicación teórica de los resultados experimentales que hemos presentado en este capítulo proporciona un mejor entendimiento de la estructura electrónica y de los mecanismos de reacción de estos sistemas.

Este trabajo está sometido para su publicación en el *Journal of Chemical Physics* bajo el título de "A Density Functional Study of the Reaction of Mo with H₂, N₂ and O₂". Los autores son Ana Martínez, Andreas M Köster y Dennis R. Salahub.

Referencias

- (1) Hintermann, A.; Manninen, M. *Phys. Rev. B.* **1983**, *27*, 7262.
- (2) Ekardt, W. *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 9993.
- (3) Upton, T. H. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 2168.
- (4) Robles, J.; Iñiguez, M. P.; Alonso, J. A.; Mananes, A. Z. *Phys. D.* **1989**, *13*, 269.
- (5) Fournier, R. *Int. J. Quantum. Chem.* **1994**, *The 5th International Conference on the Applications of Density Functional Theory.*,
- (6) Geusic, M. E.; Morse, M. D.; Smalley, R. E. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 590.
- (7) Morse, M. D.; Geusic, M. E.; Heath, J. R.; Smalley, R. E. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 2293.
- (8) Lian, L.; Mitchell, S. A.; Rayner, D. M. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11637.
- (9) Siegbahn, P. E. M.; Blomberg, M. R. A.; Bauschlicher, C. W. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 1373.
- (10) Ruiz, M. E.; Garcia-Prieto, J.; Novaro, O. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 1529.
- (11) Garcia-Prieto, J.; Ruiz, M. E.; Poulain, E.; Ozin, G. A.; Novaro, O. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 5920.
- (12) Garcia-Prieto, J.; Ruiz, M. E.; Novaro, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5635.
- (13) Novaro, O.; Garcia-Prieto, J.; Poulain, E.; Ruiz, M. E. *Jour. Mol. Struc. (TEOCHEM)* **1986**, *135*, 79.
- (14) Balasubramanian, K. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *135*, 288.
- (15) Balasubramanian, K.; Feng, P.; Liao, M. Z. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 6955.
- (16) Balasubramanian, K.; Wang, J. Z. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 7761.
- (17) Li, J.; Balasubramanian, K. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 545.
- (18) Poulain, E.; Colmenares-Landin, F.; CAstillo, S.; Novaro, O. *Jour. Mol. Struc. (TEOCHEM)* **1990**, *210*, 337.

- (19) Martínez-Magadan, J. M.; Solis, A. R.; Novaro, O. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *186*, 107.
- (20) Colmenares-Landin, F.; Castillo, S.; Martínez-Magadan, J. M.; Novaro, O.; Poulain, E. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *189*, 378.
- (21) Sanchez, M.; Ruetter, F.; Hernandez, A. J. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 823.
- (22) Siegbahn, P. E. M.; Blomberg, M. R. A. *Chem. Phys.* **1984**, *87*, 189.
- (23) Bauschlicher, C. W.; Pettersson, L. G. M.; Siegbahn, P. E. M. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 2129.
- (24) *DEMON. User's guide, version 1.0 beta.*; San Diego, 1992.
- (25) Köster, A.M.; Leboeuf, M.; Salahub, D. R. *En preparación* **1995**.
- (26) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- (27) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B.* **1986**, *33*, 8800.
- (28) Perdew, J. *Phys. Rev. B.* **1986**, *33*, 8822.
- (29) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B.* **1986**, *34*, 7406E.
- (30) Godbout, N.; Salahub, D. R.; Andzelm, J.; Wimmer, E. *Can. J. Phys.* **1992**, *70*, 560.
- (31) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 2547.
- (32) Morse, C. E. *Atomic Energy Levels. As derived from Analyses of Optical Spectra*; United States Department of Commerce. National Bureau of Standards: 1949.
- (33) Harris, D. C.; Bertolucci, M. D. *Symmetry and spectroscopy. An introduction to vibrational and electronic spectroscopy.*; Dover Publications: New York, 1989.
- (34) Huber, K. P.; Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure*; Van Nostrand-Reinhold: New York, 1979; Vol. 4.

Estudio Teórico del sistema Nb_3O (neutro y catión)

Indice

Antecedentes	147
Detalles Computacionales	149
Resultados y discusión	151
Conclusiones	163
Referencias	165

Antecedentes

El estudio teórico de los cúmulos formados por metales de la segunda y la tercera serie de transición es mucho más complejo que los de la primera, no sólo porque son sistemas con más electrones, también por las dificultades que surgen a causa de los efectos relativistas. Dentro de la teoría de funcionales de la densidad, algunas de estos problemas se han resuelto utilizando pseudopotenciales de core (*model core potentials* ((MCP)) que implícitamente incluyen parte de estos fenómenos. El cálculo de la estructura electrónica de los cúmulos metálicos con estos pseudopotenciales ha permitido obtener, con cierto grado de exactitud, las distancias de enlace, las energías de disociación y las frecuencias armónicas experimentales. Particularmente con los cúmulos de Nb este esquema teórico ha sido muy útil. Por ejemplo, James y sus colaboradores¹ reportaron una investigación teórica y experimental del sistema Nb₂, encontrando una gran similitud en los resultados del estado basal. Goodwin y Salahub², empleando la teoría de funcionales de la densidad, realizaron un análisis exhaustivo de cúmulos de Nb formados hasta por siete átomos, reproduciendo algunas de las características experimentales en forma cualitativa.

La importancia en la determinación de la estructura geométrica de los cúmulos formados por metales de transición radica en el hecho de que estos sistemas se han utilizado como modelos en el estudio de la reactividad de los catalizadores heterogéneos^{3,4}. Para poder realmente entender lo que ocurre en las superficies catalíticas a través de estos sistemas, es indispensable conocer la estructura geométrica de estos

agregados atómicos aislados y también es crucial el saber que ocurre cuando interactúan con distintos ligantes.

Como ya se ha dicho con anterioridad a lo largo de todos los trabajos presentados en esta tesis, para obtener una geometría mínima en la superficie de energía potencial de los distintos cúmulos metálicos es necesario probar diferentes estructuras y valores de la multiplicidad de espín iniciales. A pesar de que pueden utilizarse infinidad de estados de prueba, las posibilidades son realmente infinitas porque no solamente dependen de la estructura inicial. En algunos casos el resultado puede cambiar al utilizar diferentes distancias y ángulos de enlace, aún cuando no se modifique la simetría del cúmulo. Es por esto que con los cálculos de estructura electrónica no se puede asegurar por completo que las geometrías optimizadas corresponden en realidad al mínimo absoluto. La dependencia del resultado final con las condiciones iniciales es tan grande que la optimización está sujeta a la imaginación del investigador al establecer las estructuras de origen. Esto se dificulta por el hecho de que experimentalmente ha sido imposible, hasta ahora, determinar la geometría del estado basal de estos sistemas, que por un lado son muy pequeños y que por el otro tienen un tiempo de vida en estado gaseoso extremadamente corto. Las técnicas espectroscópicas convencionales no pueden utilizarse apropiadamente. El principal impedimento es la densidad múltiple de los estados vibrónicos, que surge incluso para pequeñas agrupaciones de átomos de metales de transición.

La espectroscopía electrónica⁵⁻⁷ de energía cinética cero (*Zero Electron Kinetic Energy (ZEKE)*) ha tenido un gran impacto en sus aplicaciones ya que es un método de fotoionización para estados cuánticos selectivos que tiene una mejor resolución espectral. Recientemente⁸ ha resultado atractiva la posibilidad de utilizar esta espectroscopía en la determinación de las estructuras geométricas de pequeños cúmulos formados por metales de transición, lo cual proporciona la ventaja de unir la estructura electrónica basal del cúmulo neutro con la más estable del catión. De esta manera se obtiene el

espectro vibracional del sistema neutro y del catión a través de la transición electrónica permitida en la fotoionización. Esta es la mayor ventaja, ya que los estados electrónicos basales del sistema neutro y positivamente cargado son los más estudiados y mejor explicados, y los que pueden calcularse más fácilmente, por lo cual resulta más factible la comparación de los datos experimentales con las predicciones teóricas. Con esta espectroscopía no se tiene el problema de la densidad múltiple de los espectros que se presenta en la mayoría de las otras técnicas espectroscópicas.

Para poder realizar las predicciones teóricas dentro de este marco de referencia, es necesario conocer las geometrías estables, los estados electrónicos y las frecuencias de vibración armónicas de estos sistemas. Con este objetivo se realizó un estudio dentro de la teoría de funcionales de la densidad del sistema Nb₃O (neutro y catiónico), empleando pseudopotenciales.

En este trabajo se presentan las geometrías y los estados electrónicos más estables junto con las frecuencias armónicas del Nb₃O y del Nb₃O⁺. Como se verá brevemente más adelante, estos resultados se utilizaron en el cálculo del espectro teórico, que al compararlo con los resultados experimentales de la espectroscopía ZEKE generaron por primera vez la posibilidad de determinar sin lugar a duda la estructura de cúmulos formados por metales de transición.

Detalles Computacionales

Para realizar todos los cálculos se utilizó el programa deMon^{9,10}. La parte local de la energía de intercambio y correlación (LSD) corresponde a la parametrización de Vosko, Wilk y Nusair¹¹ mientras que la no localidad (NLSD) se introdujo a través del desarrollo en gradientes de Perdew y Wang para el intercambio¹² y de Perdew^{13,14} para la correlación.

Se utilizaron pseudopotenciales de core (MCP) para describir a los átomos de niobio y de oxígeno. Para el niobio, los centros (cores) atómicos son descritos mediante la configuración $1s^2 2s^2 3s^2 4s^2 2p^6 3p^6 3d^{10}$, la cual corresponde a tener once electrones en la capa de valencia. Este MCP está basado en una solución numérica escalar relativista para el átomo de Nb, por lo cual incluye implícitamente algunos de los efectos relativistas. Para tener más información de estos pseudopotenciales se puede consultar el trabajo de Goodwin y Salahub². El conjunto de bases orbitales Gaussianas que utilizamos es (411111/4111/411) para los once electrones de valencia del átomo de Nb y (3111/311/1) para el oxígeno. El conjunto de bases auxiliares necesarias para el ajuste de la densidad de carga y del potencial de intercambio y correlación es (5,8;5,8) para el átomo de Nb y para el oxígeno es (5;3,5;3). Estas bases fueron optimizadas de acuerdo con Godbout *et al*¹⁵

La densidad de carga se ajusta analíticamente. Para el potencial de intercambio y correlación la corrección es numérica utilizando una malla fina (FINE grid)¹⁶ compuesta por 32 capas radiales y 26 puntos angulares por capa¹⁰. Al final de cada procedimiento SCF, la contribución del intercambio y la correlación a los gradientes de la energía se calcula utilizando una integración numérica en una malla aumentada, que tiene las mismas 32 capas radiales con 50, 110 ó 194 puntos angulares por capa.

La optimización de geometría se llevó a cabo sin restricciones de simetría solamente a nivel LSD. Para esto se utilizaron diferentes geometrías iniciales con el fin de localizar los mínimos en la superficie de energía potencial, y se probaron distintos valores de la multiplicidad de espín, obteniendo así las configuraciones más estables. Realizamos el análisis vibracional sólo para las estructuras basales, usando una diferenciación numérica de los gradientes con un desplazamiento (GSTEP) igual a 0.02 u.a. y un criterio de convergencia en la densidad igual a 10^{-6} . Esto nos permite distinguir entre verdaderos mínimos y

otros puntos críticos de la superficie de energía potencial. Debido a que las geometrías fueron optimizadas solamente a nivel local (LSD), las vibraciones armónicas también se calcularon bajo esta aproximación. Únicamente los valores de la energía total incluyen las correcciones no locales (NLSD). Sólo para los estados basales del Nb₃O y del Nb₃O⁺ realizamos también la optimización de geometría y el análisis vibracional a nivel NLSD. Como se verá más adelante, los resultados de la geometría y de las frecuencias armónicas con ambos esquemas de cálculo (LSD y NLSD) son prácticamente los mismos, pero el tiempo de cómputo es muy diferente.

Es importante aclarar que en este trabajo no se utilizaron las estructuras de los cúmulos lineales como estados iniciales debido a que en cálculos anteriores, Goodwin y Salahub² encontraron a la estructura triangular como la más estable, con las geometrías lineales altamente desfavorables. Sabemos que el encontrar la geometría más estable en el proceso de optimización depende fuertemente de los puntos de origen. De los resultados de la estructura electrónica no podemos excluir la posibilidad de que los resultados no correspondan al mínimo absoluto en la superficie de energía potencial.

Resultados y discusión.

En las Tablas 1 y 2 se presentan las estructuras más estables del sistema Nb₃O (neutro y catiónico respectivamente). Como se indicó anteriormente, estas geometrías fueron optimizadas a nivel LSD, minimizando la energía total, sin restricciones de simetría y utilizando MCP. Después de la optimización se calculó, de manera autoconsistente, la energía total a nivel NLSD. De esta forma, los valores de las

Tabla 1. Geometría, distancias de enlace (Å), multiplicidad, y energía relativa (kcal/mol), para las estructuras más estables del Nb₃O. Todos los cálculos se hicieron utilizando MCP. La optimización de geometría es a nivel LSD. Los valores de la energía realtiva se obtuvieron a nivel NLSD con Perdew-Wang para el intercambio y Perdew para la correlación.

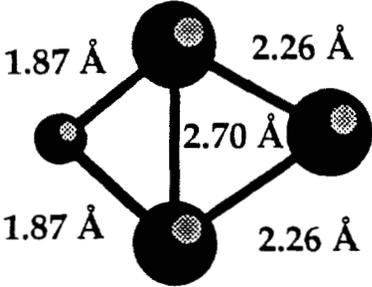
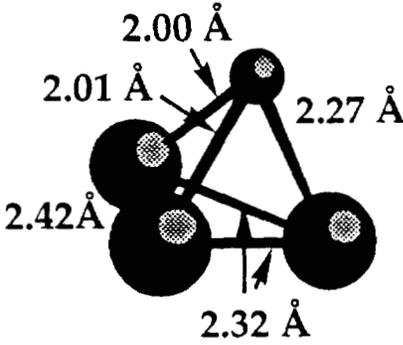
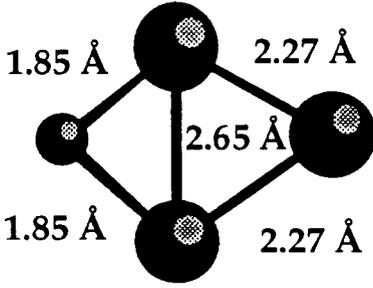
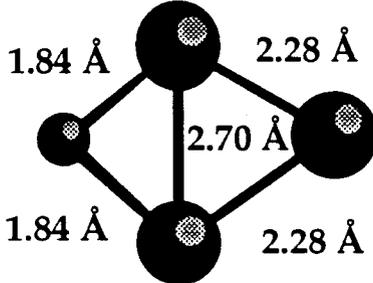
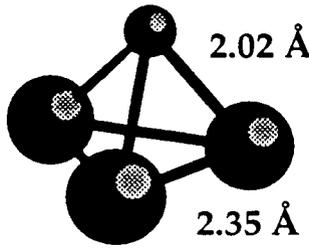
	Geometría	Multiplicidad	Energía Relativa (kcal/mol)
Nb ₃ O (neutro)		Doblete	0.0
		Doblete	23.74

Tabla 2. Geometría, distancias de enlace (Å), multiplicidad, y energía relativa (kcal/mol), para las estructuras más estables del Nb₃O⁺. Todos los cálculos se hicieron utilizando MCP. La optimización de geometría es a nivel LSD. Los valores de la energía realtiva se obtuvieron a nivel NLSD con Perdew-Wang para el intercambio y Perdew para la correlación.

	Geometría	Multiplicidad	Energía Relativa (kcal/mol)
Nb ₃ O (catión)		Singlete	0.0
		Triplete	12.82
		Triplete	23.72

energías relativas que se presentan en las tablas fueron calculados incluyendo en la energía los efectos no locales del intercambio y la correlación.

Para ambos sistemas, neutro y catión, la estructura más estable es plana. El átomo de oxígeno está enlazado al cúmulo de Nb con iguales distancias de enlace. Goodwin y Salahub² reportaron previamente que con la optimización a nivel LSD del trímero neutro se obtenía un triángulo isósceles, con distancias de enlace iguales a 2.37, 2.37 y 2.26 Å, y una multiplicidad del estado basal igual a 2. Ellos también encontraron que al ionizarse el cúmulo incrementa su simetría, ya que el sistema cargado forma un triángulo equilátero con una distancia de enlace igual a 2.37 Å y con un valor de la multiplicidad igual a tres. Comparando estos resultados con los nuestros, encontramos que las distancias interatómicas están en el mismo rango de valores, pero la geometría de los cúmulos aislados no es la misma que la que adquieren cuando el átomo de oxígeno se enlaza. La presencia del oxígeno cambia la estructura, alargando el enlace entre los dos átomos de Nb que están directamente unidos a él.

En las Tablas 1 y 2 se puede ver que en este caso la ionización no provoca un incremento en la simetría, ya que la geometría del estado basal del sistema neutro y del catión es la misma. La pequeña diferencia en el enlace más largo del cúmulo de estos sistemas surge como producto de remover un electrón de un orbital molecular sigma de antienlace situado entre los dos átomos de Nb que están cercanos al oxígeno. El diagrama de orbitales moleculares se presenta más adelante en la Figura 1. Esta distancia interatómica cambia de 2.70 Å en el neutro a 2.65 Å en el catión.

En las mismas tablas se encuentra que las geometrías en tres dimensiones más estables están separadas del estado basal por 23.74 y 23.72 kcal/mol respectivamente para el neutro y el catión. Contrario a lo que ocurre con las estructuras planas, en estas si se presenta un cambio de simetría cuando el sistema se ioniza. Esto es causado por el

efecto de Jahn-Teller. En el catión tridimensional el orbital LUMO corresponde a dos orbitales moleculares con espín beta que están degenerados. Para obtener el sistema neutro un electrón tiene que ocupar uno de estos orbitales, con lo cual se rompe la degeneración ganando estabilidad, y la simetría cambia de C_{3v} a C_1 .

En el sistema neutro se encontró que el doblete era la multiplicidad más estable, al igual que en el caso del cúmulo aislado, aún en la estructura tridimensional. Para el catión además del singulete se encontró un triplete con estructura plana, cuya estabilidad está entre la del estado basal y la de simetría C_{3v} . La energía de excitación entre el singulete y el triplete es de 12.82 kcal/mol. Para el trímero de Nb cargado positivamente, previamente se había reportado² al triplete como el estado basal. En este caso, la multiplicidad cambia de triplete a singulete con la presencia del átomo de oxígeno enlazado al cúmulo.

Las estructuras planas del Nb₃O (neutro y catión) son las que mejor estabilizan a los orbitales HOMO. De acuerdo con las reglas de Walsh, esto podría ser una explicación del orden de estabilidad en estos sistemas. Aunado a esto, en las estructuras planas el átomo de oxígeno presenta dos enlaces, mientras que en las tridimensionales existen tres. Parece ser que la estabilidad se ve afectada con esto, y que el átomo de oxígeno prefiere el doble enlace que el triple. El enlace Nb-O en las estructuras planas es más fuerte que en las tridimensionales, como se puede ver por las distancias interatómicas y con las frecuencias armónicas. Claramente la simetría y el traslape de los orbitales tiene que ser favorable para formar dos enlaces Nb-O cortos en la configuración plana, que no es apropiado en el caso de las estructuras tridimensionales.

En las Tablas 3 y 4 presentamos el análisis vibracional de los estados más estables del sistema Nb₃O (neutro y catión). Se presenta también la asignación por simetría de los modos normales. Todos estos resultados son a nivel LSD.

En la Tabla 3 se encuentra que las frecuencias vibracionales de la estructura tridimensional son más pequeñas que las correspondientes a la plana. En la Tabla 4 se observa que las frecuencias armónicas del estado

Tabla 3.- Asignación por simetría de los modos normales de vibración de las frecuencias armónicas(en cm⁻¹). Se reportan también las intensidades en el infrarrojo (en KM/mol) para las dos estructuras más estables del Nb₃O. Los cálculos son a nivel LSD, utilizando MCP.

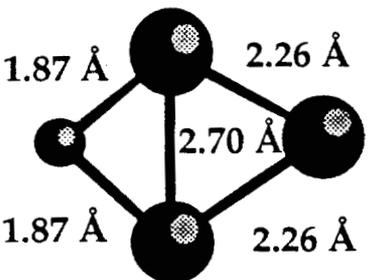
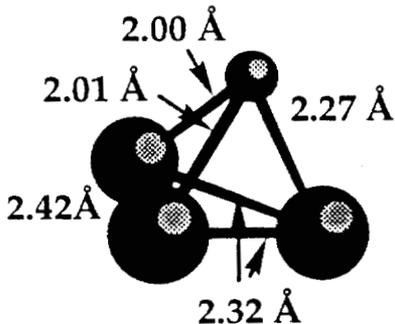
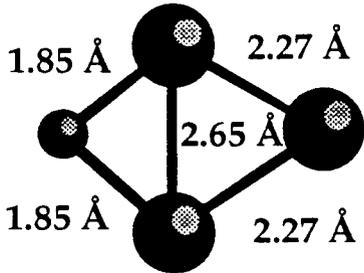
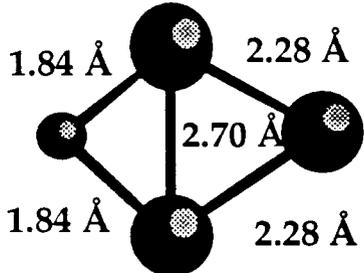
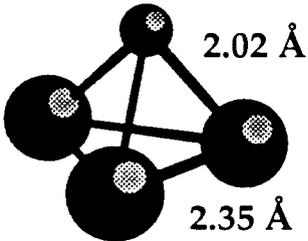
Nb ₃ O (neutro)				
Geometría	Vibración (cm ⁻¹)	Intensidad IR	Simetría	2S+1
	238	0.62	b1	2
	300	3.22	b2	
	334	2.47	a1	
	382	1.29	a1	
	579	0.10	b1	
	753	37.34	a1	
	161	0.15	e	2
	221	8.97	e	
	266	0.50	e	
	354	4.19	e	
	387	10.73	e	
	671	110.02	e	

Tabla 4.- Asignación por simetría de los modos normales de vibración de las frecuencias armónicas(en cm⁻¹). Se reportan también las intensidades en el infrarrojo (en KM/mol) para las tres estructuras más estables del Nb₃O⁺. Los cálculos son a nivel LSD, utilizando MCP.

Nb ₃ O (catión)				
Geometría	Vibración	Intensidad IR	Simetría	2S+1
	269	3.30	b1	1
	289	12.00	b2	
	337	0.26	a1	
	392	1.74	a1	
	625	0.05	b1	
	790	40.47	a1	
	213	0.99	b1	3
	265	7.98	b2	
	324	1.30	a1	
	372	0.16	a1	
	572	0.09	b1	
	750	48.50	a1	
	258	1.66	e	3
	259	1.61	e	
	304	2.41	e	
	307	2.43	e	
	386	6.59	a1	
	684	105.13	a1	

excitado con multiplicidad tres y simetría C_{2v} son más pequeñas que las del singulete estado basal. Para la estructura tridimensional del catión se observan frecuencias doblemente degeneradas, lo que era de esperarse por simetría.

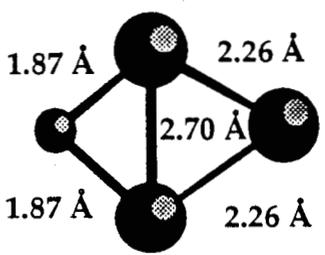
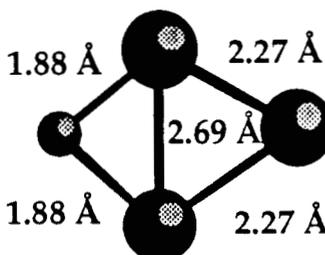
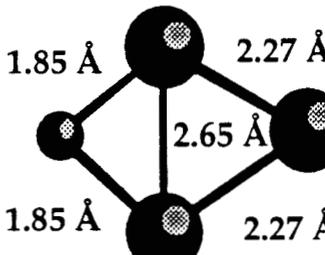
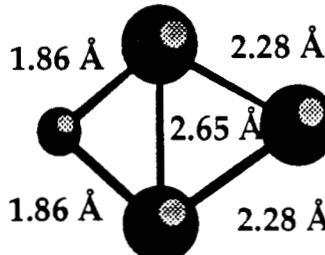
Los resultados de la optimización de geometría a nivel NLSD para los estados basales del Nb₃O y del Nb₃O⁺ se presentan en la Tabla 5, junto con los resultados a nivel LSD. Se reporta también el tiempo de CPU necesario para el cálculo del análisis vibracional. La computadora fué una Power Challenge de 18 procesadores R8000.

Se puede observar que las distancias de enlace obtenidas con ambos esquemas de cálculo son prácticamente las mismas. La diferencia es de alrededor de 0.01 Å. En el estudio de los cúmulos de Nb aislados, Goodwin y Salahub² encontraron una situación diferente, ya que en el trímero neutro el triángulo isósceles obtenido a nivel LSD cambia a una estructura completamente distorsionada a nivel NLSD, con unas distancias de enlace iguales a 2.32, 2.43 y 2.28 Å. La Tabla 5 muestra que en este caso, la simetría y las distancias de enlace a nivel LSD y NLSD son prácticamente las mismas.

Para estas estructuras basales realizamos el análisis vibracional bajo los dos esquemas de cálculo. El tiempo de cómputo reportado en la Tabla 5 corresponde a este último análisis. Se puede ver que el cálculo a nivel NLSD es alrededor de 2.5 veces más tardado que el cálculo a nivel LSD.

En las Tablas 6 y 7 se presentan las frecuencias armónicas (en cm⁻¹), las intensidades en el espectro infrarrojo (en KM/mol), la asignación por simetría de los modos normales de vibración y la descripción de las vibraciones para las estructuras basales del Nb₃O y del Nb₃O⁺ respectivamente. Los resultados son a nivel LSD y a nivel NLSD.

Tabla 5. Geometrías optimizadas a nivel LSD y NLSD para las estructuras basales del Nb₃O (neutro y catión). El tiempo de cómputo se reporta en horas y corresponde al tiempo de CPU utilizado en el cálculo del análisis vibracional.

Sistema	Geometría Optimizada		Tiempo	
	LSD	NLSD	LSD	NLSD
Nb ₃ O (doblete)			87	209
Nb ₃ O ⁺ (singlete)			51	135

A pesar de que las frecuencias armónicas obtenidas bajo ambos esquemas de cálculo no son iguales, la mayor diferencia corresponde a un 8%, con lo cual podemos decir que la discrepancia es tolerable. Los modos normales de vibración son exactamente los mismos, con lo cual concluimos que, para estos sistemas en particular, los resultados a nivel LSD y NLSD son prácticamente los mismos.

Tabla 6. Asignación por simetría de los modos normales de vibración para el Nb₃O. Se presentan las intensidades en el espectro de infrarrojo y la descripción de los modos normales de vibración para la estructura basal del Nb₃O a nivel LSD y NLSD.

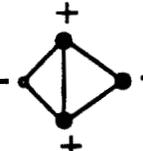
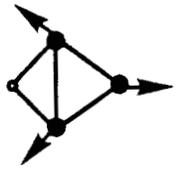
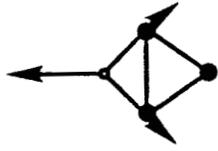
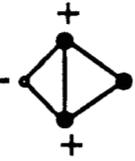
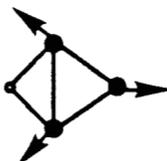
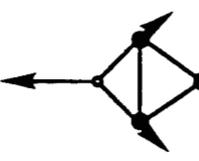
Nb ₃ O (doblete)						
Descripción de las vibraciones	Vibración (cm ⁻¹)		Intensidad IR (KM/mol)		Simetría	
	LSD	NLSD	LSD	NLSD	LSD	NLSD
	238	238	0.62	0.58	b ₁	b ₁
	300	287	3.22	2.47	b ₂	b ₂
	334	314	2.47	2.88	a ₁	a ₁
	382	379	1.29	1.10	a ₁	a ₁
	579	531	0.10	0.15	b ₁	b ₁
	753	731	37.34	42.24	a ₁	a ₁

Tabla 7. Asignación por simetría de los modos normales de vibración para la estructura basal del catión del Nb₃O. Se presentan las intensidades en el espectro de infrarrojo y la descripción de los modos normales de vibración a nivel LSD y NLSD.

Nb ₃ O ⁺ (singulete)						
Descripción de las vibraciones	Vibración (cm ⁻¹)		Intensidad IR (KM/mol)		Simetría	
	LSD	NLSD	LSD	NLSD	LSD	NLSD
	269	268	3.30	4.04	b ₁	b ₁
	289	284	12.00	11.27	b ₂	b ₂
	337	323	0.26	0.38	a ₁	a ₁
	392	393	1.74	2.34	a ₁	a ₁
	625	605	0.05	0.50	b ₁	b ₁
	790	775	40.47	45.06	a ₁	a ₁

En la Figura 1 se presenta el diagrama de orbitales del Nb₃O y del Nb₃O⁺ más estables. El orbital HOMO del sistema neutro es un orbital molecular sigma de antienlace situado entre los dos átomos de Nb que están unidos al oxígeno. El cambio en esta distancia interatómica cuando el sistema se ioniza se debe a la característica de este orbital. Para los dos sistemas, el siguiente orbital es un Π enlazante entre los átomos de Nb y un σ enlazante con el orbital s del átomo de oxígeno. En la misma figura se puede ver que los orbitales b₁ de ambos sistemas son de enlace entre el átomo de Nb que no está directamente unido al oxígeno y los otros dos átomos metálicos, pero también es un orbital de antienlace entre los dos átomos Nb que están enlazados con el oxígeno. Esto provoca que las distancias Nb-Nb sean diferentes. En la Figura 1 se encuentra que el orbital s del oxígeno forma además un orbital de antienlace con los orbitales s de los átomos de Nb.

En la Tabla 8 se presenta la configuración y el estado electrónico para las estructuras basales del sistema neutro y del catión

Tabla 8. Configuraciones y estados electrónicos de las estructuras basales del sistema neutro y catiónico.

Sistema	Simetría	Configuración Electrónica	Estado Electrónico
Nb ₃ O (doblete)	C _{2v}	$a_1^2 b_1^2 b_1^2 a_1^2 b_1^1$	² B ₁
Nb ₃ O ⁺ (singulete)	C _{2v}	$b_1^2 a_1^2 b_1^2 a_1^2$	¹ A ₁

Los resultados presentados en este Capítulo se utilizaron en el cálculo del espectro teórico que se usó en la comparación con el experimental obtenido con la espectroscopía ZEKE, encontrando excelentes resultados. Con ambas instrumentaciones de la teoría de funcionales de la densidad (LSD y NLSD) se obtuvieron resultados que concuerdan con todos los aspectos cualitativos y que corresponden casi por completo y cuantitativamente con los desplazamientos entre el neutro y el ión.

Las estructuras tridimensionales pueden eliminarse como estados basales, no sólo con base en los valores de la energía relativa. La gran diferencia entre la simetría del neutro y del catión de las estructuras en tres dimensiones tendría que generar espectros ZEKE muy diferentes. La espectroscopía ZEKE muestra que la geometría del neutro y del ión tiene que ser muy parecida, resultado que se encuentra para las estructuras basales obtenidas con los cálculos de funcionales de la densidad que acabamos de presentar.

Conclusiones

Se realizaron cálculos de la optimización de geometría para el Nb₃O y el Nb₃O⁺ dentro de la teoría de funcionales de la densidad. Se encontró que las estructuras basales son planas y presentan simetría C_{2v}. Para el sistema neutro y para el catión las geometrías son prácticamente las mismas, lo que significa que no se presenta un cambio en la simetría cuando ocurre la ionización. Las estructuras tridimensionales son menos estables que las planas por 23.74 y 23.73 kcal/mol para el sistema neutro y el catión respectivamente. El sistema neutro tridimensional tiene simetría C₁ mientras que el ión tridimensional cambia a una simetría C_{3v}. Este cambio se debe al efecto Jahn-Teller, que no se presenta en las estructuras planas.

Para el Nb₃O la multiplicidad más estable es el doblete, la misma que para el cúmulo aislado. En el catión la situación es diferente, ya que el Nb₃⁺ es un triplete mientras que el Nb₃O⁺ más estable es un singulete, con una diferencia de energía con el triplete igual a 12.82 kcal/mol. En el sistema positivamente cargado la multiplicidad cambia de triplete a singulete cuando el átomo de oxígeno se enlaza.

Los resultados del análisis vibracional a nivel LSD y NLSD son los mismos para este sistema. En cúmulos donde la superficie de energía potencial es más plana, lo que se refleja en valores de la energía relativa más pequeños, esta situación no siempre es así. Los resultados a nivel NLSD pueden ser muy diferentes a los obtenidos con cálculos locales.

Al comparar las predicciones teóricas de las estructuras de estos sistemas con los resultados experimentales de la espectroscopía ZEKE generamos, creemos que por primera vez, la posibilidad de establecer, de manera inequívoca, la geometría y el análisis vibracional de cúmulos de metales de transición en fase gaseosa formados por más de tres átomos.

Este trabajo está publicado en el J. Chem. Phys. 1995, volumen 103, página 5335, bajo el título "The structure of Nb₃O and Nb₃O⁺ determined by pulsed field ionization-zero electron energy photoelectron spectroscopy and density functional theory". Los autores son Dong-Sheng Yang, Marek Z. Zgierski, David M. Rayner, Peter A. Hackett, Ana Martínez, Dennis R. Salahub, Pierre-Nicholas Roy y Tucker Carrington Jr. Los primeros cuatro autores realizaron el experimento ZEKE, mientras que los últimos dos realizaron la simulación teórica del mismo espectro.

Referencias

- (1) James, A. M.; Kowalczyk, P.; Fournier, R.; Simard, B. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 8504.
- (2) Goodwin, L.; Salahub, D. R. *Phys. Rev. A.* **1993**, *47*, R774.
- (3) Riley, S. J. In *NATO ASI Series*; D. R. Salahub and N. Russo, Ed.; Kluwer: Dordrecht, 1992; Vol. 378.
- (4) Hackett, P. A.; Mitchell, S. A.; Rayner, D. M.; Simard, B. In *NATO ASI Series*; D. R. Salahub and N. Russo, Ed.; Kluwer: Dordrecht, 1995; Vol. en imprenta.
- (5) Müller-Dethlefs, K.; Schlag, E. W. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1991**, *42*, 109.
- (6) Müller-Dethlefs, K.; Dopfer, O.; Wright, T. G. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1845.
- (7) Markt, F.; Softley, T. P. *Int. Rev. Phys. Chem.* **1994**, *12*, 205.
- (8) Yang, D. S.; Zgierski, M. Z.; Rayner, D. M.; Hackett, P. A.; Martínez, A.; Salahub, D. R.; Roy, P. N.; Carrington, T. *J. Chem. Phys.* **1995**, *en prensa*,
- (9) St-Amant, A.; Salahub, D. R. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *169*, 387.
- (10) Salahub, D. R.; Fournier, R.; Mlynarski, P.; Papai, I.; St-Amant, A.; Ushio, J. In *Density Functional Methods in Chemistry*; J. Labanowski and J. Andzelm, Ed.; Springer-Verlag: Berlín, 1991.
- (11) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- (12) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B.* **1986**, *33*, 8800.
- (13) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B.* **1986**, *33*, 8822.
- (14) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B.* **1986**, *34*, 7406E.
- (15) Godbout, N.; Andzelm, J.; Salahub, D. R.; Wimmer, E. *Can. J. Phys.* **1992**, *70*, 560.
- (16) *DEMON. Guía del usuario. Versión 1.0 beta.*; Biosym Technologies: San Diego, 1992.

Apéndice 1

Trabajo Futuro

Trabajo Futuro

Como en todo trabajo de investigación quedan muchos problemas por resolver. En el tema de cúmulos metálicos aislados es importante el estudio de sistemas de mayor dimensión, para poder explicar la estabilidad de los mismos en función del tamaño de los sistemas. Dentro de este contexto, en los cúmulos de aluminio es importante continuar el estudio de la estabilidad de los canales de fragmentación para sistemas más grandes, incluyendo el cúmulo formado por siete átomos que se sabe corresponde a un *número mágico*. De esta forma podríamos establecer la relación entre el principio de máxima dureza y la existencia de los *números mágicos*, y con esto tratar de predecir la estabilidad y la posible reactividad de los diferentes cúmulos.

La información experimental acerca de las reacciones de moléculas pequeñas con cúmulos metálicos es de gran importancia para el estudio teórico. Los resultados experimentales reportados recientemente en la literatura acerca de la reacción de los cúmulos de molibdeno con diversas moléculas son, por lo tanto, un tema que se sigue investigando. En estos sistemas se ha observado que, frente a la molécula de N_2 , el cúmulo formado por tres átomos de molibdeno presenta una gran reactividad. Para poder explicar este comportamiento se tiene que explorar primero la estabilidad de los cúmulos aislados, su estructura molecular y sus valores del potencial de ionización para compararlos con los valores experimentales. Una vez obtenido este análisis, se quiere determinar la dureza local en cada uno de los átomos que forman al cúmulo, y compararla con la dureza de los átomos de nitrógeno que forman a la molécula. Con esto trataremos de darle una explicación a los resultados que se encuentran en el

experimento. Es importante recordar aquí que las reacciones de los cúmulos con la molécula de nitrógeno están directamente relacionadas con las reacciones de fijación de nitrógeno. También se encuentran resultados experimentales de cúmulos de cromo frente a las mismas moléculas pequeñas. A pesar de que ambos elementos pertenecen a la mismo grupo de la tabla periódica, el comportamiento que se observa es diferente. A través de un estudio de estructura electrónica creemos que se pueden explicar estas diferencias.

Con respecto a los resultados de la espectroscopía ZEKE, se tiene contemplado el estudio de diversos sistemas, como es el V_3 , el Nb_3C_2 y el Nb_3N_2 , para los cuales ya está determinado el espectro experimental. Con este estudio se podrá determinar la estructura de estos sistemas y seguir verificando que este tipo de espectroscopía es una herramienta fundamental en la determinación experimental de la estructura molecular de sistemas como éstos.

En los cúmulos de metales de transición se quiere hacer un estudio de los dímeros y los trímeros formados por los metales de la primera serie, probando diferentes funcionales para el intercambio y la correlación. El estudio de la estabilidad y del comportamiento estructural de esta serie de sistemas podría resultar interesante.

Apéndice 2

Trabajos Publicados

Relationship between Energy and Hardness Differences

José L. Gázquez,* Ana Martínez, and Francisco Méndez

Departamento de Química, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, A.P. 55-534, México, D.F. 09340, Mexico

Received: October 14, 1992

It is shown that the energy change from one ground state to another is approximately given by $\Delta E = N\Delta\mu - 1/2N^2 \Delta\eta$, where N is the total number of electrons, $\Delta\mu$ is the change in the chemical potential, and $\Delta\eta$ is the change in the global hardness. Through this expression it is established that, under conditions of constant chemical potential, when a system evolves toward a state of greater hardness, its stability increases, and when it evolves toward a state of lower hardness, its stability decreases. Additionally, this expression is used to find a relationship between the derivatives of the electronic energy, the chemical potential, and the hardness with respect to the reaction coordinate, in order to show that under conditions of constant chemical potential, the hardness is a maximum where the electronic energy is a minimum and that the hardness is a minimum where the electronic energy is a maximum. The same conclusion is derived for the case in which the chemical potential is not constant, but it has a maximum or a minimum at the same point of the electronic energy maximum or minimum. The numerical results presented for several diatomic molecules show that indeed, when $\Delta\mu \approx 0$ the change in the energy is directly proportional to minus the change in the hardness; however the proportionality constant is far from $(1/2)N^2$, indicating that the relationship between the electronic density and the Fukui function used in the present work should be improved to obtain the adequate proportionality constant.

I. Introduction

The global hardness¹ of an atom or a molecule may be formally written as^{2,3}

$$\eta = \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \eta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') f(\mathbf{r}) \frac{\rho(\mathbf{r}')}{N} \quad (1)$$

where

$$\eta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\delta^2 F[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r}')\delta\rho(\mathbf{r})} \quad (2)$$

is the hardness kernel, $F[\rho]$ is the universal Hohenberg-Kohn functional,⁴ $\rho(\mathbf{r})$ is the electronic density, N is the number of electrons,

$$f(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} \quad (3)$$

is the Fukui function,⁵ and $v(\mathbf{r})$ is the external potential generated by the nuclei (the factor of $1/2$ in the original definition of the global hardness has been omitted here for convenience).

The inverse of the global hardness is the global softness⁶ that may be formally written as³

$$s = \int d\mathbf{r} s(\mathbf{r}) = \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' s(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{\eta} \quad (4)$$

where $s(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ is the softness kernel and $s(\mathbf{r})$ is the local softness.

Recently Parr and Chattaraj⁷ have shown that under conditions of constant chemical potential and temperature, a chemical system evolves toward a state of minimum softness, or maximum hardness. This principle was motivated by a statement of Pearson,⁸ who concluded that "there seems to be a rule of nature that molecules arrange themselves so as to be as hard as possible", and by several other studies.⁹⁻¹¹

Supporting numerical evidence has been given afterward by Pearson and Palke,¹² who showed that the points groups of molecules are determined by the maximum hardness, while the equilibrium bond angles and distances are determined by the electrostatic Hellman-Feynman theorem. In addition, Datta¹³ studied, numerically, the variation of the hardness of a chemical

species along a reaction path, the "hardness profile", and found that it goes through a minimum at the transition state in the two cases reported, the inversion of ammonia, and the intramolecular proton transfer in malonaldehyde.

Increasing hardness as a measure of the movement of a system toward a more stable configuration may certainly be a very useful tool to analyze the interaction between different chemical species. For example, in the context of molecular orbital theory, the global hardness may be approximated by¹⁴

$$\eta = \epsilon_L - \epsilon_H \quad (5)$$

where ϵ_L is the eigenvalue of the lowest unoccupied molecular orbital and ϵ_H is the eigenvalue of the highest occupied molecular orbital. Thus, for the study of particular problems, the hardness as a measure of stability may be used instead of the total energy. In the case of semiempirical methods this procedure may be particularly useful, since the calculation of frontier orbital eigenvalues is in general simpler and more accurate than the calculation of total energies.

The object of this work is to show that under conditions of constant chemical potential, the leading term in the energy change from one ground state to another is approximately proportional to the hardness difference between the two states and to present numerical results that show the approximate validity of such relationship.

II. Energy Changes at Constant Chemical Potential

Consider first the total energy of an atom or a molecule in terms of the chemical potential μ , the number of electrons, and the electronic density¹⁵

$$E[\rho] = \mu N + F[\rho] - \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta F[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \quad (6)$$

This expression comes from the combination of the usual density functional energy formula⁴

$$E[\rho] = F[\rho] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \quad (7)$$

and the corresponding Euler–Lagrange equation

$$\mu = \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) \quad (8)$$

The energy difference between a ground state characterized by $\mu_i, \rho_i(\mathbf{r}), N_i, v_i(\mathbf{r})$, and another ground state characterized by $\mu_f, \rho_f(\mathbf{r}), N_f, v_f(\mathbf{r})$ may be expressed, according to eq 6, in the form

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_f[\rho_f] - E_i[\rho_i] \\ &= N_f \mu_f - N_i \mu_i + F[\rho_f] - F[\rho_i] + \int d\mathbf{r} \rho_i(\mathbf{r}) \left. \frac{\delta F}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho_i(\mathbf{r})} - \\ &\quad \int d\mathbf{r} \rho_f(\mathbf{r}) \left. \frac{\delta F}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho_f(\mathbf{r})} \quad (9) \end{aligned}$$

Now, if one performs a Taylor series functional expansion of $F[\rho_f]$ around $F[\rho_i]$, and of $\delta F/\delta \rho(\mathbf{r})|_{\rho_f(\mathbf{r})}$ around $\delta F/\delta \rho(\mathbf{r})|_{\rho_i(\mathbf{r})}$, one finds that the energy change may be written in the form

$$\begin{aligned} \Delta E &= N_f \mu_f - N_i \mu_i - \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \eta_f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_f(\mathbf{r}) \rho_f(\mathbf{r}') + \\ &\quad \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \eta_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_i(\mathbf{r}) \rho_i(\mathbf{r}') \quad (10) \end{aligned}$$

where in the first integral $\eta_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ has been replaced by $\eta_f(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, and higher order terms that involve third and higher functional derivatives of $F[\rho]$ have been neglected.

In order to relate the integrals in eq 10 with the global hardness defined in eq 1, one has to introduce an approximate expression for the Fukui function directly in terms of the electronic density. One possibility comes from the finite difference formula¹⁶

$$f(\mathbf{r}) \approx \frac{1}{2} (\rho_{N+1}(\mathbf{r}) - \rho_{N-1}(\mathbf{r})) \quad (11)$$

where $\rho_{N+1}(\mathbf{r})$ and $\rho_{N-1}(\mathbf{r})$ are the electronic densities of the anion and the cation of the N -electron system (both determined for the nuclear configuration of the ground state N -electron system). If the electronic densities of the anion and the cation are approximated by the renormalized N -electron system density, that is $\rho_{N+1}(\mathbf{r}) \approx [(N+1)/N]\rho_N(\mathbf{r})$, and $\rho_{N-1}(\mathbf{r}) \approx [(N-1)/N]\rho_N(\mathbf{r})$, then

$$f(\mathbf{r}) \approx \rho(\mathbf{r})/N \quad (12)$$

Substituting this approximation into eq 10, and using eq 1, one finds that

$$\Delta E \approx N_f \mu_f - N_i \mu_i - \frac{1}{2} N_f^2 \eta_f + \frac{1}{2} N_i^2 \eta_i \quad (13)$$

Now, if $N_i = N_f = N$, and the two ground states have the same chemical potential, $\mu_i = \mu_f$, but the initial and final external potentials are different, so that $\rho_f(\mathbf{r}) \neq \rho_i(\mathbf{r})$, then eq 13 becomes

$$\Delta E_\mu \approx -\frac{1}{2} N^2 \Delta \eta \quad (14)$$

Since $\eta > 0$, eq 14 implies that $\Delta E > 0$ when $\Delta \eta < 0$, and $\Delta E < 0$ when $\Delta \eta > 0$. Thus, one can see that when a system evolves toward a state of greater hardness ($\Delta \eta > 0$), under conditions of constant chemical potential, its stability increases ($\Delta E < 0$), and when a system evolves toward a state of lower hardness ($\Delta \eta < 0$), its stability decreases ($\Delta E > 0$). From this analysis one can infer that greater hardness implies greater stability.

It is important to mention that eq 12 is used here to relate the integrals in eq 10 with the hardness defined in eq 1, and that one does not necessarily expect that it will provide accurate results in a local sense. However, one does hope that it could provide

a reasonably accurate description in a global sense, because the local differences may cancel upon integration over the whole space.

III. Results and Discussion

In order to test the proportionality between the changes in the energy and the changes in the hardness under conditions of constant chemical potential, let us consider the case of a diatomic molecule.

In general, within the Born–Oppenheimer approximation, the change from one nuclear configuration to another may be considered as a change from one ground state to another, since a given set of nuclear positions determines $v(\mathbf{r})$, and through the solution of eq 8 it also determines $\rho(\mathbf{r})$ and E . Thus, in a diatomic molecule, the energy difference between two different internuclear distances may be considered as the energy difference between two ground states of the system. In this case, the system is defined so as to include both atoms, so that the total number of electrons is conserved, that is $\Delta N = 0$, even though there may be a charge transfer process between both atoms. The idea is to study the behavior of the chemical potential as a function of the internuclear distance R , to establish if there is a range of values of R , where μ remains constant. Within this range one can test the proportionality between ΔE and $\Delta \eta$.

In order to carry out this study, we have performed SCF–LCAO–MO Hartree–Fock^{17,18} calculations of several diatomic molecules. In Hartree–Fock theory the chemical potential and the hardness may be approximated by the finite differences formulas

$$\mu(R) = -\frac{I(R) + A(R)}{2} \quad (15)$$

and

$$\eta(R) = I(R) - A(R) \quad (16)$$

where I is the first ionization potential and A is the electron affinity and we have explicitly indicated the dependence of these quantities on the internuclear distance R .

Thus, in order to determine the behavior of the chemical potential and the behavior of the hardness as functions of the internuclear distance, through eqs 15 and 16, one needs to calculate the total energy of the system under consideration ($E_N^T(R)$) and the total energies of the cation ($E_{N-1}^T(R)$) and the anion ($E_{N+1}^T(R)$) for each value of R considered, to obtain the values of $I(R)$ and $A(R)$.

The results obtained through this procedure for H_2 , Li_2 , and N_2 are presented in Figures 1–3, respectively. In Figures 1a, 2a, and 3a we report the change in the chemical potential, $\Delta \mu(R) = \mu(R) - \mu(R_e)$, and the change in the hardness $\Delta \eta(R) = \eta(R) - \eta(R_e)$, as functions of R (R_e is the equilibrium internuclear distance predicted by the calculation). One can see from these plots, that the changes in the hardness are considerably larger than the changes in the chemical potential in the range of internuclear separations considered, which in these cases lies around the equilibrium distance. In fact, the chemical potential remains practically constant, and Figures 1b, 2b, and 3b show that when this condition is fulfilled, the changes in the electronic energy are, to a rather good approximation, directly proportional to the changes in the hardness. It should be noted that eq 14 does not include the nuclear repulsion energy, and therefore the electronic energy, as defined within the Born–Oppenheimer approximation, is the correct quantity for a comparison with the hardness. It is important to mention that we calculated other diatomic molecules that did not show a range of internuclear distances with constant chemical potential, and in these cases the proportionality between ΔE_μ and $\Delta \eta$ is not obeyed.

An interesting consequence of the proportionality between ΔE_μ and $\Delta \eta$ comes from the fact that if eq 15 is used to eliminate $A(R)$

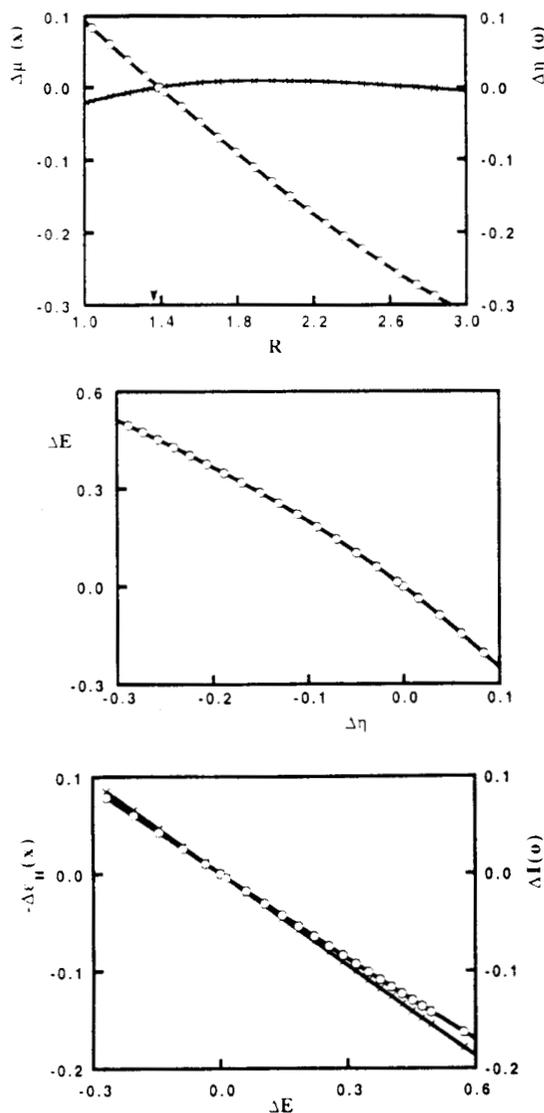


Figure 1. (a, top) Chemical potential and hardness differences, $\Delta\mu = \mu(R) - \mu(R_e)$, and $\Delta\eta = \eta(R) - \eta(R_e)$, in au as a function of the internuclear distance in au for the hydrogen molecule (H_2). The calculations were done with the program of ref 17, using a 6-311G** basis set. The equilibrium distance was found at 1.3899 au, and it is indicated by an arrow. (b, middle) Electronic energy difference, $\Delta E = E(R) - E(R_e)$, as a function of the hardness difference, $\Delta\eta = \eta(R) - \eta(R_e)$, in au for the hydrogen molecule (H_2). See part a for details of the calculations. (c, bottom) First ionization potential and highest occupied molecular orbital eigenvalue differences, $\Delta I = I(R) - I(R_e)$, and $\Delta\epsilon_H = \epsilon_H(R) - \epsilon_H(R_e)$, as a function of the electronic energy difference, $\Delta E = E(R) - E(R_e)$, in au for the hydrogen molecule (H_2). See part a for details of the calculations.

from eq 16, then $\eta(R) = 2(I(R) + \mu(R))$, and substituting this expression in eq 14 one finds that

$$\Delta E_\mu(R) \approx -N^2 \Delta I(R) \quad (17)$$

since $\Delta\mu(R) = 0$, or using Koopmans' theorem

$$\Delta E_\mu(R) \approx N^2 \Delta\epsilon_H(R) \quad (18)$$

Numerical evidence that supports these relationships is presented in the plots given in Figures 1c, 2c, and 3c.

It is important to mention that the slope obtained from a linear fit of the results reported in Figures 1b, 2b, and 3b does not compare favorably with $N^2/2$. Thus, it seems reasonable to assume that eq 14 could be rewritten in the form

$$\Delta E_\mu = -C \Delta\eta \quad (19)$$

where C is a function of the total number of electrons, and therefore it is a constant for a fixed value of N . Equation 19 implies that

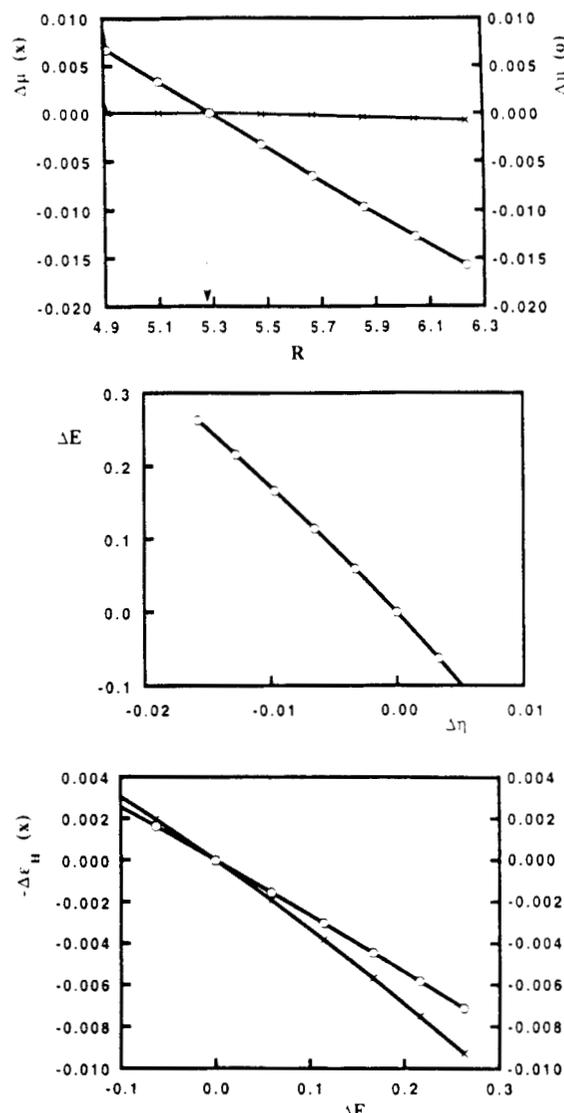


Figure 2. (a, top) Same as Figure 1a for the lithium molecule (Li_2). The calculations were done with the program of ref 17, using a 6-311G* basis set. The equilibrium distance was found at 5.2912 au. (b, middle) Same as Figure 1b for the lithium molecule (Li_2). See part a for details of the calculations. (c, bottom) Same as Figure 1c for the lithium molecule (Li_2). See part a for details of the calculations.

the difference between the integrals in eq 10 is indeed proportional to the difference between the global hardnesses (defined in eq 1), but such a proportionality constant should be determined from a different relationship between $f(r)$ and $\rho(r)$ than the one established in eq 12. In other words, one should try to separate the core and valence contributions in eq 10, in order to introduce an effective number of valence electrons in the proportionality constant, instead of the total number of electrons.¹⁹

In general, the results presented in this section support eq 14 qualitatively, and therefore one may conclude that, indeed, greater hardness implies greater stability. However, one should be careful to take into account that as $\Delta\eta$ increases, the electronic energy difference decreases, but the nuclear repulsion may be increasing, and therefore the state of minimum energy may not necessarily be a state of maximum hardness.

Nevertheless, when the constraints of Parr and Chattaraj are fulfilled, the state of minimum energy should correspond to the state of maximum hardness. In order to analyse this situation in the present context, we follow the work of Pearson and Palke. Thus, first we rewrite eq 13 as

$$\Delta E = N \Delta\mu - \frac{1}{2} N^2 \Delta\eta \quad (20)$$

In particular, we are interested in the behavior of the energy, the

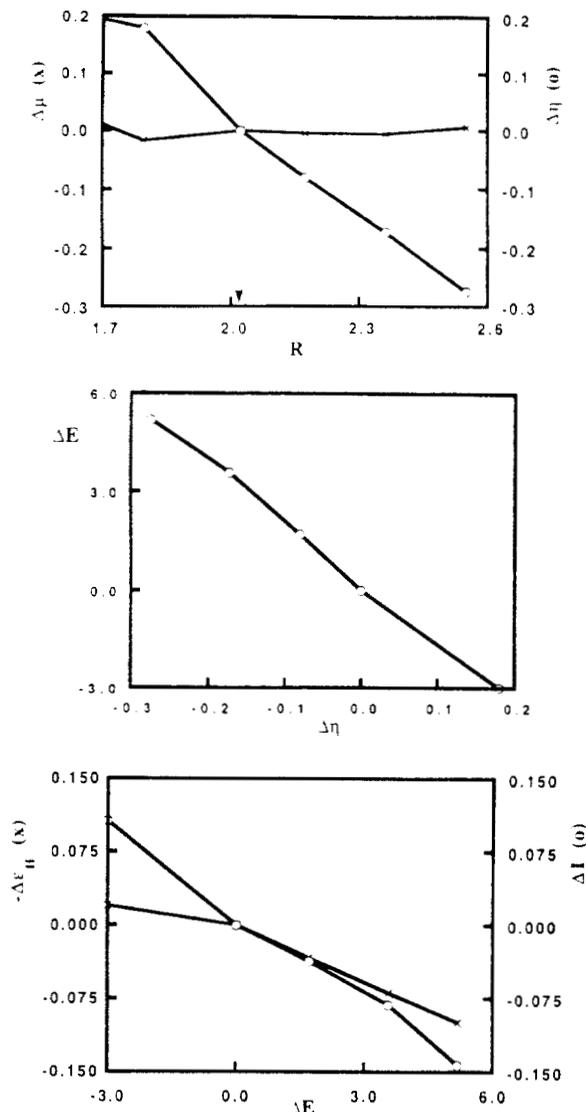


Figure 3. (a, top) Same as Figure 1a for the nitrogen molecule (N_2). The calculations were done with the program of ref 17, using a 6-311G* basis set. The equilibrium distance was found at 2.0225 au. (b, middle) Same as Figure 1b for the nitrogen molecule (N_2). See part a for details of the calculations. (c, bottom) Same as Figure 1c for the nitrogen molecule (N_2). See part a for details of the calculations.

chemical potential, and the hardness along a given reaction path, in which case we need to evaluate the changes in E , μ , and η with respect to the changes in the reaction coordinate Q . Thus, $\Delta E = (\partial E/\partial Q)_N \Delta Q$, $\Delta \mu = (\partial \mu/\partial Q)_N \Delta Q$, and $\Delta \eta = (\partial \eta/\partial Q)_N \Delta Q$ so that

$$\left(\frac{\partial E}{\partial Q}\right)_N = N \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q}\right)_N - \frac{1}{2} N^2 \left(\frac{\partial \eta}{\partial Q}\right)_N \quad (21)$$

If μ remains constant, the derivative of the energy with respect to Q becomes proportional to the derivative of the hardness with respect to Q . If there is a point along the reaction path, $Q = Q_T$, where the "electronic energy" is a maximum (transition state) or a minimum (if it turns out that the intermediate state is stable), then $(\partial E/\partial Q)_N = 0$ at $Q = Q_T$, and from eq 21 one can see that $(\partial \eta/\partial Q)_N = 0$ at $Q = Q_T$. Because of the minus sign, the second derivative of E with respect to Q will have an opposite sign to the second derivative of η with respect to Q , and therefore one can conclude that the hardness will have a minimum where the electronic energy has a maximum, and that the hardness will have a maximum where the electronic energy has a minimum. The latter becomes a maximum or a minimum, as pointed by Pearson and Palke, when the average value of $(\partial v(r)/\partial Q)_N$ vanishes. Hence the constraints of Parr and Chattaraj (μ and

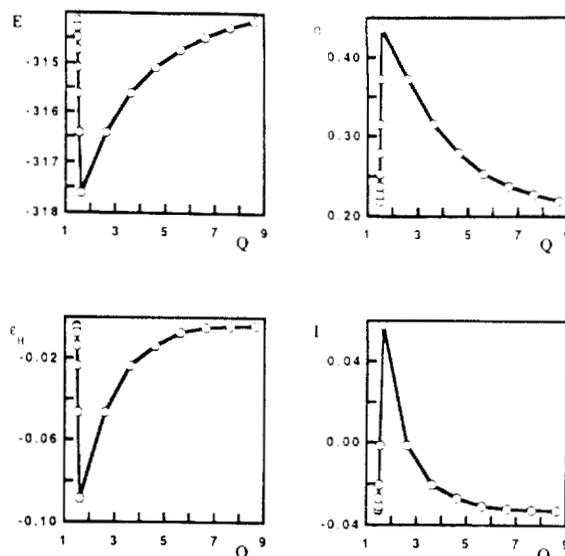
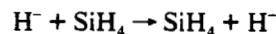


Figure 4. Variation of the electronic energy (E), the hardness (η), the highest occupied molecular orbital eigenvalue (ϵ_H), and the first ionization potential (I) as a function of the reaction coordinate Q (all quantities in au, except Q which is given in angstroms). The minimum or maximum is found in all cases at $Q = 1.6254 \text{ \AA}$.

$v(r)$ constant for small changes) are fulfilled, and the hardness presents a maximum or a minimum at the same point where the total energy does, because in this case $(\partial v_{nn}/\partial Q)$ at $Q = Q_T$ also vanishes (v_{nn} is the nuclear repulsion energy).

If the chemical potential does not remain constant, but it has a maximum or a minimum at the same point where the electronic energy does, then, since $(\partial E/\partial Q)_N = 0$ and $(\partial \mu/\partial Q)_N = 0$ at $Q = Q_T$, one can see, from eq 21, that the derivative of η with respect to Q will also vanish at $Q = Q_T$, so that η becomes a maximum or a minimum.

The present analysis allows one to explain the results reported by Datta for the inversion of ammonia (where μ has a maximum where the energy does), and for the intramolecular proton transfer in malonaldehyde (where μ remains practically constant). In both examples there is a maximum in the energy and a minimum in the hardness at the transition state. As an additional example, in this work we have studied the second-order nucleophilic substitution reaction



where there is a stable intermediate state, where the energy is a minimum, and the hardness should become a maximum.

The calculations for the reaction path were done at the level of the SCF-LCAO-MO Hartree-Fock method¹⁷ using a 6-311G** basis set. The minimum of the potential energy surface for each value of the reaction coordinate Q was determined by the gradient technique.¹⁸ The reaction coordinate is given, in this case, by the distance between H^- and Si measured along a line that crosses perpendicularly through the center of the triangle formed by the three hydrogen atoms that remain bonded to Si along the reaction.

It should be noted that using finite difference formulas for μ and η , in terms of I and A , or ϵ_H and ϵ_L , one can easily verify that if μ is constant, or a maximum, or a minimum, and if η is a maximum or a minimum, then either I , or ϵ_H , should also have a maximum or a minimum. In Figure 4, we report the variation of η (calculated with eq 5), I , ϵ_H , and the electronic energy along the reaction coordinate. It may be seen that, as anticipated, η and I have a maximum, whereas E and ϵ_H have a minimum, all at the intermediate state where the total energy has a minimum.

In conclusion, the analysis presented in this work provides support for the principle of maximum hardness and for the global

hardness differences as a measure of the relative stability of a chemical system. However, one should try to improve upon the relationship between the Fukui function and the electronic density used in this work, in order to determine the correct proportionality constant.

Acknowledgment. This work has been aided by a research grant from the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

References and Notes

- (1) Parr, R. G.; Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7512.
- (2) Berkowitz, M.; Ghosh, S. K.; Parr, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6811.
- (3) Berkowitz, M.; Parr, R. G. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 2554.
- (4) Parr, R. G.; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press: New York, 1989.
- (5) Parr, R. G.; Yang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4049.
- (6) Yang, W.; Parr, R. G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1985**, *82*, 6723.
- (7) Parr, R. G.; Chattaraj, P. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1854.
- (8) Pearson, R. G. *J. Chem. Educ.* **1987**, *64*, 561.
- (9) Zhou, Z.; Parr, R. G.; Garst, J. F. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4843.
- (10) Zhou, Z.; Parr, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7371.
- (11) Zhou, Z.; Parr, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5720.
- (12) Pearson, R. G.; Palke, W. E. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3283.
- (13) Datta, D. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2409.
- (14) Pearson, R. G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1986**, *83*, 8440.
- (15) Levy, M.; Perdew, J. P. *Phys. Rev. A* **1985**, *32*, 2010.
- (16) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *J. Mol. Struct.: (THEOCHEM)* **1988**, *163*, 305.
- (17) Peterson, M.; Poirier, R. A. Program MONSTERGAUSS, 1988.
- (18) Pulay, P. In *Applications of Electronic Structure Theory*; Schaefer, H. F., III, Ed.; Plenum Press: New York, 1977; p 153.
- (19) Parr, R. G.; Gázquez, J. L. *J. Phys. Chem.*, in press.

Stability of charged aluminum clusters

Ana Martínez and Alberto Vela

Departamento de Química, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Apartado Postal 55-534 México, Distrito Federal 09340 México

(Received 8 February 1994)

An all-electron study on neutral, singly, and doubly charged Al_n clusters ($n = 2-6$) has been carried out within the Kohn-Sham formalism incorporating gradient corrections to the exchange and correlation energy contributions self-consistently. We present results on their equilibrium geometries, adiabatic and vertical ionization potentials, electron affinities, atomization energies, global hardness, and possible fragmentation channels. It is shown that global hardness decreases with cluster size and that it is useful in selecting the energetically more feasible fragmentation route.

The theoretical effort to understand the size dependence of diverse structural and electronic properties of neutral and singly charged clusters has been enormous. The stability of small clusters as a function of the degree of ionization has received considerably less attention, even though there are important issues to be addressed, such as the problem of finding the critical sizes for which the multiply charged clusters are stable against the Coulomb repulsion. It is known that the Coulomb repulsion between nuclei acts against the cohesion, and clusters can spontaneously fragment, even at low temperatures. This phenomenon is called "Coulomb explosion."

Aluminum clusters have been of considerable interest, particularly since elemental aluminum is clearly metallic but many of its compounds are on the borderline between metal and nonmetal character. The study of aluminum clusters affords us the possibility of observing transitions from insulator to metallic behavior in different-sized clusters. For these clusters, early experiments have proposed that the main product in a collision induced dissociation is Al^+ for the smallest clusters, and Al_{n-1}^+ ($n = 3-26$) for the largest ones.^{1,2} These results are in agreement with a theoretical explanation³ that proposed a mechanism of Coulomb explosion consisting on the emission of charged single atoms from the surface of the clusters.

Several studies of aluminum clusters have been reported. For example, work by Upton⁴ combines a jellium model and all-valence-electron *ab initio* quantum-mechanical calculations to provide theoretical information about small neutral aluminum clusters (Al_{2-6}). Jones⁵ combined density-functional calculations (with a local-spin-density approximation for the exchange-correlation energy) and finite-temperature molecular dynamics for neutral and singly charged aluminum clusters. Finally, Bauschlicher⁶ presented the effect of basis set and correlation in an all-electron study of small neutral aluminum clusters.

Density-functional-theory (DFT) successes are very well known in the field of the electronic structure of condensed matter,^{7,8} and DFT has also proved to be a very powerful tool for providing solid theoretical foundation to diverse concepts and principles of chemistry.⁹ In par-

ticular, through DFT it has been possible to give a rationale to the concept of hardness (η), and it has also strengthened the empirical observation that the most stable species has the greatest hardness. This last statement is called the *principle of maximum hardness*.¹⁰ Through a finite-difference approximation, the global hardness can be written as

$$\eta = I - A \quad (1)$$

where I is the first ionization potential and A is the electron affinity. Several examples have shown the value of hardness as an aid to understanding the stability of a given species with respect to similar systems.^{11,12}

The objectives of this paper are twofold: first, to present an *ab initio* all-electron self-consistent gradient-corrected Kohn-Sham study of neutral, singly, and doubly charged aluminum clusters containing up to six atoms; and, second, to analyze the role of global hardness in the stability and possible fragmentation channels of these systems.

The calculations presented in this work were done with program DGAUSS(1.1.1).⁷ The local-spin-density part of the exchange and correlation energy corresponds to the parametrization due to Vosko, Wilk, and Nusair.¹³ Non-locality is introduced through the gradient expansions of Becke,¹⁴ for the exchange, and Perdew,¹⁵ for correlation. These gradient corrections are incorporated into the self-consistent solution of the Kohn-Sham equations. The atomic basis set used is a double- ζ split valence with polarization functions (DZVP) on each aluminum atom. This basis is comparable to the 6-31G* set. Full-geometry optimizations (no symmetry restrictions) were performed for each cluster size, starting from several initial geometries. Even though we cannot be sure that the most stable geometries reported in this work correspond to the absolute minimum configuration, the total number of different initial geometries that were considered is sufficiently large for us to feel confident that they are not far away from the true absolute minimum. Geometries are optimized using analytical gradients. To discriminate each final geometry as true minimum or transition state, a vibrational analysis was done using numerical

differentiation (two-point finite differences with a step of 0.01 bohr) of the gradients. Also, a spin-multiplicity search was performed for each cluster size and ionization degree to ensure spin optimization.¹⁶ The bonding scheme presented in this work was done through Mayer population analysis¹⁷ for each final minimum. Mayer's analysis produces bond orders that are more meaningful from the chemical point of view. However, it is important to note that this bonding scheme is not rigorous, and that other chemical bonding models could provide other interpretations of the bonding mechanism in these systems.

In Fig. 1 we show the minimum-energy configurations of neutral, singly, and doubly ionized Al clusters containing up to six atoms. The calculated equilibrium geometries of the neutral clusters are in good agreement

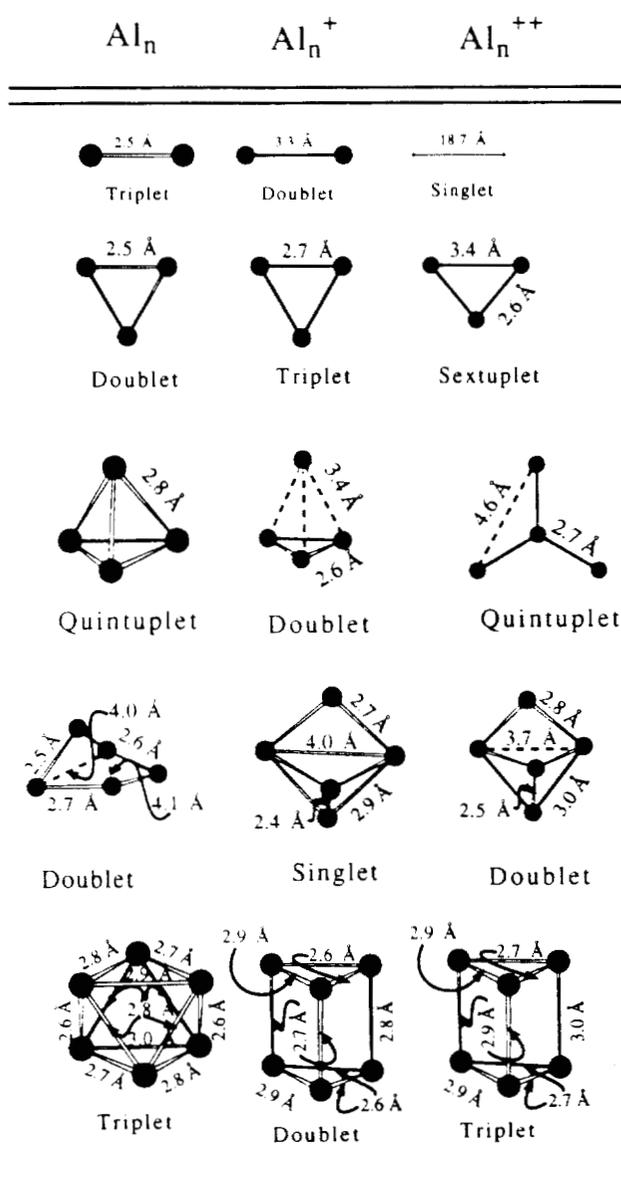


FIG. 1. Equilibrium geometries for neutral, single-, and double-ionized Al clusters. Ground-state spin multiplicities and some relevant interatomic distances are indicated.

TABLE I. Ionization potentials for (neutral) Al_{2-6} clusters. All values are in eV.

	Cluster size				
	Al_2	Al_3	Al_4	Al_5	Al_6
	Experimental values ^a				
Cox	6.0-6.42	6.42-6.5	6.5-7.87	6.42-6.5	6.0-6.42
Jarrold	5.6	6.3	6.4	6.5	6.7
Hanley	5.2	5.9	6.1	6.0	6.2
	Theoretical values				
Upton ⁴	6.02	6.31	6.46	5.57	6.55
This work					
adiabatic	6.08	6.49	6.05	6.42	6.48
vertical	5.85	5.89	5.91	5.66	6.33

^aFrom Table III in Ref. 2.

with previous work,^{4,5} although our bond distances are shorter. The multiplicity for the lowest-energy configuration of neutral Al clusters is always the same as that reported by Upton⁴ and Jones,⁵ except for Al_4 . In all cases, and as a result of the removal of electrons from bonding orbitals, bond distances of charged clusters are larger than the corresponding ones in the neutral cluster. In other words, the highest occupied molecular orbitals (HOMO's) of the most stable neutral clusters have bonding character. The spin multiplicities of the cluster ground states are shown in Fig. 1. The clusters do not adopt the lowest spin multiplicity, in contrast to previous theoretical calculations. This agrees with the interpretation of electron-spin resonance (ESR) measurements on matrix-isolated Al_3 (Ref. 18) and previous calculations,¹⁹ where a less extensive optimization procedure was done, but disagrees with recent magnetic-deflection experiments.²⁰ Adiabatic and vertical ionization potentials (IP's) for Al_{2-6} are presented in Table I. Also, for comparison, other theoretical estimates and available experimental values are shown in Table I. The experimental values show not only a considerable spread, but also very different trends. The values reported by Cox²⁰ for Al_3 and Al_5 are in excellent agreement with the adiabatic IP. It is worth noting that the reported error bars for these cluster sizes are the smallest. The monotonous increasing behavior reported by Jarrold¹ is not reproduced by the IP values calculated by Upton,⁴ or by our results. The trend observed in the results presented by Hanley² is the same as that of the vertical ionization potentials of this work. Neglecting the very small value (5.02 eV) reported by

TABLE II. Atomization energies (in eV) of neutral and charged Al clusters for the lowest-energy equilibrium configurations.

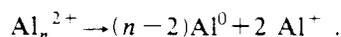
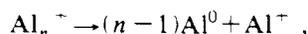
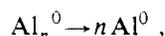
n	Al_n	Al_n^+	Al_n^{2+}
2	1.702	1.696	-0.769
3	4.011	3.588	-6.889
4	5.734	5.757	0.104
5	8.722	8.371	3.765
6	11.605	11.199	6.566

TABLE III. Vertical ionization potentials (I), electron affinities (A), and global hardness (η) for Al_n^- ($n=1-6$). All quantities are in eV.

	I	A	η
Al^-	18.849	6.073	12.776
Al_2^-	11.705	5.861	5.844
Al_3^-	11.797	6.352	5.445
Al_4^-	11.127	5.910	5.216
Al_5^-	10.959	6.078	4.882
Al_6^-	10.874	6.326	4.548

Hanley for Al_2 , and the very large upper bound (7.87 eV) reported by Cox²⁰ for Al_4 , one concludes that the ionization potential of small Al clusters has to be within the range $5.5 \leq I \leq 6.7$ eV.

In Table II, atomization energies of neutral and charged Al clusters are presented. These energies are calculated according to the following atomization reactions:



For neutral and singly charged clusters, the atomization energies increase with cluster size. However, for Al_2^{2-} and Al_3^{2+} , the trend observed is different from the previous ionization degrees, and their values are negative. Thus one would expect that at low temperatures these latter clusters will preferentially be dissociated. Beryllium clusters show a very similar behavior.²¹

Table III shows the vertical ionization potentials (I), electron affinities (A), and global hardnesses (η) for Al_n^- . I and A were calculated through the following equations:

$$I = E(Al_n^{2+}) - E(Al_n^+),$$

$$A = E(Al_n^+) - E(Al_n^0).$$

Global hardness is calculated by Eq. (1).

From the values reported in Table III, one can see that the range of variation of the electron affinity is narrower (0.5 eV) than that corresponding to the ionization potential (8.0 eV). Both I and A show oscillations. It is also worth noting that the highest ionization potential corresponds to the singly ionized atom.

Mass spectra of metallic and nonmetallic clusters show pronounced intensities for certain numbers of atoms. Points at which these intensity anomalies occur have been named "magic numbers." It is well known that for metal clusters, magic numbers depend on structural and electronic factors. Harbola¹² concluded that magic numbers appear at those points where the cluster hardness has a local maximum. This is another manifestation of the principle of maximum hardness.¹⁰ From the values reported in Table III one can see that Al^+ has the greatest hardness, and that up to the maximum size considered in this work it decreases as a function of cluster

TABLE IV. More feasible fragmentation channels for Al_n^{2-} . Energies are in eV.

Reaction	$\Sigma E(\text{Fragments}) - E(Al_n^{2-})$
$Al_2^{2-} \rightarrow 2 Al^-$	-0.769
$Al_3^{2-} \rightarrow Al_2^- + Al^-$	-8.586
$Al_4^{2-} \rightarrow Al_3^- + Al^-$	-3.484
$Al_5^{2-} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} Al_4^- + Al^- \\ Al_3^- + Al_2^- \end{array} \right\}$	-1.992
	-1.520
$Al_6^{2-} \rightarrow Al_5^- + Al^-$	-1.805

size.

An extensive study of possible fragmentation channels has been done and we found that Al_n^0 and Al_n^- are stable, while Al_n^{2+} is not stable against Coulomb repulsion. For all aluminum doubly charged clusters, channels involving the loss of a singly charged aluminum atom are energetically more feasible than channels involving fission of the cluster. Table IV shows these fragmentation channels for Al_n^{2+} . Recalling that Al^+ has the greatest hardness, the above results allow one to state that, for these systems, *the energetically more feasible routes for fragmentation of an Al_n^{2-} cluster are those that produce the hardest fragments.* For Al_5^{2+} two possible fragmentation channels are found, and the more likely is that producing the hardest fragment. It is important to note that this analysis does not take into account the kinetic aspects of these reactions. The emission of Al^- has been observed in collision-induced dissociation experiments of Al_n^+ ,^{1,2} and it has also been proposed in previous theoretical Coulombic explosion model.³ Unfortunately, fragmentation experiments for Al_n^{2+} are not available.

In summary, we have shown that all-electron DFT calculations of neutral and charged aluminum clusters produce results that are in excellent agreement with other *ab initio* calculations. The spin multiplicity for the clusters' ground states are not the lowest. The ionization potentials obtained through DFT are in reasonable agreement with the values and trends observed experimentally. Atomization energies indicate that the atomization reaction is more feasible for sizes $n=2$ and 3 than for the other clusters, and that they increase with cluster size, because it is more difficult to break clusters with many atoms and many bonds between them. The fragmentation study shows that all doubly charged clusters should undergo a Coulombic explosion through those routes that yield the hardest fragment. Thus one concludes that Al_n^{2+} clusters are marginally stable or that their mean lifetime is particularly short. We provide numerical evidence to support the fact that fragmentation occurs through those paths that yield the hardest fragment.

We would like to acknowledge DGSCA/UNAM for providing computer time in the Cray YMP 4/432, where all the calculations reported in this work were performed. The technical assistance of Martha Sánchez, Rafael Lacambra, and Juan López is gratefully acknowledged.

- ¹M. F. Jarrold, J. E. Bower, and J. S. Kraus, *J. Chem. Phys.* **86**, 3876 (1987).
- ²L. Hanley, S. A. Ruatta, and S. L. Anderson, *J. Chem. Phys.* **87**, 260 (1987).
- ³D. Tomanek, S. Mukherjee, and K. H. Bennemann, *Phys. Rev. B* **28**, 665 (1983).
- ⁴T. H. Upton, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2168 (1986); *J. Chem. Phys.* **86**, 7054 (1987).
- ⁵R. O. Jones, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 224 (1991); *J. Chem. Phys.* **99**, 1194 (1993).
- ⁶C. W. Bauschlicher, Jr. and L. G. M. Pettersson, *J. Chem. Phys.* **87**, 2198 (1987).
- ⁷*Density Functional Methods in Chemistry*, edited by J. Labanowski and J. Andzelm (Springer, New York, 1991); C. Fitzgerald and J. Andzelm, *J. Phys. Chem.* **95**, 1053 (1991).
- ⁸R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689 (1989); W. E. Pickett, *ibid.* **61**, 433 (1989).
- ⁹R. G. Parr and W. Pang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989).
- ¹⁰R. G. Parr and R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7512 (1983); R. G. Pearson, *J. Chem. Ed.* **64**, 561 (1987); R. G. Parr and P. K. Chattaraj, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 1854 (1991); J. L. Gázquez, in *Hardness*, edited by K. D. Sen, Series Structure and Bonding Vol. 80 (Springer-Verlag, Berlin, 1993), p. 27; R. G. Parr and J. L. Gázquez, *J. Phys. Chem.* **97**, 3939 (1993).
- ¹¹J. L. Gázquez, A. Martínez, and F. Méndez, *J. Phys. Chem.* **97**, 4059 (1993).
- ¹²M. K. Harbola, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **89**, 1036 (1992).
- ¹³S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- ¹⁴A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988); *J. Chem. Phys.* **88**, 2547 (1988); *The Challenge of d and f Electrons: Theory and Computation*, edited by D. R. Salahub and M. C. Zerner, ACS Symposium Series Vol. 394 (American Chemical Society, Washington, D.C., 1989), p. 166.
- ¹⁵J. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986); **38**, 7406(E) (1986).
- ¹⁶B. K. Rao and P. Jena, *Phys. Rev. B* **37**, 2867 (1988).
- ¹⁷I. Mayer, *Int. J. Quantum Chem.* **29**, 477 (1986).
- ¹⁸J. Howard, R. Sutcliffe, J. Tse, H. Dahmance, and B. Mile, *J. Phys. Chem.* **89**, 3595 (1985).
- ¹⁹G. Paccioni and J. Koutecky, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **88**, 242 (1984).
- ²⁰D. Cox, D. Trevor, R. Whetten, E. Rohlfling, and A. Kaldó, *J. Chem. Phys.* **84**, 4651 (1986).
- ²¹S. N. Khanna, F. Rense, and J. Buttet, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 535 (1988).

Aluminum clusters. A comparison between all electron and model core potential calculations

Ana Martínez,^{a)} Alberto Vela^{a)} and Dennis R. Salahub
*Département de Chimie, Université de Montréal, C.P.6128, Succursale Centre Ville,
Montréal, Québec H3C 3J7, Canada*

Patrizia Calaminici and Nino Russo
Dipartimento di Chimica, Università della Calabria, I-87030, Arcavacata di Rende (CS), Italy

(Received 6 July 1994; accepted 7 September 1994)

Density-functional calculations using gradient-corrected functionals have been performed for aluminum clusters up to Al_4 (neutral and cationic) using the linear-combination-of-Gaussian-type-orbitals approach. Two different types of calculations (all electron and model core potential) were performed to obtain full geometry and spin optimization. A comparison between both methods and with other experimental and theoretical values has been done. Bond distances, equilibrium geometries, atomization energies, ionization potentials, and harmonic frequencies are in good agreement between them. The nature of the ground state of Al_2 was examined in detail. This work shows that all electron and model core potential calculations generate the same results. © 1994 American Institute of Physics.

I. INTRODUCTION

The interest in the physical and chemical properties of metal clusters has grown rapidly. The developments on both theory and experiments will lead to improved understanding of many properties of atomic aggregates, particularly those that reflect the transition from molecular to bulk behavior. Aluminum is the second member of group III in the Periodic Table, and it has been a favorite element for cluster studies, since elemental aluminum is clearly metallic, but many of its compounds are on the borderline between metallic and non-metallic behavior. The study of aluminum clusters could yield an explanation for the transition from the nonmetallic to the metallic state.

There are many experimental results showing that the problem of stability and reactivity of these clusters is very complex. Measurements of magnetic properties in the gas phase¹ show that small aluminum clusters have magnetic moments which are consistent with odd-atom clusters having doublet ground states and even-atom clusters having either triplet or singlet ground state, depending on the particular system. For Al_4 , the ion signal is too weak to obtain reliable depletion measurements. These results¹ indicate a transition to states with low spin multiplicity as the number of atoms in the clusters (n) increases. Electron spin resonance spectra together with *ab initio* molecular orbital calculations² suggest that Al_3 has a quartet ground state, contradicting the result that odd-atom clusters should be doublet states. Using the pulsed cluster beam flow reactor technique, the reactivity and ionization thresholds had been obtained by Cox *et al.*³ Other ionization potential measurements using supercooled beams and photo ionization spectroscopy are obtained by Schriver *et al.*⁴ Collision induced dissociation experiments^{5,6} can also be used to obtain ionization potentials. With this

type of experiment, Jarrold *et al.*⁵ found that the ionization potentials of small clusters are larger than that of the atom, and Hanley *et al.*⁶ showed that the tetramer of aluminum is particularly weakly bonded. An abrupt leveling near $n=5$ of the initial linear increase in ionization potentials of aluminum clusters and the subsequent gradual approach to the classical metallic sphere model were found by the Cox *et al.*,³ Schriver *et al.*,⁴ and Hanley *et al.*⁶ experiments, while Jarrold *et al.*⁵ found a linear increment of the ionization potential as a function of the cluster size. Experimental polarizabilities were measured,⁷ and are especially well suited to resolve the problem between jellium and nonjellium behavior in aluminum clusters. Significant disagreements with the "spherical jellium model" predictions for clusters with less than 40 atoms were found, while for large clusters, a good agreement was obtained. Ultraviolet photoelectron spectroscopy⁸ for aluminum clusters were used to obtain the electron affinities, and the results are consistent with a shell model of electronic structure. From all these results, it is clear that detailed calculations of geometries are essential to explain the measured properties of clusters with less than 40 atoms.

The most stable isomers of a cluster can be found by locating the low-lying minima in the potential energy surface and it is essential to perform reliable calculations of the energy surfaces to avoid the energetically unfavorable minima. For Al_2 , the agreement between the most detailed experiments⁹ and calculations¹⁰ is excellent, but in larger clusters, the results are limited and often contradictory.¹¹ For example, Pacchioni and Koutecky¹¹ predict deformed fragments of the bulk (face-centered cubic) lattice, with high spin multiplicities. Upton^{12,13} made configuration-interaction calculations of the energy for geometries optimized using generalized valence bond calculations, and found ground states of C_{2v} symmetry in Al_3 - Al_5 and D_{2h} symmetry in Al_6 . States with minimum spin degeneracy are favored in Al_3 , Al_4 , and Al_5 in the same work. In Upton's study, Al_4 is

^{a)}Permanent address: Departamento de Química, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, A.P.55-534, Mexico D.F. 09340, Mexico.

the smallest cluster with three dimensional structure. Other calculations for Al_4 point to a planar rhombic (D_{2h}) structure as a ground state,¹¹ and Petterson *et al.*¹⁴ also found a planar ground state for Al_3 , and for Al_6 , the structure has O_h symmetry.¹⁴ Semiempirical molecular orbital calculations using the SINDO1 method for Al_3 to Al_{10} (Ref. 15) predicted that three-dimensional structures are favored for clusters with more than four atoms. Jones^{16,17} combined density functional calculations (with a local spin density approximation for the exchange-correlation energy) and finite temperature molecular dynamics for neutral and singly charged aluminum clusters. With this methodology, he found numerous local minima in the potential energy surface of Al_4 , but the most stable structure that he obtained is a planar rhombus, triplet state. Martínez and Vela¹⁸ made an all electron study on neutral, and singly and doubly charged Al_n clusters ($n = 2-6$) within the Kohn-Sham formalism, incorporating gradient corrections to the exchange and correlation energy contributions self-consistently, and also performed a vibrational analysis. For Al_4 , the tetrahedron quintet state was found as the most stable structure. Finally, Calaminici and Russo¹⁹ performed model core potential calculations on neutral, cationic, and anionic Al_n clusters with n ranging from one to five atoms, and they found a triplet rhombus as the most stable state. A vibrational analysis was also performed in this case. As we can see, there have been several calculations of the aluminum tetramer, and they have led to different predictions. Besides, the experimental ionization potential for the tetramer is quite difficult to obtain. The differences between one experimental value and another is larger than in other size clusters. It is likely that the study for Al_4 is more difficult experimentally and theoretically because the potential energy surface is very flat.

In this work, a complete comparison is made between all electron (ALL) and model core potentials (MCP) calculations for aluminum clusters.

II. COMPUTATIONAL DETAILS

The code deMon,^{20,21} which implements the linear combination of Gaussian-type orbitals-density functional (LCGTO-DF) method, was used to perform all the calculations. The local spin-density approximation (LSDA) of density-functional theory (DFT) was included as in Vosko, Wilk, and Nusair,²² while the nonlocal spin density (abbreviated here as NL) gradient-type corrections were those of Perdew and Wang for exchange²³ and Perdew for correlation.^{24,25} The nonlocal potential was included explicitly in the self-consistent field (SCF) procedure. The model core potential (MCP) that we have used provides the possibility to treat explicitly the $3s^2 3p^1$ valence electrons. It is a Huzinaga type MCP developed for the spin-polarized local-spin-density method.²⁶ The MCP parameters that we have used are given in the Appendix. Further information about this MCP will be given elsewhere.¹⁹ A double zeta quality basis set was used to fit the MCP and to perform the ALL calculations. The number of primitive functions is different in both cases, but the quality of the basis is the same. The orbital basis set was (6321/521/1*) for ALL calculations and

(311/311*) for MCP. The ALL and MCP bases used have been optimized according to Godbout *et al.*²⁷

The charge density was fitted analytically, while the exchange-correlation potential was fitted numerically on FINE grid,²⁸ comprised of 32 radial shells and 26 angular point per shell.²⁹ At the end of each SCF procedure, the exchange-correlation contribution to the energy gradient were calculated by numerical integration on an augmented set of grid points consisting of the same 32 radial shells with 50, 110, or 194 angular grid points.²⁹ The radial grid in deMon was inspired by Becke,²⁹ differing only in the fact that it uses the Gaussian-Legendre quadrature scheme instead of Gauss-Chebyshev.

Full geometry optimization without symmetry constraints have been performed, starting from several initial geometries in each case so as to locate different minima of the potential energy surface. The initial geometries were exactly the same for ALL and for MCP calculations. Geometries were optimized using analytical gradients and by minimizing the norm of the gradient, without symmetry constraints. Also, a spin-multiplicity ($2S + 1$) search was performed for each cluster size and ionization degree to ensure spin optimization.³⁰ For the Al atom, we used the results of spherical atom. This means that the three $3p$ orbitals have a occupation number equal to $1/3$. However, it is known³¹ that the energies are lower for nonspherical atoms. In the case of Al, this means that the electronic configuration has one of the $3p$ orbitals singly occupied. For ALL calculations we also performed calculations for the nonspherical Al atom. In order to discriminate between true minima and transition states, the vibrational analysis was done using numerical differentiation (two-point finite differences) of the gradient only for the most stable structures of Al_2 , Al_3 , and Al_4 (neutral and cationic). The harmonic frequencies were obtained by diagonalizing the Cartesian force constant matrix. The elements of this matrix are evaluated by numerical differentiation of the analytical gradient using a displacement (GSTEP) equal to 0.02 a.u. from the optimized geometry for all $3N$ coordinates and a density convergence threshold equal to 10^{-6} . It is found that the convergence of the self-consistent field procedure should be tighter if properties such as vibrations are calculated. The effects of the GSTEP on the density convergence threshold in the vibrational analysis will be given elsewhere.³³

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Cluster geometries and spin multiplicities

The optimized geometries of Al_2 - Al_4 (neutral and cationic) clusters are shown in Figs. 1, 2, and 3. As outlined before, these geometries were obtained by minimization of the total energy, without symmetry constraints and using two different methods—all electron (ALL) and the model core potential (MCP). The MCP values are presented in parentheses. Bond distances and energy differences between the different structures are also shown. In Table I, symmetric bond lengths, multiplicities ($2S + 1$), and energy difference between the most stable and the first excited state for each considered structure are also summarized.

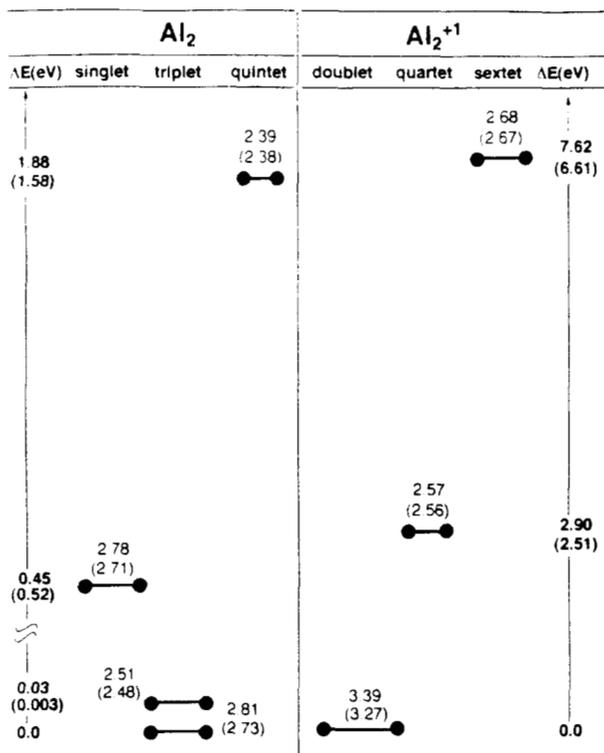


FIG. 1. Optimized geometries of Al₂ (neutral and cationic) for different spin multiplicities (2S + 1). The geometries were obtained by minimization of the total energy, without symmetry constraints. Two methods were used—ALL and MCP. Bond distances (in Angstroms) and energy differences (in electron volts) are also shown. The left vertical scale corresponds to the neutral system. The right vertical scale is for the cationic system. MCP values are presented in parentheses.

For Al₂, the most stable spin multiplicity is the triplet with a singlet–triplet splitting value of 0.45 (0.52) eV. This is in accord with magnetic deflection experiments by Cox *et al.*¹ and with Upton's theoretical value (0.38 eV).^{12,13} The agreement with the most detailed experiments,⁹ which gives strong experimental evidence in support of a triplet ground state, is also excellent. With this spin multiplicity, there are two candidates for the ground state ³Π_u (σ_gΠ_u) and ³Σ_g⁻ (Π_g⁻). Recent experimental work⁹ supports theoretical predictions^{34,35} that the ³Π_u state is slightly (less than 0.025 eV) more stable. Experimental and theoretical results for Al₂ are shown in Table II. The configuration of the ground state is ³Π_u. This is in complete agreement with experimental⁹ and theoretical predictions.^{34,35} For Jones,^{16,17} calculations at the local level generate ³Σ_g⁻ as the ground state. In order to point out the importance of the nonlocal calculations in this system, the comparison between local and nonlocal calculations was performed. The results are presented in Table III. As we can see, including nonlocal corrections changes the nature of the ground state. At the local level, the ³Σ_g⁻ state is the ground state with MCP and ALL, in agreement with Jones results.^{16,17} At the nonlocal level, we obtained the expected behavior by other theoretical^{34,35} and experimental⁹ works. It is important to note that the energy difference between the ³Π_u and ³Σ_g⁻ states is very small [0.03(0.003) eV].

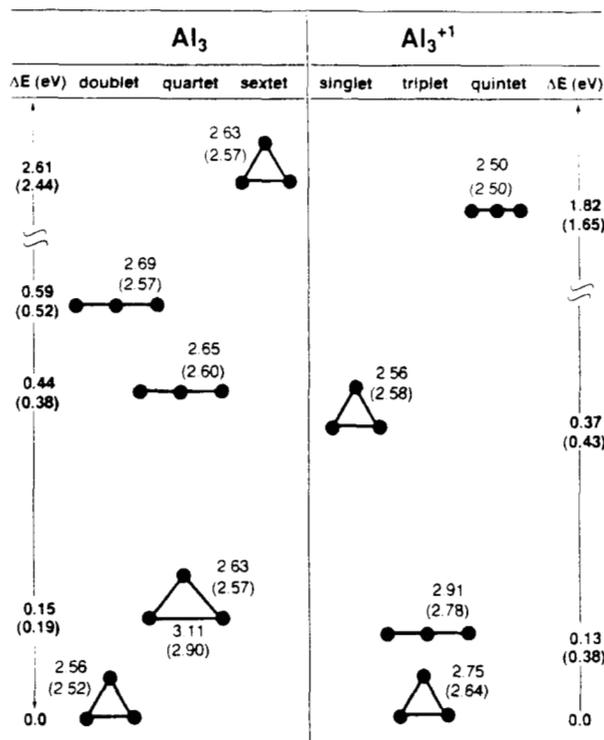


FIG. 2. Optimized geometries of Al₃ (neutral and cationic) for different spin multiplicities (2S + 1). The geometries were obtained by minimization of the total energy, without symmetry constraints. Two methods were used—ALL and MCP. Bond distances (in Angstroms) and energy differences (in electron volts) are also shown. The left vertical scale corresponds to the neutral system. The right vertical scale is for the cationic system. MCP values are presented in parentheses.

These values are smaller than the uncertainty of the calculations.

The potential energy curve for Al₂ is presented in Fig. 4. As we can see, there are two minima, one for each electronic state. In Fig. 5, we present the valence molecular orbital diagrams for both triplet states. For the ground state that we found (³Π_u), highest-occupied molecular orbital (HOMO) spin alpha orbital $p(\Pi_u)$ and lowest-unoccupied molecular orbital (LUMO) spin beta orbital $p(\Pi_u)$ are separated by 0.48 (0.55) eV, approximately. To obtain a singlet state (¹Σ_g⁻), an electron from a bonding $p(\Pi_u)$ orbital has to move to an orbital with the same characteristics. The bond distance in the triplet state (³Π_u) is almost the same as in the singlet state (¹Σ_g⁻). For the triplet state (³Σ_g⁻), one electron from a $p(\Pi_u)$ orbital moves to a $p(\sigma_g)$ orbital in order to obtain the singlet state (¹Σ_g⁻). The bond distance in the triplet state (³Σ_g⁻) is shorter than in the singlet one (¹Σ_g⁻). For all these results, ALL and MCP are in agreement. We found almost the same potential energy surface and the same behavior of the orbitals with both methods.

For Al₂⁺¹, the ground state is a doublet. The energy difference with the first excited state is bigger than in the neutral case [2.90(2.51) eV], as we can see in Table I and in Fig. 1. Bond distances in Al₂⁺¹ are more sensitive to electronic state than in the neutral clusters. This means that the difference in the bond distance between the doublet and the quar-

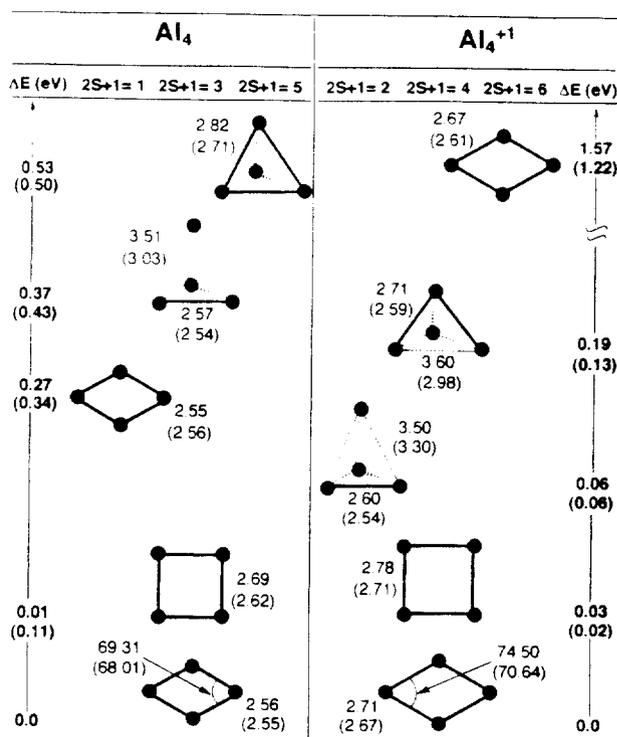


FIG. 3. Optimized geometries of Al_4 (neutral and cationic) for different spin multiplicities ($2S+1$). The geometries were obtained by minimization of the total energy, without symmetry constraints. Two methods were used—ALL and MCP. Bond distances (in Ångströms), bond angles (in deg) and energy differences (in electron volts) are also shown. The left vertical scale corresponds to the neutral system. The right vertical scale is for the cationic system. MCP values are presented in parentheses.

tet state is bigger than the difference between the triplet and the singlet states in neutral dimers, as we show in Fig. 1. For the Al_2^{-1} doublet, we found that the HOMO spin beta orbital (σ_g^*) and LUMO spin alpha orbital (Π_u) are separated by approximately 4.09(3.61) eV. In any other system of this work, the orbital separation is as big as in this case. To obtain a quartet state, an electron from an antibonding sigma orbital (σ_g^*) has to move to a bonding pi orbital (Π_u). The bond distance in the quartet state is smaller than in the doublet state by 0.82 (0.71) Å.

For Al_3 (neutral and cationic), linear structures are less stable than triangular ones. For neutral trimers, the ground state that we found is a doublet. This result is in agreement with the theoretical values reported by Upton^{12,13} and by Jones,^{16,17} and with the experimental results from Cox *et al.*¹ Another theoretical work by Pacchioni *et al.*¹¹ reports a quartet as the ground state, in agreement with electron spin resonance measurements by Howard *et al.*² It is important to note that the doublet–quartet splitting value is 0.15 (0.19) eV. This value is bigger than 0.01 eV reported by Meier *et al.*¹⁰ Al_3 has a 2A_1 ground state, in complete agreement with more recent electron spin resonance experiments³⁶ that found strong evidence for the nature of the ground state. The symmetry for the Al_3 doublet is D_{3h} and for the quartet state, it is C_{2v} , as we can see in Table I and in Fig. 2. The exchange

TABLE I. Symmetries, bond lengths (R_e), multiplicities, and relative energies for the lowest energy states of Al_n and Al_n^{+1} ($n=2-4$). MCP values in parentheses. All the calculations are at the nonlocal level with Perdew–Wang exchange and Perdew correlation.

	Symmetry	R_e (Å)	Multiplicity ($2S+1$)	ΔE (eV)
Al_2	$D_{\infty h}$	2.81 (2.73)	3	0.0 (0.0)
	$D_{\pi h}$	2.51 (2.48)	3	0.03 (0.003)
	$D_{\infty h}$	2.78 (2.71)	1	0.45 (0.52)
Al_3	D_{3h}	2.56 (2.52)	2	0.0 (0.0)
	C_{2v}	2.63 (2.57)	4	0.15 (0.19)
		3.11 (2.90)		
Al_4	D_{2h}	2.56 (2.55)	3	0.0 (0.0)
	D_{4h}	2.69 (2.62)	3	0.01 (0.11)
	D_{2h}	2.55 (2.56)	1	0.27 (0.34)
Al_2^{-1}	$D_{\pi h}$	3.39 (3.27)	2	0.0 (0.0)
	$D_{\infty h}$	2.57 (2.56)	4	2.90 (2.51)
Al_3^{-1}	D_{3h}	2.75 (2.64)	3	0.0 (0.0)
	$D_{\pi h}$	2.91 (2.78)	3	0.13 (0.38)
	D_{3h}	2.56 (2.58)	1	0.37 (0.43)
Al_4^{-1}	D_{2h}	2.71 (2.67)	4	0.0 (0.0)
	D_{4h}	2.78 (2.71)	4	0.03 (0.02)
	T_d	2.60 (2.54)	2	0.06 (0.06)
		3.50 (3.30)		

between these two symmetries occurs due to the Jahn–Teller effect. In the doublet state, two degenerate LUMO spin alpha orbitals are present. To obtain the quartet state, one electron has to occupy one of these degenerate orbitals. The degeneration is removed in order to obtain more stability. Thus symmetry changes from D_{3h} to C_{2v} .

TABLE II. Molecular parameters R_e (in Ångströms) and ω_e (in cm^{-1}) low-lying states of neutral aluminum dimers, together with energy relative to the ground state ΔE (in electron volts). ALL and MCP calculations at the nonlocal level with Perdew–Wang exchange and Perdew correlation.

	$^1\Pi_u(\sigma_g\Pi_u)$		
	R_e	ω_e	ΔE
a	2.67	284.97	
b	2.68	277	
c	2.70	284	
d	2.65	290	
e	2.65	284.2	
ALL	2.81	238	
MCP	2.73	256	
	$^3\Sigma_g^-(\Pi_u^2)$		
a	2.44	355.15	+0.06
b	2.45	343	+0.02
c	2.50	340	+0.02
d	2.43	340	-0.08
e	2.42, 2.47	350	>0.0
ALL	2.51	323	+0.03
MCP	2.48	356	+0.003

^aReference 32. Coupled-cluster doubles +ST (CCD).

^bReference 31. Complete active space SCF/second order CI CASSCF/ST.

^cReference 10. Multireference configuration interaction (MRD-CI).

^dReferences 16 and 17.

^eReferences 9 and 34.

TABLE III. A comparison between local and nonlocal calculations of Al_2 . Bond lengths (R_p in Ångstroms), electronic states (ES), and energy differences (ΔE in electron volts) are reported for ALL and MCP. Nonlocal calculations are with Perdew–Wang exchange and Perdew correlation.

	Local			Nonlocal		
	R_p (Å)	ES	ΔE (eV)	R_p (Å)	ES	ΔE (eV)
ALL	2.74	$^1\Pi_u$	-0.057	2.81	$^1\Pi_u$	0.0
	2.48	$^3\Sigma_g^-$	0.0	2.51	$^3\Sigma_g^-$	+0.03
MCP	2.74	$^1\Pi_u$	-0.045	2.73	$^1\Pi_u$	0.0
	2.48	$^3\Sigma_g^-$	0.0	2.48	$^3\Sigma_g^-$	+0.003

For Al_3^{+1} , an equilateral triangle triplet is the ground state. The linear structure with the same multiplicity is separated by 0.13 (0.38) eV from the most stable one. The energy difference between triangular structures (triplet and singlet) is 0.37 (0.43) eV. Jahn–Teller distortion is not presented because there is no degeneracy of the LUMO orbitals in this system.

The potential energy surface of Al_4 has many local minima that are very close in energy. The most stable geometries are the rhombic and the square, with a triplet state, in complete agreement with some other theoretical studies.^{10,16,17,19} The same situation for boron and gallium

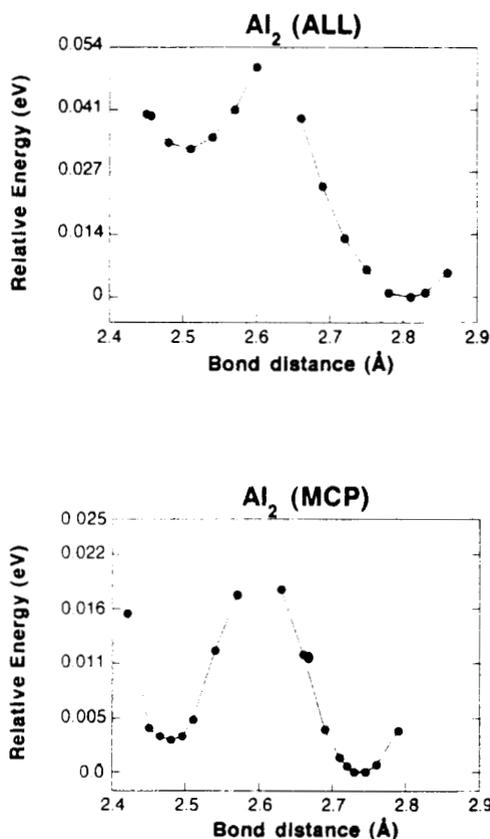


FIG. 4. Potential energy curves of Al_2 with ALL and MCP calculations. Two minima values correspond to different electronic states. The shorter bond distance is for the $^3\Sigma_g^-$ state and the longer bond distance is for the $^1\Pi_u$ state. The calculations are at the nonlocal level with Perdew–Wang exchange and Perdew correlation.

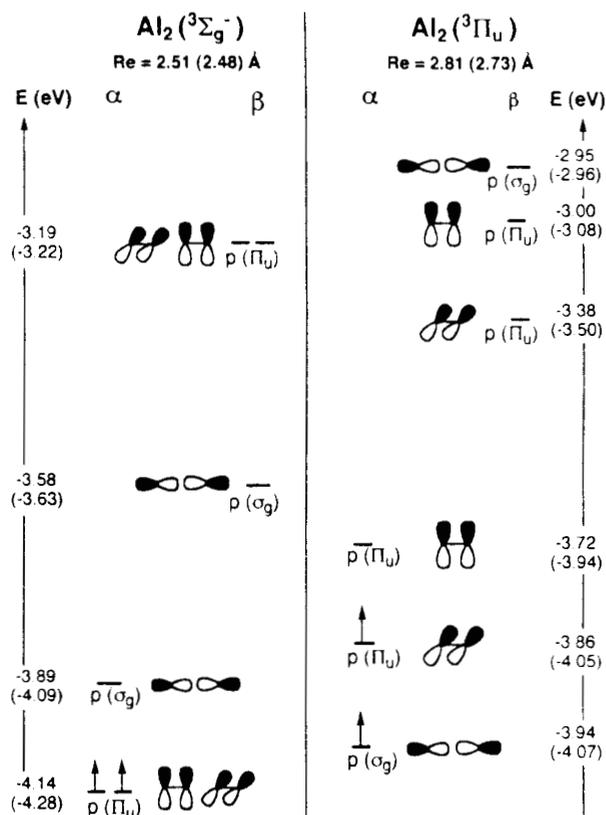


FIG. 5. Valence molecular orbital diagrams for both triplet states of Al_2 . Symmetries, eigenvalues (in electron volts), and bond distances (in Ångstroms) are presented. Alpha (α) and beta (β) spin orbitals are separated. MCP results are in parentheses.

tetramers is also reported.¹⁰ In the singlet and in the quintuplet states, the rhombus and the tetrahedron are the most stable arrangements, respectively. Some previous theoretical calculations^{12,13,18} found these structures as the most stable states for Al_4 . It is important to note that due to the intrinsic complexity (multiple local minima) of the potential energy surface, the final optimized geometry obtained with different methods depends strongly on the starting geometries, hence the discrepancy between the most stable isomers found in the present work with those reported in some of the previous calculations.

About Al_4^{+1} , the most stable structures are the rhombus and square, both in the quartet state. The energy gap value between them is 0.03 (0.02) eV. The energy difference between the doublet distorted tetrahedron and the quartet rhombus is 0.06 (0.06) eV. As we can see in Fig. 3 and in Table I, three different structures are present in an energy range of 0.06 (0.06) eV. These structures could be present in the experiments. The exchange between one and the other could occur easily. From the experimental point of view, it is necessary to know the activation barriers to analyze if several local minima (geometries) are presented.

It is important to emphasize that for the aluminum tetramer, the variety of experimental and theoretical results is enormous. The small energy difference between the most

TABLE IV. Adiabatic ionization potentials for (neutral) Al_{1-4} clusters. The values are in electron volts. The calculations are at the nonlocal level with Perdew–Wang exchange and Perdew correlation. ALL adiabatic ionization potential for nonspherical Al atom is in italics.

	Cluster size			
	Al	Al_2	Al_3	Al_4
Experimental values ^a				
Cox		6.0–6.42	6.42–6.5	6.5–7.87
Hanley		5.2	5.9	6.1
Jarrold		5.6	6.3	6.4
	5.986			
Theoretical values				
Upton ^d	5.99	6.02	6.31	6.46
Jones ^b	6.01	6.06	6.48	6.63
This work				
ALL	6.07	6.07	6.48	5.94–8.05
	<i>6.17</i>			
MCP	6.19	6.28	6.55	6.16–7.89

^aFrom Table III in Ref. 6.

^bFrom Fig. 2 in Ref. 16.

^cThe experimental value for the aluminum atom from Ref. 38.

stable and the less stable isomers that we present in Fig. 3 [0.53 (0.50) eV for Al_3 (D_{2h}) triplet–(T_d) quintuplet, and 1.57 (1.22) eV for Al_4^{+1} (D_{2h}) quartet–(D_{2h}) sextuplet] could give an explanation to this situation. The potential energy surface for these systems is extraordinarily flat. The resulting minima are strongly sensitive to the choice of starting “test” geometries. For this reason, we cannot exclude the possibility that true global minima were missed in the optimization procedure. Nevertheless, the number of initial geometries (with different bond distances, angles, and symmetries) that were considered is sufficiently high to feel confident that they are not far away from the true absolute minimum.

All electron and model core potential calculations are in almost full agreement. The local minima of the potential energy surfaces are practically the same in both cases.

B. Ionization potential and atomization energies

Adiabatic ionization potential (IP) values for Al_{1-4} are presented in Table IV. For ALL calculations, we also show the IP for the nonspherical Al atom. The difference is small (0.1 eV) and so we will not dwell on the matter. Also for comparison, other theoretical and available experimental results are given. A monotonically increasing behavior is found up to Al_4 in all experimental and theoretical results. The HOMO orbitals in Al_2 are highly localized on each Al atom. For this reason, the IP of Al is almost the same as the IP of Al_2 in all the values presented in Table IV. For MCP, the difference in the values of the IPs for Al and Al_2 is bigger than in ALL, but it is small enough to have almost the same behavior. For Al_3 and Al_4 , the IP of the clusters are larger than the IP of the atom, in accord with the observation of mainly $Al^{+1} + Al_{n-1}$ products (rather than $Al_{n-1}^{+1} + Al$) from the collision induced dissociation of the smaller clusters reported by Jarrold *et al.*⁵

TABLE V. Atomization energies per atom (in electron volts) of neutral and charged Al clusters for the lowest-energy equilibrium configurations. The calculations are at the nonlocal level with Perdew–Wang exchange and Perdew correlation. MCP values are in parentheses. ALL values performed for the nonspherical Al atom are in italics.

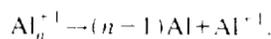
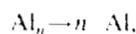
n	Al_n^0	Al_n^{+1}	Al_n^+ reported ^d
2	0.85 (0.91)	0.85 (0.87)	0.6
	<i>0.75</i>	<i>0.80</i>	
3	1.30 (1.43)	1.17 (1.31)	0.9
	<i>1.20</i>	<i>1.10</i>	
4	1.51 (1.66)	1.41 (1.54)	1.1
	<i>1.41</i>	<i>1.33</i>	

^dFrom Refs. 10 and 14.

For Al_4 , a range of possible IP values is reported, taking into account the presence of low-lying excited states for Al (neutral and cationic). The minimum values correspond to the energy difference between the rhombus quartet and tetrahedron quintuplet. The maximum values are obtained using the energy difference between the rhombus sextuplet and rhombus triplet. It is important to note that all experimental and theoretical values reported until now for Al_4 are within this range. Although the uncertainties in the measured ionization energies are substantial, with these results we can suppose that the large range of possible values that Cox *et al.* obtain¹³ could correspond to IPs for excited states that lie close in energy.

In this table, it is also shown that MCP overestimates the IP with respect to ALL calculations. In the comparison between Jones and Upton, this behavior of the MCP used by Jones is also observed.

In Table V, atomization energies of neutral and charged aluminum clusters are presented. Also for comparison, other theoretical values are reported. These energies were calculated according to the following atomization reactions:



For Al_2 , the atomization energy for the neutral is the same as for the cationic cluster, as a consequence of the IP values for Al and Al_2 . The Coulombic repulsion between the nuclei is larger when an electron is removed. Consequently, the bond distance changes when the cluster is ionized. This fact is more important in Al_2 than in bigger clusters. For Al_3^+ and Al_4^+ , the atomization energies are smaller than for the neutral clusters, which means that dissociation is easier. This is in agreement with the change in bond distances when the clusters are ionized, and supports the idea that electrons are removed from bonding orbitals. In all cases, the atomization energies increase with cluster size because it is more difficult to break clusters with many atoms and several bonds between them. ALL and MCP methods are in complete agreement, and the maximum differences with respect to the other values reported are 0.40 and 0.56 eV for ALL and MCP respectively considering Al_3 and Al_4 .

TABLE VI. Assignment of fundamental modes for the harmonic frequencies (in cm^{-1}), spectral activity, and descriptions of vibrations of the most stable geometries for Al_n and Al_n^{+1} ($n=2-4$). The calculations are at the nonlocal level with Perdew–Wang exchange and Perdew correlation.

n	Assignment	Spectral activity	Al_n^0		Al_n^{+1}		Descriptions of vibrations
			ALL ν (cm^{-1})	MCP ν (cm^{-1})	ALL ν (cm^{-1})	MCP ν (cm^{-1})	
2	σ_g^-	R	238	256	134	170	
3	e'	R+IR	228	258	134	192	
	e'	R+IR	230	262	137	195	
4	a'_1	R	335	378	238	300	
	b_{1u}	IR	59	62	55	48	
	a_g	R	160	188	85	142	
	b_{2u}	IR	205	228	161	192	
	b_{3u}	IR	282	318	203	243	
	a_g	R	284	319	227	265	
	b_{1g}	R	302	331	247	284	

C. Vibrational analysis

In Table VI, we report results from the vibrational study performed for the most stable structures. The calculated harmonic frequencies obtained using the ALL and MCP approaches are given. The harmonic approximation has been used with two-point numerical differentiation of gradients.²⁸ The anharmonicity of the vibration is not taken into account in these calculations. For all the clusters, the values are positive and this confirms that all the structures that we presented are local minima on the potential energy surface. In this table, we also illustrate each irreducible representation for every normal mode. The infrared and Raman activities of each of them is indicated. For Al_2 (neutral), we have estimated 238 (256) cm^{-1} . Our vibrational analysis study on Al_3 (neutral) gives three real frequencies 228 (258), 230 (262), and 334 (378) cm^{-1} . We obtained six real frequencies for the Al_4 (neutral) cluster: 59 (62), 160 (188), 205 (228), 282 (318), 284 (319), and 302 (331) cm^{-1} . As we can see, the harmonic frequencies for Al_4 are in the range of 59–302 (62–331) cm^{-1} . MCP results are in parentheses. As far as we know, there are no experimental results for Al_3 and Al_4 . The very small value of the b_{1u} frequency of the tetramer reflects the flat surface of this system. The exchange between two and three dimensional structures does not represent a very big change in energy. It should be remembered that no account was taken of anharmonic effects and this could be important for the low frequency modes.

In Table VI, the calculated harmonic frequencies for the cationic systems are also given. We note that the vibrational frequencies obtained for ALL are smaller than the MCP values, in almost all cases. The only exception is noted for the

first mode of Al_4^{+1} , in which ALL is bigger than MCP by 7 cm^{-1} . Smaller values of the frequencies in ALL calculations reflect the fact that MCP underestimated the bond length in all the structures that we present in Figs. 1, 2, and 3.

IV. SUMMARY AND CONCLUSIONS

A comparison between the results obtained from a density functional study using ALL and MCP approaches was presented. Different geometries of neutral and cationic Al_n clusters, with n ranging from two to four atoms, were studied. Starting from the same initial geometries, the results that we have obtained are in agreement between ALL and MCP. The optimized geometries, as well as bond lengths, energy differences, IPs, and atomization energies per atom that we have compared give the same results for both methods. A comparison was made between our data and other previous theoretical and experimental works, and also in this case, there is agreement.

The IPs of Al_n clusters increase slowly as the number of atoms grows. The same behavior is observed in all the theoretical and experimental values reported in the literature until now. All previously reported experimental and theoretical IP values can be obtained from our results if low-lying excited states are taken into account.

The atomization energies presented in this work increase with cluster size and decrease with the degree of ionization.

A vibrational analysis was made for all the calculated ground states. The results that we obtained show that these structures are minima since there were no imaginary frequencies. The fundamental vibrations of $D_{\infty h}$, D_{3h} , and D_{2h} , respectively, for Al_2 , Al_3 , and Al_4 (neutral and cationic) and

their spectral activities and modes of atomic motion were described. No inactive spectra were observed. In the assignment of the fundamental modes for the harmonic frequencies, the agreement between ALL and MCP was complete.

An approximate evaluation of the computational time for both methods was also made. The computational time to perform one SCF cycle is 0.36 s for MCP and 0.88 s for ALL, approximately.

It was demonstrated that ALL and MCP calculations generate essentially the same results. The cluster size that the ALL can do is smaller than the MCP method. Most experimental results, such as chemisorption reactions of small molecules on aluminum clusters, involve large rather than small systems. In order to explain and predict this kind of reaction, it is important to be able to obtain theoretically reliable results for these systems, and the present results indicate that with MCP this is possible.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank Dr. Andreas M. Köster and Dr. Miguel Castro for helpful discussions. We would like to acknowledge DGSCA/UNAM (México) for providing computer time on the Cray YMP 4/432. Support from NSERC (Canada) is gratefully acknowledged.

APPENDIX

The parameters for the MCP calculations are the following:

A—aluminum(+3) (4,4;4,4)

4
106.682 300 000
3.856 433 000
1.275 496 160
0.125 277 280

4
34.577 278 000
6.558 538 200
0.370 310 060
0.099 532 740

4
35.560 766 700
1.285 477 700
0.425 165 387
0.041 759 093

4
11.525 759 333
2.186 179 400
0.123 436 687
0.033 177 580.

O—aluminum(+3) (311/31/1*)

3 2 1
3

53.341 150 000

-0.049 396 71

1.928 216 500
0.637 748 080
1
0.177 691 860
1.000 000 00
1
0.062 638 640
1.000 000 00
3
17.288 639 000
3.279 269 100
0.185 155 030
1
0.049 766 370
1.000 000 00
1
0.220 000 000
1.000 000 00

P—aluminum(+3) (4;6,4)

4
181.339 187 6
32.270 088 2
1.136 952 8
1.013 165 4
-3.495 179 2
-3.273 208 9
-3.018 164 2
-0.213 447 8

2 1 0
6

1.172 660 6
4.301 463 1
15.778 293 6
57.876 716 6
212.298 904 4
778.738 403 3

4
0.998 047 8
3.635 618 9
13.243 578 0
48.242 782 6

1S
-55.153 018 951 4
0.006 441 103 3
-0.000 666 781 6
0.422 327 786 7
0.514 599 204 1
0.155 090 212 8
0.052 913 501 9

2S
-3.931 952 238 1
-0.712 261 676 8
-0.470 867 306 0
0.249 905 258 4
0.173 747 018 0
0.044 708 702 7
0.013 751 469 6

2P
-2.561 126 709 0
0.379 799 127 6
0.559 683 978 6
0.235 923 945 9
0.053 194 314 2.

- ¹D. M. Cox, D. J. Trevor, R. L. Whetten, E. A. Rohlfing, and A. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **84**, 4651 (1986).
- ²J. A. Howard, R. Sutchiffe, J. S. Tse, H. Dahmane, and B. Mile, *J. Phys. Chem.* **89**, 3595 (1985).
- ³D. M. Cox, D. J. Trevor, R. L. Whetten, and A. Kaldor, *J. Phys. Chem.* **92**, 421 (1988).
- ⁴K. E. Schriver, J. L. Persson, E. C. Honea, and R. L. Whetten, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2539 (1990).
- ⁵M. F. Jarrold, J. E. Bower, and J. S. Kraus, *J. Chem. Phys.* **86**, 3876 (1987).
- ⁶L. Hanley, S. A. Ruatta, and S. L. Anderson, *J. Chem. Phys.* **87**, 260 (1987).
- ⁷W. A. de Heer, P. Milani, and A. Chatelain, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 2834 (1989).
- ⁸K. J. Taylor, C. L. Pettiette, M. J. Carycraft, O. Chesnovsky, and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **152**, 347 (1988).
- ⁹M. F. Cai, T. P. Djagan, and U. E. Bondybey, *Chem. Phys. Lett.* **155**, 430 (1989).
- ¹⁰U. Meier, S. D. Peyerimhoff, and F. Grein., *Z. Phys. D* **17**, 209 (1990).
- ¹¹G. Pacchioni and J. Koutecký, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **88**, 242 (1984).
- ¹²T. H. Upton, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2168 (1986).
- ¹³T. H. Upton, *J. Chem. Phys.* **86**, 7054 (1987).
- ¹⁴L. G. M. Pettersson, C. W. Bauschlicher, and T. Halicioglu, *J. Chem. Phys.* **87**, 2205 (1987).
- ¹⁵K. Jug, H. P. Schluff, H. Kupka, and R. Iffer, *J. Comput. Chem.* **9**, 803 (1988).
- ¹⁶R. O. Jones, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 224 (1991).
- ¹⁷R. O. Jones, *J. Chem. Phys.* **99**, 1194 (1993).
- ¹⁸A. Martínez and A. Vela, *Phys. Rev. B* **49**, 17464 (1994).
- ¹⁹P. Calaminici, N. Russo, and M. Toscano, *Z. Phys. D* (to be published).
- ²⁰A. St-Amant and D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.* **169**, 387 (1990).
- ²¹D. R. Salahub, R. Fournier, P. Mlynarski, I. Papai, A. St-Amant, and J. Ushio, in *Density Functional Methods in Chemistry*, edited by J. Labanowski and J. Andzelm (Springer, Berlin, 1991).
- ²²S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- ²³J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- ²⁴J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- ²⁵J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **34**, 740E (1986).
- ²⁶J. Andzelm, E. Radzio, and D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **83**, 4573 (1985).
- ²⁷N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm, and E. Wimmer, *Can. J. Phys.* **70**, 560 (1992).
- ²⁸DEMON. User's guide, version 1.0 beta, Biosym Technologies, San Diego, 1992.
- ²⁹A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **88**, 2547 (1988).
- ³⁰B. K. Rao and P. Jena, *Phys. Rev. B* **37**, 2867 (1988).
- ³¹M. Castro, D. R. Salahub, and R. Fournier, *J. Chem. Phys.* **100**, 8233 (1994).
- ³²R. Fournier, *J. Chem. Phys.* **99**, 1801 (1993).
- ³³A. Martínez, A. Vela, and D. R. Salahub (to be published).
- ³⁴C. W. Bauschlicher, H. Partridge, S. R. Langhoff, P. R. Taylor, and S. P. Walch, *J. Chem. Phys.* **86**, 7007 (1987).
- ³⁵K. K. Sunil and K. D. Jordan, *J. Phys. Chem.* **92**, 2774 (1988).
- ³⁶Y. M. Hamrick, R. J. V. Zee, and J. W. Weltner, *J. Chem. Phys.* **96**, 1767 (1992).
- ³⁷K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure* (Van Nostrand-Reinhold, New York, 1979), Vol. 4.
- ³⁸H. M. Rosenstock, K. Draxl, B. W. Steiner, and J. T. Herron, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **6**, Suppl. 1, (1977).

Reprinted from

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS

Vol. 103, No. 13, 1 October 1995

The structure of Nb_3O and Nb_3O^+ determined by pulsed field ionization–zero electron kinetic energy photoelectron spectroscopy and density functional theory

Dong-Sheng Yang, Marek Z. Zgierski, David M. Rayner, and Peter A. Hackett
*Steacie Institute for Molecular Sciences, National Research Council of Canada, 100 Sussex Drive, Ottawa,
Ontario, Canada K1A 0R6*

Ana Martinez, Dennis R. Salahub, Pierre-Nicholas Roy, and Tucker Carrington, Jr.
*Département de Chimie, Université de Montréal, C.P. 6128 succursale Centre Ville, Montréal, Québec,
H3C 3J7 Canada*

pp. 5335-5342

AMERICAN
INSTITUTE
OF PHYSICS

The structure of Nb_3O and Nb_3O^+ determined by pulsed field ionization–zero electron kinetic energy photoelectron spectroscopy and density functional theory

Dong-Sheng Yang, Marek Z. Zgierski, David M. Rayner, and Peter A. Hackett
Steacie Institute for Molecular Sciences, National Research Council of Canada, 100 Sussex Drive, Ottawa, Ontario, Canada K1A 0R6

Ana Martinez,^{a)} Dennis R. Salahub, Pierre-Nicholas Roy, and Tucker Carrington, Jr.
Département de Chimie, Université de Montréal, C.P. 6128 succursale Centre Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 Canada

(Received 27 April 1995; accepted 26 June 1995)

The geometrical structures of the ground states of triniobium monoxide, Nb_3O , and its cation, Nb_3O^+ , have been determined by an experimental and theoretical study. Vibrationally resolved photoelectron spectra of an Nb_3O cluster beam were obtained at 100 and 300 K using the pulsed field ionization-zero electron kinetic energy technique. The spectra were simulated by calculating multidimensional Franck–Condon factors using the geometries and harmonic vibrational frequencies obtained from density functional theory for the minimum energy structures of the ion and neutral molecule. The rather remarkable agreement between the experiment and the simulated spectra establishes that Nb_3O and Nb_3O^+ have planar C_{2v} structures with the oxygen atom bridging two niobium atoms. These are the most complex transition metal cluster structures to date to be characterized by gas phase spectroscopic techniques. © 1995 American Institute of Physics.

I. INTRODUCTION

Zero electron kinetic energy (ZEKE), photoelectron spectroscopy has attracted a large and growing number of applications because it provides a quantum state selective photoionization method and thereby a superior spectral resolution.^{1–3} The technique has been implemented in two different ways. In the first, electrons with zero kinetic energy are produced directly via threshold photoionization or photodetachment (in the case of anions). These are collected by a pulsed extraction field that is delayed from the ionization time and discriminates against electrons with nonzero kinetic energy. This approach has proven rather difficult to implement experimentally. In the second approach, a delayed, pulsed field is used to ionize high-lying, long-lived Rydberg states that have been produced by photoexcitation. This variant, called pulsed field ionization-zero electron kinetic energy (PFI-ZEKE) photoelectron spectroscopy, has proven relatively easy to implement.

The question of the geometrical structure of transition metal clusters remains a still unsolved yet important problem in cluster science. This is because one of the major themes in cluster research uses small transition metal clusters as models for reactive processes in heterogeneous catalysis.^{4,5} In order to take full advantage of the *cluster-surface analogy*, it is necessary to establish the structure of metal clusters containing several transition metal atoms, both in the presence and absence of ligands. It has proven difficult to address this problem in a satisfactory way using conventional spectroscopic techniques. The dense manifold of vibronic states that arises for even fairly small groupings of transition metal at-

oms has been found to be a major impediment to the use of most forms of electronic spectroscopy for this purpose.

Given the lack of experimental data on the structure of small transition metal clusters, the structures determined from electronic structure theory calculations are the data. Density functional theory (DFT) and other *ab initio* techniques are able to calculate structures for transition metal clusters containing up to seven or eight atoms.⁶ The DFT methods typically yield bond lengths, including those for transition metal–ligand bonds and transition metal–transition metal bonds to an accuracy of a few hundredths of an Angstrom. Vibrational frequencies are expected to be accurate to a few percent. Relative energies are more difficult to predict and are less completely validated, but with the newer gradient corrected functionals, accuracies of several tenths of an eV (5–10 kcal mol⁻¹), and often better, can usually be obtained on transition metal systems. Calculations for the second and third transition series are more difficult than those for the first because of the complications caused by large relativistic effects. Some of these difficulties have been avoided using relativistic model core potentials (MCP).⁶ For the coinage metals, larger systems can be tackled and results on clusters containing up to a dozen atoms are available using *ab initio* methods and MCPs.⁷ Where experimental data are available, the calculated properties agree well with the experiments. However, as yet, the agreement between experiment and theory has not been as compelling as is the case for nontransition metal systems. For silicon, for example, the structures of Si_4 , Si_6 , and Si_7 have been established quite clearly by the comparison of *ab initio* quantum chemistry with surface polariton-enhanced Raman scattering spectroscopy of size-selected silicon clusters isolated in solid nitrogen matrices.⁸

For a variety of reasons, it is attractive to consider the

^{a)}Present address: Departamento de Química, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, A. P. 55-534, México D. F. 09340.

application of the PFI-ZEKE technique to the problem of the structure of small transition metal clusters. The principle advantage is that threshold photoelectron spectroscopy links the *ground* electronic state of the neutral cluster to the *ground* electronic state of the cation. Thus, one obtains the vibrational spectra of the neutral and the cation carried on the strong, electronically allowed photoionization transition. This is a major advantage because the ground electronic states of the neutral and the cation will be the most well understood, and most easily calculable, electronic states of any metal cluster and, thereby, the comparison of experimental data with theoretical predictions will be facilitated. In addition, the problems arising from dense vibronic manifolds will be avoided.

A second reason to be optimistic about the potential of PFI-ZEKE techniques is that photoionization thresholds for many transition metal clusters are to be found in a spectral region easily accessible to tunable dye lasers, making the application of PFI-ZEKE spectroscopy fairly routine and, in principle, universally applicable. The photoionization thresholds of clusters of many transition metal elements as a function of cluster size have recently been determined.⁹

We have previously applied PFI-ZEKE spectroscopy to small vanadium clusters.^{10,11} Rotationally resolved spectra and precise spectroscopic parameters were obtained for the two spin-orbit levels of the ground state of V_2^+ .¹⁰ Vibrationally resolved spectra were obtained for the trimer.¹¹ For the tetramer only the origin band was observed.¹¹ These studies showed that PFI-ZEKE spectra could be obtained for transition metal clusters but, as yet, they have not led to structural assignments for clusters larger than the dimer.

In this paper we present a structural determination by PFI-ZEKE spectroscopy for one of the more complex transition metal clusters system studied to date, triniobium monoxide, Nb_3O . Niobium is a second row, group 5, transition series element. The ground electronic configuration of the niobium atom is $4d^45s^1$. The complexity of the electronic structure in a molecule containing three niobium atoms can be adjudged from the fact that there are 507 states that arise in Hund's case c from the first asymptote of the niobium dimer, and that the niobium atom has 15 electronic terms below 2 eV.¹² Nonetheless, most of this complexity is avoided using the PFI-ZEKE approach and we have been able to obtain well resolved vibrational bands. These have been simulated using multidimensional Franck-Condon factors calculated using the stable geometries and harmonic frequencies obtained from density functional theory for the neutral, Nb_3O , and ion, Nb_3O^+ .

The rather remarkable agreement between the experimental and simulated PFI-ZEKE spectrum establishes a planar C_{2v} structure for the cluster with the oxygen atom edge bound to a triangle of niobium atoms. It also establishes the strong potential of the PFI-ZEKE approach, coupled with DFT electronic structure and Franck-Condon calculations, for resolving questions concerning the structure of small transition metal clusters.

II. EXPERIMENT

The cluster beam PFI-ZEKE apparatus has been described in detail in a previous publication.¹⁰ The apparatus consists of two vacuum chambers. The first houses a Smalley-type cluster source and is pumped by a 2200 l s^{-1} diffusion pump. The second houses the PFI-ZEKE spectrometer and is pumped by two 400 l s^{-1} turbomolecular pumps. The PFI-ZEKE spectrometer consists of a two-stage extraction assembly, a 34 cm long flight tube, and a dual microchannel plate detector (Galileo). The entire spectrometer is housed in a cylindrical, double-walled, μ -metal shield. The spectrometer could also be operated as a two-field, space-focused, Wiley-McLaren time-of-flight mass spectrometer by supplying the appropriate voltages.

Niobium cluster oxides were produced by laser vaporization (Nd-YAG laser, 355 nm, 12 mJ, 6 ns, focused by a 30 cm focal length lens) of a niobium rod (Johnson-Mathey, 99.8%) in the presence of a pulse of helium gas (40 PSI backing pressure, doped with $\sim 5 \times 10^{-6}\%$ oxygen) from a home-built pulsed valve.¹³ The niobium cluster oxides passed down a clustering tube (2 mm in. d., 2 cm length), and were supersonically expanded into the vacuum chamber. The supersonic jet was skimmed (Beam Dynamics, 2 mm diameter) 5 cm downstream from the exit end of the clustering tube. A pair of deflection plates (3 cm spacing, 600 V) located after the skimmer, removed residual charged species from the molecular beam before it entered the second chamber.

The clustering tube was maintained at room temperature ($\sim 300 \text{ K}$) or was cooled to 100 K. Measurements of the rate of delayed ionization of niobium clusters suggest that clusters on the cluster beam had a vibrational temperature close to that of the walls of the flow tube.¹⁴ The PFI-ZEKE measurements confirm this, *vide infra*.

Prior to the PFI-ZEKE experiments on Nb_3O , single photon photoionization time-of-flight mass spectroscopic measurements of the skimmed molecular beam were performed. A photoionization efficiency, PIE, spectrum of Nb_3O was collected in order to locate its ionization potential. Then, with the ionization energy set above the PIE threshold for Nb_3O , the experimental conditions, e.g., the firing time of the lasers and fluence of the vaporization and ionization lasers, the oxygen concentration, and the backing pressure of the helium gas, were *carefully* optimized in order to maximize the ratio of the Nb_3O peak in the mass spectrum to that of all other peaks. This step was crucial for identifying the carrier of the PFI-ZEKE electrons.

With the optimized experimental conditions, PFI-ZEKE spectra were obtained for Nb_3O using 300 μJ pulses of the second harmonic of an excimer laser-pumped dye laser (Lumonics Hyperdye 300). The tunable UV beam was expanded and collimated by a simple telescope to give a 3 mm diameter parallel beam. High-lying Rydberg states of Nb_3O were ionized by a voltage pulse applied to the repeller plate by a digital delay generator (Stanford DG 535). Typically, a field of 1 V cm^{-1} was applied for 100 ns, after a 3 μs delay. A dc field of 0.08 V cm^{-1} was used to reject electrons from prompt photoionization processes. The PFI-ZEKE electron signals were capacitively coupled from the MCP anode and

were amplified by a preamplifier (Stanford SR 445), averaged by a gated integrator (Stanford SR 250), and collected in a microcomputer.

III. GEOMETRY OPTIMIZATION AND CALCULATIONS OF HARMONIC FREQUENCIES

The linear combination of Gaussian-type orbitals–Kohn–Sham density functional (LCGTO–KS–DF), method, as implemented in the deMon–KS^{15,16} code, was used to carry out geometry optimizations and harmonic vibrational frequency calculations. The local spin–density approximation (LSDA) of density functional theory was included as in the approach of Vosko, Wilk, and Nusair.¹⁷ Nonlocal, gradient-type corrections of Perdew and Wang, for exchange,¹⁸ and Perdew, for correlation,^{19,20} were used. The nonlocal potentials were only included for the most stable structures.

Model core potentials⁶ were used to describe the niobium and the oxygen atoms. For niobium, the atomic cores were described with a $1s^2 2s^2 3s^2 + s^2 2p^6 3p^6 3d^{10}$ configuration corresponding to a valence space of 11 electrons. The Gaussian orbital sets were (41111/4111/411) for the niobium atoms and (3111/311/1) for the oxygen atom. The charge density was fit analytically. The exchange–correlation potential was fit numerically on a fine grid composed of 32 radial shells with 26 angular points per shell.²¹ After convergence of the SCF procedure, the exchange–correlation contribution to the energy gradients was calculated by numerical integration on an augmented set of grid points consisting of the same 32 radial shells with 50, 110, and 194 angular grid points. The radial grid in deMon–KS was inspired by Becke.²² It differed only in that it used a Gauss–Legendre quadrature scheme instead of the Gauss–Chebyshev approach.

Harmonic frequencies were obtained by diagonalizing the mass-weighted Cartesian force constant matrix. The force constants were evaluated by numerical differentiation of the analytical gradient²³ using a displacement from the optimized geometry for all $3N$ coordinates equal to 0.02 a.u. The density convergence threshold was 10^{-6} .

To provide some measure of the sensitivity of the results to the choice of functional, the basis sets, and the implementation, geometry optimization and harmonic vibrational frequency calculations were also carried out by using the GAUSSIAN92/DFT suite of programs²⁴ with a hybrid Becke 3P86 method in which the Becke 3 parameter exchange functional²⁵ and the Perdew correlation functional^{19,20} were used. These calculations were done with the LANL2DZ atomic orbital basis set.²⁶

IV. FRANCK–CONDON FACTORS AND SPECTRAL SIMULATIONS

Although for some molecules there is evidence that coupling between highly excited Rydberg states has an important effect on ZEKE intensities, for many molecules (particularly for larger molecules) a simple Franck–Condon (FC) model appears to yield reasonably accurate intensities. We calculate FC factors assuming that the neutral and ionic po-

tentials are both harmonic. Normal coordinates for the molecule and ion are linear combinations of Cartesian displacements of the atoms from the molecular or ionic equilibrium geometry. The normal coordinates of the molecule and the ion differ because the equilibrium geometries are different and the linear combinations of the atomic displacements are different. Normal coordinates for the molecule and the ion are denoted by \mathbf{q} and \mathbf{q}' respectively and are defined in terms of the Cartesian displacements of the atoms by

$$\mathbf{q}' = (\mathbf{L}')^T \mathbf{d}, \quad (1)$$

and

$$\mathbf{q} = (\mathbf{L})^T \mathbf{d}. \quad (2)$$

The \mathbf{L} and \mathbf{L}' matrices are determined by diagonalizing mass-weighted Cartesian force constant matrices for the molecule and the ion. The two sets of normal coordinates are related,²⁷

$$\mathbf{q}' = \mathbf{S}\mathbf{q} + \mathbf{Q}, \quad (3)$$

where

$$\mathbf{S} = (\mathbf{L}')^T \mathbf{L}, \quad (4)$$

and

$$\mathbf{Q} = (\mathbf{L}')^T \mathbf{D}, \quad (5)$$

\mathbf{D} being the vector of the differences of the mass-weighted Cartesian coordinates at equilibrium for the molecule and the ion. The fact that \mathbf{S} is not an identity matrix, because the normal coordinates of the ion are rotated with respect to those of the molecule, was first pointed out by Duschinsky.²⁸

Assuming that the potentials of the neutral and the ion are adequately described by an harmonic approximation makes it possible to calculate the FC overlaps in closed form (without setting $\mathbf{S}=1$ or neglecting differences between the neutral and ion frequencies) using recursion relations given by Doktorov *et al.*²⁹

Using the \mathbf{L} matrices computed from density functional theory for Nb₃O we find an \mathbf{S} matrix which is very close to the identity and a \mathbf{Q} vector whose components are substantial. Now, if one assumes that \mathbf{S} is indeed an identity matrix and replaces the frequencies of the ion with the corresponding neutral frequencies the FC factor calculation is greatly simplified. With these approximations, an excellent representation of the FC structure of the cold spectrum is obtained using displacement parameters expressed in terms of the final state (cation).^{30,31} In this case, the intensity of transitions between two different vibrational states is due to the displacement of the two electronic surfaces. The intensity of the i th totally symmetric mode is determined by B_i , the displacement of the i th normal coordinate,

$$B_i = (\omega_i / \hbar)^{1/2} Q_i. \quad (6)$$

Here Q_i is a component of the vector \mathbf{Q} defined above. This treatment reduces the FC integral to the product of one-dimensional integrals.

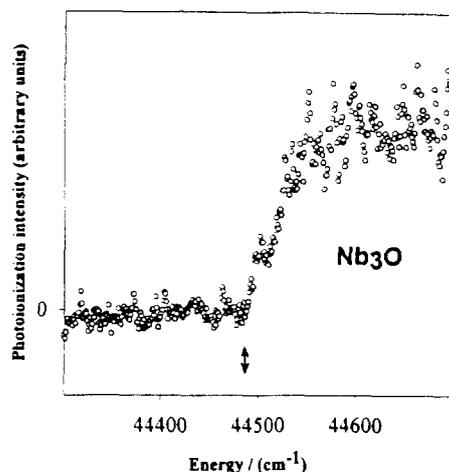


FIG. 1. The photoionization efficiency spectrum for Nb₃O. The experimental ionization threshold is shown by the arrow. The value must be corrected for field ionization effects, see text.

V. RESULTS

A. PFI-ZEKE spectra

Figure 1 shows the photoionization efficiency spectrum of Nb₃O. The threshold ionization potential for Nb₃O determined from this spectrum is 44 570(30) cm⁻¹ or 5.526 (4) eV. This value was obtained by locating a point at which a line drawn through the linear rise of the signal intersected with a line drawn through the baseline signal and corrected by an estimate, +95 cm⁻¹, of the shift caused by the dc extraction field, 245 V cm⁻¹, used to make the PIE measurements. The value agrees well with a previous determination.³²

Figure 2 shows the mass spectrum obtained using the optimized experimental conditions. These conditions take advantage of the velocity slip present in all supersonic beams. This separates the *neutral* species prior to the photoionization.¹¹ Although the cluster beam contains niobium cluster oxides with up to 100 niobium atoms, the mass spectrum shown in Fig. 2 shows only three species (Nb, NbO, and Nb₃O). Only the Nb₃O signal arises from single photon processes since the photon energies employed, 44 000–45 800 cm⁻¹, are too low to ionize the other species in single photon processes, [IP(Nb) ≈ 55 500 cm⁻¹, IP(NbO) ≈ 63 800 cm⁻¹].³³

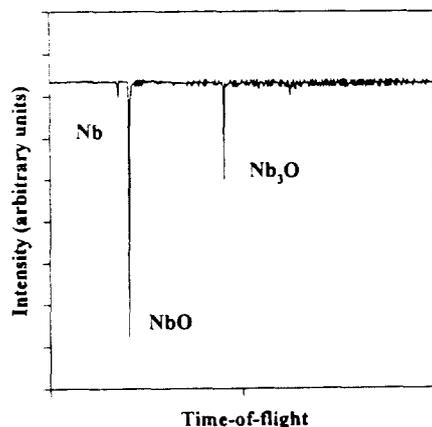


FIG. 2. A time-of-flight mass spectrum of the niobium oxide cluster beam obtained using the optimized experimental conditions, see text. Notice the absence of cluster oxides larger than Nb₃O. These have been minimized using the velocity slip of the supersonic expansion to select the neutral clusters prior to photoionization, see text, and Ref. 11.

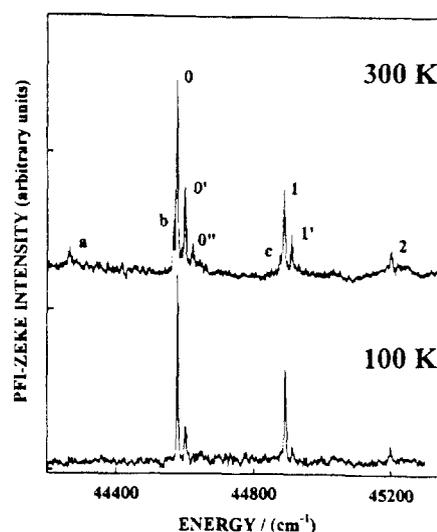


FIG. 3. PFI-ZEKE spectra of Nb₃O at 300 and 100 K.

bium cluster oxides with up to 100 niobium atoms, the mass spectrum shown in Fig. 2 shows only three species (Nb, NbO, and Nb₃O). Only the Nb₃O signal arises from single photon processes since the photon energies employed, 44 000–45 800 cm⁻¹, are too low to ionize the other species in single photon processes, [IP(Nb) ≈ 55 500 cm⁻¹, IP(NbO) ≈ 63 800 cm⁻¹].³³

The PFI-ZEKE spectrum of Nb₃O at room temperature is shown in Fig. 3. We scanned the photoionization laser from 44 000–45 800 cm⁻¹, but no signals other than those shown were detected. The spectrum shows a short progression, with a spacing of 312 cm⁻¹, formed by the bands labeled 0, 1, and 2. The bands have widths of ~5 cm⁻¹. We attribute this width to unresolved rotational structure. There are less-intense bands located to each side of the main bands. There is also a weak band, band *a*, located 320 cm⁻¹ to the red of the band 0. The band positions and relative spacings are listed in Table I.

Figure 3 also shows the PFI-ZEKE spectrum obtained when the molecular beam source was cooled to 100 K. The low temperature bands have narrower widths, ~4 cm⁻¹, than

TABLE I. Vibrational band positions and energy differences in the PFI-ZEKE spectrum of Nb₃O.

Band ^a	Frequency ^b (cm ⁻¹)	Energy difference ^c (cm ⁻¹)	Assignment
<i>a</i>	44 258	-320 ± 1	3 ₁ ⁰
<i>b</i>	44 568	-10 ± 1	6 ₁ ¹
0	44 578	0	Origin
0'	44 601	23 ± 1	5 ₁ ¹
0''	44 624	46 ± 1	5 ₂ ²
<i>c</i>	44 879	301 ± 1	3 ₀ 6 ₁ ¹
1	44 890	312 ± 1	3 ₀ ¹
1'	44 912	334 ± 1	3 ₀ 5 ₁ ¹
2	45 201	623 ± 1	3 ₀ ²

^aFrom Fig. 1.

^bAbsolute frequency uncertainty 3 cm⁻¹.

^cRelative to 0–0 band.

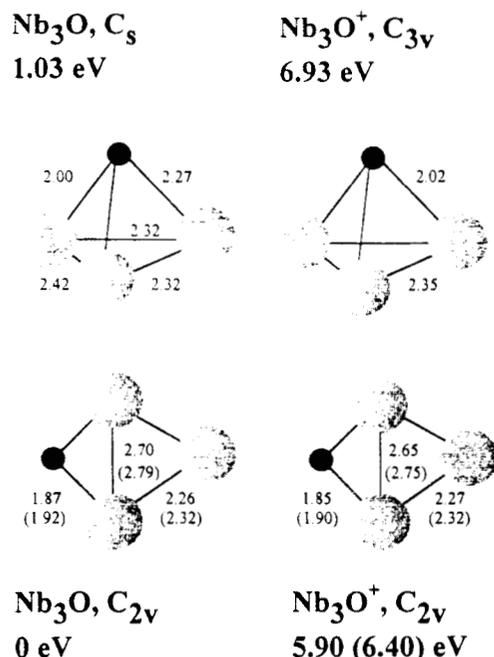


FIG. 4. Calculated geometries and relative energies for Nb₃O and Nb₃O⁺. The deMon-KS DFT code was used, see text. Bond lengths, in Å, are shown. For the planar geometries, GAUSSIAN92/DFT was also used. Results from these calculations are shown in brackets.

those observed at 300 K. We attribute this to a narrowing of the rotational envelope. The differences between the spectra at the two temperatures readily identify the less-intense, temperature dependent bands as hot bands and sequence structure originating from excited vibrational levels of the ground state of neutral Nb₃O.

Some preliminary conclusions can be drawn from the appearance of the spectra. The main progression is likely to be due a totally symmetric mode of the ion, the geometries of the neutral and ion are rather similar, and the lower levels of the hot bands and sequence structures have frequencies lower than ≈ 500 cm⁻¹. These conclusions alone are inadequate for the purpose of assigning structures to Nb₃O and Nb₃O⁺.

B. Calculated minimum energy structures and vibrational frequencies

Figure 4 presents minimum energy structures and their relative energies for Nb₃O and Nb₃O⁺. These geometries were obtained by minimization of the total energy without symmetry constraints and using model core potentials implemented in the deMon-KS code. We also tried an initial geometry in which the oxygen atom was bound to a single niobium atom. However this converged to the same planar structures shown in Fig. 4. The most stable structure for both Nb₃O and Nb₃O⁺ is planar with C_{2v} symmetry. The oxygen atom is bound with equal bond lengths to two Nb atoms. Two distinct Nb-Nb bond distances are present in the cluster. The three-dimensional structure lies 1.03 eV, 23.7 kcal mol⁻¹, higher in energy than the planar one in both the neutral and the cation. Ionization does not change the sym-

TABLE II. Calculated^a vibrational frequencies for planar C_{2v} Nb₃O and Nb₃O⁺.

Mode	Symmetry	Type ^d	Neutral ^{b,c}	Ion ^{b,d}	$\Delta^{e,f}$
1	a ₁	ν_s Nb-O	753 (733)	790 (764)	-37 (-31)
			710 ± 20^f		
2	a ₁	ν_s Nb-Nb	382 (350)	392 (379)	-10 (-29)
3	a ₁	δ_s Nb-Nb-Nb	334 (310)	337 (315)	-3 (-5)
4	b ₁	ν_a Nb-O	579 (572)	625 (608)	-46 (-36)
5	b ₁	ν_a Nb-Nb	238 (233)	269 (260)	-31 (-27)
6	b ₂	π Nb ₃ O	300 (286)	289 (274)	11 (12)
					11 ± 1^f

^a ν_s : symmetric stretch; ν_a : asymmetric stretch; δ_s : symmetric bend; π : out of plane deformation.

^bFrequencies calculated using the deMon-KS and the GAUSSIAN92/DFT (shown in brackets) codes. All values in cm⁻¹.

^cExperimental values shown as boldface.

^dFrequency difference (neutral-ion) in cm⁻¹.

^eFrom Ref. 34.

^fThis work.

metry of the planar form but, for the three dimensional structure, the cation has a higher symmetry, C_{3v}, than the neutral, C_s. This may be due to a Jahn-Teller distortion.⁶

The electronic symmetry of the most stable C_{2v} structure is ²B₁ for the neutral and ¹A₁ for the cation. Calculated harmonic vibrational frequencies for these states, together with a description of each mode, are listed in Table II. Those for the three dimensional structures are listed in Table III.

As described above, we also performed geometry optimizations and harmonic frequency calculations on the planar structure, using a different code, GAUSSIAN92/DFT. The optimized geometries, relative energy, and calculated harmonic frequencies are bracketed in Fig. 4 and Table II. It is seen that the change of geometry upon ionization is rather similar for the two methods, although there are slight differences. The small differences in structure and relative energies are likely due primarily to the use of a relativistic model core potential by the deMon-KS calculations. We did not perform

TABLE III. Calculated^a vibrational frequencies for three-dimensional Nb₃O (C_s) and Nb₃O⁺ (C_{3v}).

Mode	Symmetry (Neutral)	Symmetry (Ion)	Neutral ^a	Ion ^a	Δ^b
1	a'	a'	671	684	-13
2	a'	a'	387	386	1
5	a''	e	266	304	-38
3	a'	e	354	307	47
4	a'	e	221	259	-38
6	a''	e	161	258	-97

^aFrequencies calculated using deMon-KS, see text. All values in cm⁻¹.

^bFrequency difference (neutral-ion) in cm⁻¹.

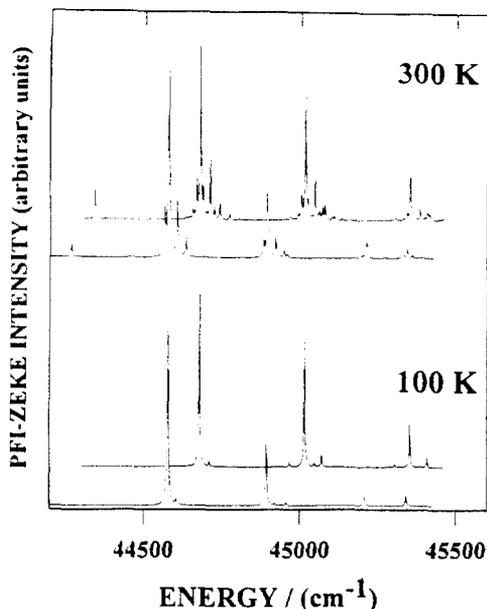


FIG. 5. Simulations of the PFI-ZEKE spectrum of Nb₃O at 100 and 300 K. The simulations were calculated using the geometry from GAUSSIAN92 (lower curve in each panel) and deMon-KS DFT calculations. The deMon-KS spectra have been offset by $+100 \text{ cm}^{-1}$ for clarity. Both spectra were convoluted with a 5 cm^{-1} FWHM Lorentzian line shape to simulate the (rotational) width of the experimental bands.

calculations on the less-stable three-dimensional structure with the GAUSSIAN92/DFT code.

C. Franck–Condon factors and spectral simulations

Figure 5 shows simulated PFI-ZEKE spectra at 300 and 100 K calculated from the GAUSSIAN92 and deMon-KS force fields. These simulations were obtained using the planar geometries, harmonic frequencies, and normal mode coordinates obtained for Nb₃O and Nb₃O⁺ from the density functional calculations. The values of the displacements resulting from GAUSSIAN92/DFT for the neutral molecule to cation transition are 0.330, 0.192, and 0.834 for the ν_1 , ν_2 , and ν_3 modes respectively. They are 0.380, 0.379, and 1.159 from deMon-KS.

Figure 6 compares the simulated spectra, at 300 K, in the region of the origin band, on an expanded frequency scale. The experimental spectra at 300 and 100 K are also shown. The simulation labeled G92DFT used the geometries and frequencies from the GAUSSIAN92/DFT code and FC factors calculated using Eq. (6). It is clear that both methods produce very similar simulations. This is not surprising because the calculated **S** matrices indicate no appreciable (less than 1%) mode mixing between the neutral molecule and the cation for this molecule.

The slight differences between the two sets of simulated spectra are entirely due to slight differences in the calculated geometry differences. This has been confirmed by calculation. The small differences in the simulations establish how sensitive the PFI-ZEKE spectra are to differences in geometry between the neutral and the ion. The comparison with

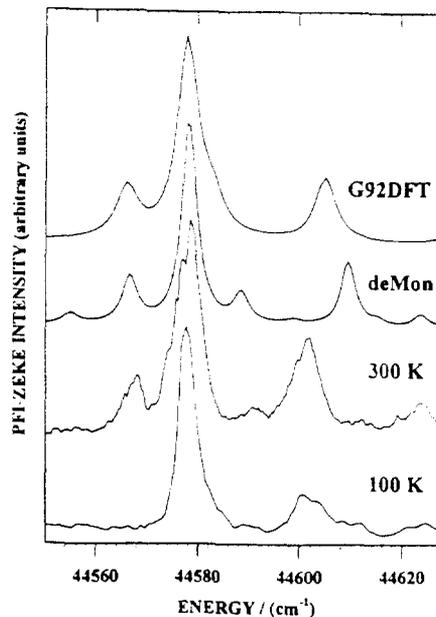


FIG. 6. Simulated PFI-ZEKE spectra of Nb₃O, at 300 K, in the region of the 0–0 band, using the GAUSSIAN92 and deMon-KS DFT codes (top two traces). The experimentally determined spectra at 300 and 100 K are also shown (bottom two traces). Band assignments may be obtained from the frequency differences listed in Table II.

the experimental spectra establishes how well both implementations of DFT theory are able to calculate these differences.

The theoretical transition energies in Figs. 5 and 6 are reported relative to the energy of the experimental adiabatic transition from the ground vibrational state of the molecule to the ground vibrational state of the ion, IP_{exp} . The theoretical adiabatic IP is given by

$$IP_{\text{theory}} = E_0 + ZPE_{\text{ion}} - ZPE_{\text{neutral}}. \quad (7)$$

The experimental and theoretical adiabatic ionization potentials ($IP_{\text{theory}} - IP_{\text{exp}}$) differ by 3080 and 7096 cm^{-1} for the deMon-KS and GAUSSIAN92/DFT calculations, respectively.

Figure 7 shows a simulation for the PFI-ZEKE spectrum of the three-dimensional structure.

VI. DISCUSSION

The good agreement between the theoretical simulations, Figs. 5 and 6, and the experimental spectrum, Fig. 3, makes the assignment of the spectrum trivial. The origin band is band 0. It and bands 1 and 2 form a short progression in the symmetric niobium bend in the ion, ν_3^+ . The frequency of this vibration is measured to be 312 cm^{-1} . The hot band, band *a*, is associated with ν_3'' of the neutral. Its frequency is measured as 320 cm^{-1} . Associated with the main progression, on the blue side of the main bands, is sequence structure due to the asymmetric niobium–niobium stretching vibration, ν_5 . The energy difference (neutral–ion) for this vibration is -23 cm^{-1} . On the red side of the main progression are bands that we have assigned to sequence structure in the out-of-plane deformation, ν_6 . Other modes are rejected on the basis of their small Boltzmann populations at 300 K.

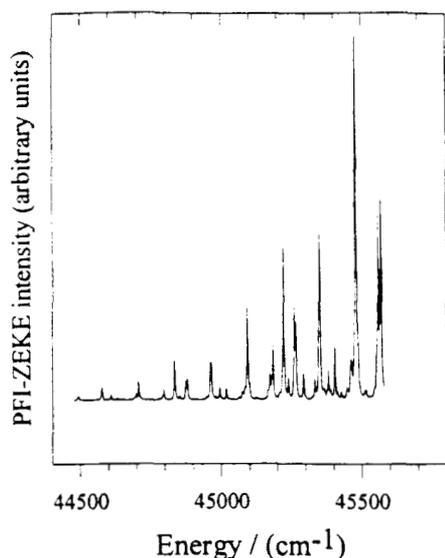


FIG. 7. A simulation of the PFI-ZEKE spectrum of the three dimensional form, see Fig. 4, of Nb₃O. The simulation was performed with the geometries and vibrational frequencies from the deMon-KS calculation. Notice the disagreement with the experimental data, Fig. 3.

Recently Alex, Green, and Leopold have carried out photodetachment experiments on the negative ion, Nb₃O⁻.³⁴ Vibrationally resolved spectra with an energy resolution of ≈ 5 meV, 40 cm⁻¹, were obtained. The Nb–O stretch was active in this spectrum and its frequency in the neutral Nb₃O molecule was assigned as 710 ± 20 cm⁻¹.³⁴

The band assignments, measured frequencies, and frequency differences are shown in Tables I and II. There is a very good agreement between experiment and theory. The largest discrepancy is in the frequency difference for the ν_3 mode which is measured to be 8 cm⁻¹ and calculated to be -3 cm⁻¹. We do not regard this as a serious discrepancy.

It is unfortunate that the FC factors for all hot bands other than those involving ν_3 are so small. This prevents experimental determinations of other vibrational frequencies of the neutral by what would otherwise have been a simple expedient of measuring spectra for the molecule at elevated temperatures. Nonetheless, the data presented in Tables I and II are sufficient to clearly establish the geometrical structure for Nb₃O, X(²B₁), and Nb₃O⁺, X(¹A₁) as planar, C_{2v}, with edge-bound oxygen atoms. Both implementations of density functional theory agree on all qualitative aspects of these structures and they agree almost quantitatively on the displacements between ion and neutral. Since this latter point is the key one in determining vibrational band intensities in PFI-ZEKE spectra, one can expect further fruitful interaction between DFT and experiment on transition metal cluster structures.

The three-dimensional structures shown in Fig. 4 can be rejected on the basis of a cursory comparison with our data. The large displacements between the geometries of the neutral and the ion in this structure will lead to strong progressions in the PFI-ZEKE spectrum. This is confirmed by the detailed FC simulations, shown in Fig. 7. The three-dimensional structures may be regarded either as isomers or

electronically excited states of Nb₃O. As yet we have no experimental evidence for their existence.

The two-dimensional structures are clearly favored over the three-dimensional ones. There are two short, 1.87 Å, Nb–O bonds in the planar structures. These bonds are likely to be extremely strong. The bond energy of NbO itself is 8.1 eV.³⁵ The bond length in NbO, X(⁴Σ⁻), is 1.69 Å.³⁶ Clearly, orbital symmetry and overlap must be favorable for making two short niobium–oxygen bonds in the planar configuration and not favorable for the three required in the three-dimensional case. Concurrent with the formation of the niobium–oxygen bonds, one observes a weakening of the niobium trimer framework, particularly for the niobium–niobium bond bridged by oxygen. The bond lengths calculated for niobium trimer by DFT are 2.32, 2.43, and 2.28 Å.⁶ These should be contrasted with the values in Nb₃O of 2.26, 2.26, and 2.70 Å. This weakening of the metal framework is greater for three-dimensional structures and clearly disfavors them. It would be interesting to compare these structures with structures for oxygen atoms chemisorbed to niobium surfaces. Unfortunately, though, the surface chemistry is not clear and good structures and vibrational assignments are unavailable. What data there is indicates that a surface oxide is formed in which the oxygen atoms are below the surface plane.^{37,38}

It is interesting to compare PFI-ZEKE spectroscopy of neutral transition metal clusters with photodetachment spectroscopy of transition metal cluster anions. Leopold and co-workers have applied this latter method to small vanadium and niobium clusters³⁴ and Wang and co-workers have applied it to a number of transition metal³⁹ and main group cluster systems.^{40,41}

The photodetachment method has particular advantages: the carrier of the spectrum is easily identified; mass selected measurements are routine; photoionization may be carried out with routinely available visible lasers; there is no need for tunable UV or VUV sources. Given that the negative ion can be formed, the method is probably universally applicable. Its resolution is somewhat limited though. Resolutions are energy dependent, 30 meV at 1 eV has been achieved.⁴⁰ and 5 meV, 40 cm⁻¹, may be achieved with difficulty.³⁴ The principle disadvantage of the photodetachment methods lies in their limited resolution. It is not yet sufficient to provide a stringent test of theory. However, we have seen that DFT theory performs remarkably well and the resolution provided by photodetachment spectroscopy is, in fact, adequate to distinguish between significantly different structural isomers computed by DFT.

PFI-ZEKE spectroscopy is, on the other hand, more difficult to implement. For elements with high ionization potentials it may become difficult to provide the necessary tunable light sources. The method does have the resolution (limited in the present case by unresolved rotational structure to the order of 5 cm⁻¹) to resolve close-lying vibrational bands and sequence structure. It provides a stringent test of theory. As we have seen in the present study, DFT theory performs rather well and is up to the test.

In consequence of the preceding considerations, PFI-ZEKE will enjoy its particular advantage over other photo-

electron techniques only when its superior resolution is required to distinguish between similar structural forms. Negative ion photodetachment techniques can only provide definitive structural assignments when there are no close-lying isomers to consider.

VII. CONCLUSIONS

We have shown that PFI-ZEKE spectroscopy can be combined with density functional theory to reveal vibrational information on small transition metal clusters. The technique has sufficient resolution, 5 cm^{-1} , to resolve vibrational structure. As, even small, transition metal clusters are quite heavy, unresolved rotational structure is not a problem. The quality of the agreement between the experimental spectrum and the theoretical simulations is sufficient to assign the geometry of the (electronically) complex transition metal cluster, trinitium oxide. We believe that this is the first time that the geometry and vibrational structure of a gas phase transition metal cluster with more than three atoms has been unequivocally established by gas phase spectroscopic techniques. More complex systems are currently under study.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank Doreen Leopold for sharing results on photodetachment from Nb₃O⁻ prior to their publication. We thank Benoit Simard and Jurgen Stohner for helpful discussions. A.M. thanks the Laboratorio de Visualizacion Y Computo en Paralelo/UAM (Mexico) for computing time and CONACYT (Mexico) for financial support. Partial funding of this work was provided by the Network of Centres of Excellence in Molecular and Interfacial Dynamics, CEMAID, once one of the Networks of Centres of Excellence supported by the Government of Canada. This paper was issued as NRC 39039.

- ¹ K. Müller-Dethlefs and E. W. Schlag, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **42**, 109 (1991).
- ² K. Müller-Dethlefs, O. Dopfer, and T. G. Wright, *Chem. Rev.* **94**, 1845 (1994).
- ³ F. Merkt and T. P. Softley, *Int. Rev. Phys. Chem.* **12**, 205 (1994).
- ⁴ S. J. Riley, *Metal Ligand Interactions: From Atoms, to Clusters, to Surfaces*, edited by D. R. Salahub and N. Russo, NATO ASI Series C (Kluwer, Dordrecht, 1992), Vol. 378, p. 17.
- ⁵ P. A. Hackett, S. A. Mitchell, D. M. Rayner, and B. Simard, *Metal Ligand Interactions: Structure and Reactivity*, edited by D. R. Salahub and N. Russo, NATO ASI Series C (Kluwer, Dordrecht) (to be published).
- ⁶ L. Goodwin and D. R. Salahub, *Phys. Rev. A* **47**, 774 (1993).
- ⁷ V. Bonačić-Koutecký, L. Cespiva, P. Fantucci, and J. Koutecký, *J. Chem. Phys.* **98**, 7981 (1993).

- ⁸ E. A. Honea, A. Ogura, C. A. Murray, K. Ragavachari, W. O. Sprenger, M. F. Jarrold, and W. L. Brown, *Nature* **366**, 42 (1993).
- ⁹ M. D. Morse, *Chem. Rev.* **86**, 1049 (1986).
- ¹⁰ D. S. Yang, A. M. James, D. M. Rayner, and P. A. Hackett, *J. Chem. Phys.* **102**, 3129 (1995).
- ¹¹ D. S. Yang, A. M. James, D. M. Rayner, and P. A. Hackett, *Chem. Phys. Lett.* **231**, 177 (1994).
- ¹² A. M. James, P. Kowalczyk, R. Fournier, and B. Simard, *J. Chem. Phys.* **99**, 8504 (1993).
- ¹³ D. Proch and T. Trickl, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 713 (1989).
- ¹⁴ B. A. Collings, A. Amrein, D. M. Rayner, and P. A. Hackett, *J. Chem. Phys.* **99**, 4174 (1993).
- ¹⁵ A. St-Amant and D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.* **169**, 387 (1990).
- ¹⁶ D. R. Salahub, R. Fournier, P. Mlynarski, I. Papai, A. St-Amant, and J. Ushio, in *Density Functional Methods in Chemistry*, edited by J. Labanowski and J. Andzelm (Springer-Verlag, Berlin, 1991); A. St-Amant, Ph. D. thesis, Université de Montréal, 1992.
- ¹⁷ S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- ¹⁸ J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- ¹⁹ J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- ²⁰ J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **34**, 7406E (1986).
- ²¹ DEMON User's Guide, Version 1.0 Beta, Biosym Technologies, San Diego, 1992.
- ²² A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **88**, 2547 (1988).
- ²³ P. Pulay, *Applications of Electronic Structure Theory* (Plenum, New York, 1977), Vol. 44.
- ²⁴ GAUSSIAN 92/DFT, Revision G.4, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. W. Wong, J. B. Foresman, M. A. Robb, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, J. J. P. Stewart, and J. A. Pople (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1993).
- ²⁵ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **88**, 1053 (1988).
- ²⁶ P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**, 270, 284, 299 (1985).
- ²⁷ T. E. Sharp and H. M. Rosenstock, *J. Chem. Phys.* **41**, 3452 (1964).
- ²⁸ F. Duschinsky, *Acta Physicochim URSS* **7**, 551 (1937).
- ²⁹ E. V. Doktorov, I. A. Malkin, and V. I. Man'ko, *J. Mol. Spectrosc.* **4**, 302 (1977); **56**, 1 (1975).
- ³⁰ M. Z. Zgierski, *Chem. Phys.* **108**, 61 (1986).
- ³¹ M. Z. Zgierski and F. Zerbetto, *J. Chem. Phys.* **99**, 3721 (1993).
- ³² K. Athanassenas, D. Kreisle, B. A. Collings, D. M. Rayner, and P. A. Hackett, *Chem. Phys. Lett.* **213**, 105 (1993).
- ³³ J. M. Dyke, A. M. Ellis, M. Feher, A. Morris, A. J. Paul, and J. C. H. Stevens, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **83**, 1555 (1987).
- ³⁴ S. Alex, S. M. E. Green, and D. G. Leopold (to be published).
- ³⁵ S. K. Guppy and K. A. Gingerich, *J. Chem. Phys.* **74**, 3584 (1981).
- ³⁶ K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectroscopy and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1979).
- ³⁷ K. H. Rieder, *Appl. Surf. Sci.* **4**, 183 (1980).
- ³⁸ M. Ronay and P. Norlander, *Phys. Rev. B* **35**, 9403 (1987).
- ³⁹ J. Fan and L.-S. Wang, *J. Phys. Chem.* **98**, 11814 (1994); L.-S. Wang, H.-S. Cheng, and J. Fan, *J. Chem. Phys.* **102**, 9480 (1995).
- ⁴⁰ J. Fan, J. B. Nicholas, J. M. Price, S. D. Coulson, and L.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* (to be published).
- ⁴¹ J. B. Nicholas, J. Fan, H. Wu, S. D. Coulson, and L.-S. Wang, *J. Chem. Phys.* **102**, 8277 (1995).

Submitted for Publication to
Journal of Chemical Physics

**A Density Functional Study of the Reaction of
Mo with H₂, N₂ and O₂**

Ana Martínez ⁽¹⁾, Andreas M. Köster ⁽²⁾ and Dennis R. Salahub

Département de Chimie, Université de Montréal, C.P.6128,
succursale Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3J7,
CANADA

ABSTRACT

The reactivity of a Mo atom with H₂, N₂ and O₂ is investigated with the all electron Linear-Combination-of-Gaussian-Type-Orbitals Density Functional Theory (LCGTO-DFT) method. Potential energy surfaces for different electronic states and reaction channels are presented. The equilibrium geometries are characterized by their binding energies, electronic states and harmonic frequencies. For the investigated reaction channels a detailed analysis of the molecular orbitals is given. The theoretical explanation of the experimental results provide a better understanding of the electronic structure and the reaction mechanism. In this paper we present a detailed description of the different reactivity behavior of the Mo atom with H₂, N₂, and O₂.

(1) Permanent address: Departamento de Química, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, A.P.55-534, México D.F. 09340, México.

(1) Permanent address: Theoretische Chemie, Universität Hannover, Am Kleinen Felde 30, 30167, Hannover, Germany.

INTRODUCTION

The reactivity of small metal clusters is a topic of major interest because these clusters can be used as a model in the study of the reactivity of metal centers in catalytic processes. For example, the fixation of nitrogen is a very important process in nature and in industry, which always needs a transition metal as catalyst. The biological catalyst (enzyme nitrogenase) contains Mo and Fe atoms. In the industrial process for the synthesis of ammonia from N_2 and H_2 (Haber-Bosch process) an Fe metal catalyst is used. The study of the N_2 chemisorption on transition metal clusters is a possibility to improve our understanding of the factors that influence the nitrogen fixation. The investigation of physisorption and chemisorption on clusters, as well as embedment of molecules in clusters ¹⁻⁵ is possible due to the spectacular progress in cluster research. The development of both, theory and experiment, will provide more knowledge of many properties of atomic aggregates.

One of the most important questions about the behavior of clusters is the change in reactivity as a function of the cluster size. Particularly the reactivity of transition metal clusters show a dramatic size dependence. For example, Geusic and co-workers ^{6,7} reported that Co and Co_2 do not react with D_2 while Co_3 - Co_5 react completely, and Co_6 - Co_9 are again practically no reactive. They also presented that the mechanism of the chemisorption of N_2 is more similar to the dissociative chemisorption of H_2 , than to the molecular chemisorption of CO. Lian *et al.* ⁸ with another experimental study

using resonance fluorescence excitation, found significant differences in the reactivity of Mo atoms and clusters. For example, Mo atoms and dimers show no reaction with H_2 and N_2 , while both react with O_2 spontaneously. Mo atoms can react with C_2H_4 but can not react with NH_3 , while Mo dimers present the reverse behavior. On the other hand, Mo_3 has a great reactivity with N_2 . They discussed the possible origins of this behavior using the valence electronic structures of Mo and Mo_2 , and reported that dimers and clusters have mechanisms for reducing repulsive interactions that are not available to atoms. They also reported the important role of Π -back donation in these systems. However, in order to find the link between electronic structures and reactivity, it is necessary to perform reliable electronic structure calculations. Besides, a systematic study of the low lying electronic states of ML_2 (where M is a transition metal and L_2 is a diatomic homonuclear molecule) is very importante in our understanding of the reactivity of small clusters.

There are many theoretical works about the reaction of transition metal atoms with the hydrogen molecule¹⁰⁻²². The theoretical information about these systems can be summarized in the following points. First, it is necessary to include electron correlation, when the problem of the dissociation of H_2 is studied. Second, the metal atom is more able to react if it is present in an electronic excited state. Third, there are two possible bonding situations, the bent with C_{2v} symmetry and the linear structures

with $C_{\infty v}$ symmetry. For the bent complexes, the formation of "sd" hybrid bonds is important. In both complexes, the "d" orbitals play an important role in the dissociation reaction. Fourth, the relativistic effects have influence in the strength of the M-H bond when the comparison between Pd and Pt is made, and fifth, the reaction is different when the metal atom is ionized. All these factors are also important for reactions on Mo atom clusters. Recently, Li and Balasubramanian¹⁸ reported the electronic states and the potential energy surfaces of Mo with H₂. They performed complete active space MCSCF (CASSCF) followed by multireference singles and doubles configuration interaction (MRSDCI) calculations, and they also include the relativistic CI(RCI) method. They found that the ground state of the MoH₂ molecule is a ⁵B₂ bent state, with a Mo-H bond distance of 1.67 Å and a H-Mo-H bond angle of 116 degrees. In this work, we present a non-relativistic density functional study of the interaction of the Mo atom with H₂. As we can see later in this paper, our results are in good agreement with the above CI results. This means that relativistic effects are not crucial for the description of these reactions.

For the reaction of N₂ with transition metal clusters, the experimental information of particular relevance can be summarized in two points. The first is that the dissociation of N₂ with small or no energy barriers is only possible with metals that have open "d" orbitals. The second one establish that Fe and Cr are able to dissociate N₂, whereas Ni and Co do not present dissociative

reactions. The difference between different metals in their ability to react with N_2 must be explained with a systematic study of the electronic structures of the metal and the molecule. Following this idea, Siegbahn and Blomberg ²³ performed a theoretical study using the complete active space self consistent field method, followed by a multireference contracted CI calculations. They presented that the more stable structures are in the end-on approach, in agreement with the most of the metal complexes that are well characterized experimentally. Bauschlicher *et al* ²⁴ reported a CASSCF study and found similar reactivity behavior of N_2 and CO in the side-on bonding. They studied the occupation of the "d" orbitals and established some important factors for breaking the N-N bond.

As we pointed out before, Lian *et al* ⁸ reported a very detailed experimental study about the reaction of the Mo atom and dimer with several small molecules. Trying to explain the behavior of the Mo atoms with some of those molecules, we performed a theoretical density functional study of the interaction of the Mo atom with H_2 , N_2 , and O_2 . We used MoH_2 to validate our methodology, comparing with exhaustive relativistic CI results reported previously ¹⁸. We studied MoN_2 and MoO_2 in order to obtain an explanation of the different reactivity behaviors. With our DFT methodology, we are able to study Mo clusters with ten and more atoms. Experimental results show that these clusters present a very interesting change in reactivity as a function of the cluster size. However without structural information it is impossible to understand this phenomenon.

Therefore, reliable electronic structural calculations are of great interest for these systems. In further work, we will present theoretical study of bigger systems. In this work, we report bond distances, equilibrium geometries, binding energies, electronic states and harmonic frequencies for MoH₂, MoN₂ and MoO₂, to validate our approach and to study the reactivity of the Mo atom. A comparison and explanation of the experimental results is given too. We also present a detailed study of the molecular orbitals and the spin densities which could be useful for further spectroscopical studies of these systems.

COMPUTATIONAL DETAILS

The program package deMon^{25,26} was used to perform all the calculations. The Linear Combination of Gaussian-type orbitals-Density Functional Theory (LCGTO-DFT) method is implemented in this program. The local spin-density approximation (LSD) of Density-Functional-Theory (DFT) was included as in Vosko, Wilk and Nusair²⁷ while the non-local spin density (abbreviated here as NLSD) gradient-type corrections where those of Perdew and Wang for exchange²⁸ and Perdew for correlation^{29,30}. Full geometry optimization was performed at local level and the non-local potential was included self consistently for the final energy evaluation.

The Gaussian orbital basis sets that we have used are (633321/53211*/531+) for molybdenum (41) for hydrogen,

(621/41/1*) for nitrogen and (621/41/1*) for oxygen. The basis sets have been optimized as described in Godbout *et al* ³¹. The auxiliary basis set used to fit the charge density and the exchange-correlation potential is (5,5;5,5) for molybdenum, (4;4) for hydrogen, (4,3;4,3) for nitrogen and (4,3;4,3) for oxygen. In this notation, the charge density and the exchange-correlation auxiliary function sets are separated by a semi-colon. Following the notation ($k_1, k_2 ; l_1, l_2$), the number of s-type Gaussian in the charge density (exchange-correlation) basis is represented by k_1 (l_1), while k_2 (l_2) gives the number of s- p- and d-type Gaussians in the charge density (exchange-correlation) auxiliary function set.

The charge density was fitted analytically, while the exchange-correlation potential was fitted numerically on a grid (deMon option FINE)²⁵ comprised of 32 radial shells and 26 angular points per shell ³². At the end of each SCF procedure, the exchange-correlation contribution to the energy gradients were calculated by numerical integration on an augmented set of grid points consisting of the same 32 radial shells with 50, 110 or 194 angular grid points. The radial grid in deMon was inspired by Becke ³² differing only in the fact that it uses the Gaussian-Legendre quadrature scheme instead of Gauss-Chebyshev.

Full geometry optimization without symmetry constraints have been performed, starting from several initial geometries to locate different minima on the potential energy surface (PES). Geometries were optimized using analytical gradients and the optimization

method of Broyden-Fletcher-Goldfarb-Sanno (BFGS) algorithm³³ or the conjugate gradient method. Different spin-multiplicities were considered in all calculation in order to find the lowest spin state.

In order to discriminate minima from other critical points on the potential energy surface, a vibrational analysis was performed using numerical differentiation (2-point finite-differences) of the gradients, for the most stable structures of each spin state. The harmonic frequencies were obtained by diagonalizing the Cartesian force constant matrix. The elements of this matrix are evaluated by numerical differentiation of the analytical gradient using a displacement (GSTEP) equal to 0.02 a.u. from the optimized geometry for all $3N$ coordinates, and a density convergence threshold equal to 10^{-6} . It was found that the convergence of the self consistent field procedure should be tighter if properties such as vibrations are calculated. The effects of the GSTEP and the density convergence threshold in the vibrational analysis will be given elsewhere³⁴. Since the geometries were optimized at local level, the vibrations were calculated in the LSD approximation too. The total energies include the non-local approximation.

RESULTS AND DISCUSSION

This section is organized into three subsections. Section A discusses the comparison between some of our results with other available experimental and theoretical results. Since in this work we

performed non-relativistic density functional calculations, it is important to assure that the relativistic effects are not crucial for the qualitative description of the studied reactions. We used MoH₂ for this test because accurate relativistic MRSDCI results are available in the literature¹⁸. Section B describes our results of the geometry optimization of MoN₂ and MoO₂. In section C we present molecular orbital diagrams and spin densities for MoN₂ and MoO₂ and we discuss the nature of the bonding in these molecules.

A. Geometry optimization. MoH₂

In Table I we present some selected electronic configurations of the Mo atom and their relative energy differences to the ground state. We compare our results at local and at non-local level with experimental data³⁵. The electronic ground state configuration that we found is the same as the experimental one. The calculated relative energy differences to the a⁷S ground state are all smaller than the experimental ones. The error lies between 2 and 5 kcal/mol. This error is small enough for a reliable assignment of the atomic states of the Mo atom. In this Table, we also compare with CI calculations reported by Li and Balasubramanian¹⁸. They used relativistic effective core potentials and a MRSDCI in their calculations. In Table I we can see that the CI energy differences between the atomic states are all larger than the experimental ones. The error of the CI calculations and of our calculations are in the

same range with respect to the experiment. Our results of the splitting energy of the Mo atom are in good agreement with the experiment and with the CI calculations.

In Figure 1 we present our optimized geometries of MoH₂. As outlined before, these geometries are fully optimized at local level. Bond distances at local level and energy differences at non-local level with respect to Mo(*a*⁷S) + H₂ are also shown. For MoH₂ the most stable spin multiplicity is the quintet, which lies 10.64 kcal/mol under the dissociation limit of the H₂ and the *a*⁷S Mo atom. The ground state is a bent structure, where the H₂ molecule is completely dissociated. We find also bent minima on the singlet and the triplet PES, however these states are less stable than the quintet and lie 11.69 and 46.43 kcal/mol (triplet and singlet respectively) above the dissociation limit.

Also for comparison, in Table II we compare the ground state optimized geometry of MoH₂ with available CI results. The optimized geometry at LSD level has longer bond distance and smaller bond angle than the CI geometry. This could be due to the relativistic effects, but for a qualitative description of the reactivity of the Mo atom with small molecules, this is not crucial. The energy differences reported in Table II are with respect to Mo(*a*⁷S) + H₂. It is important to explain here that Li and Balasubramanian¹⁸ reported results obtained with the molecule placed in the yz plane with the z-axis bisecting the H-Mo-H bond angle. With this molecular orientation, the ground state results to be ⁵B₂. In the present work, we use the

standard molecular orientation ³⁶, which places the molecule in the xz plane and the C₂ axis along the z-axis. For this reason the ground state reported in Table II is a ⁵B₁ state. In spite of this, the results are in agreement because the ⁵B₂ state becomes a ⁵B₁ state when the standard orientation is used. For the ⁵B₁ state, the Kohn-Sham electronic configuration is identical with the predominant configuration in the CI. In Figure 1 we can also see that there is no linear minima below the dissociation limit and there is no bent minima on the septet potential energy surface. These results are in agreement with the CI calculations.

In Table III, molecular structures, symmetry point groups, electronic states, total and relative energies at local and at non-local level and electronic configurations of the most stable geometries of triplet, quintet and septet states are summarized. We also present the CI energy differences. For the quintet ground state, the NLSD energy difference is around 4 kcal/mol more negative than the CI value. The linear structure, ⁵Σ_g state, is at 23.34 kcal/mol above the dissociation limit (Mo(a⁷S) + H₂). For this excited quintet state, the difference between the CI and the NLSD values is around 7 kcal/mol. If we consider that the error of the CI results in Table I is an overestimation of 4 kcal/mol, and our error in the same Table is an underestimation of 5 kcal/mol, we can expect these results. The linear quintet structure lies under the quintet dissociation limit. The same result is found with the CI calculations. All these results

indicate that the NLSD values are in good agreement with the CI results for the quintet states.

In Figure 1 and in Table III we also report the lowest triplet structure that we found. This is a bent 3B_1 state which lies at 11.69 kcal/mol above the dissociation limit. When we optimized this structure, first we used fractional occupation of the orbitals, in order to obtain the SCF convergence. We found a structure with the same geometry and four fractional occupied orbitals, that lied 31.25 kcal/mol above the dissociation limit. Comparing this value with the CI result that we also present in Table III for this 3B_1 state, we can see that this value fits well with the CI calculations that we are using in the comparison. In the CI calculations, three triplets were found 27 to 34.4 kcal/mol above the dissociation limit. In Figure 2 we present the molecular orbitals diagram of the structure with fractional occupied orbitals. As we can see, three triplets can be assigned to this mixed structure. Depending which three orbitals of the fractional occupied orbitals are integer occupied, we can obtained a 3B_1 ($a_1a_2b_2$), 3A_2 ($a_1a_2a_1$) and 3B_2 ($a_1b_2a_1$) state. When we improved the calculation, we obtained the 3B_1 state with integer occupation, which is therefore the lowest lying of these three triplet states. Also the CI calculation found this triplet as the lowest one. However, we find this triplet even lower than the linear ${}^5\Sigma_g^+$ state, which is in disagreement with the CI results. At this point, further investigation of both theoretical approaches are necessary to clarify this situation.

In Figure 1 and Table III we can see that the lowest singlet state that we found is a bent structure. When this geometry was optimized we used fractional occupation for convergence. We did not try to get integer occupation for this system because it is an excited state that lies 46.16 kcal/mol above the dissociation limit. For this reason we can not assign the electronic state. This energy difference is in agreement with the CI calculations and the geometries are very similar.

In order to be sure that the optimized geometries are minima we performed vibrational analysis calculations. In Table IV we report results for the vibrational studies performed for the most stable structures of the quintet, the triplet and the singlet. As we can see, all the frequencies are positive. All the structures have similar bonding situations, which result in similar sets of harmonic frequencies.

As we can see from this comparison, our results are overall in good agreement with experimental and CI relativistic values reported before.¹⁸ The relativistic effects are not crucial for a qualitative description of these reactions, and we can use this methodology in order to explain the experimental behavior of these systems. Within the density functional theory, we can study the reactivity of transition metal atoms, using the optimized geometries and the vibrational analysis calculations at LSD level. It is relevant to test different initial geometries with different values of the spin multiplicities during the full geometry optimization procedure. For

the final energy evaluation, it is important to include the NLSD corrections in order to obtain reliable results.

B. Geometry optimization. MoN_2 and MoO_2

The optimized geometries of MoN_2 and MoO_2 are shown in Figures 3 and 4. We started from several initial geometries and multiplicities and we found several critical points on the different PES. Bond distances at local level and energy differences at non-local level with respect to the dissociation limits ($\text{Mo}(a^7S) + \text{N}_2$) and ($\text{Mo}(a^7S) + \text{O}_2$) are also shown.

For MoN_2 we found two different quintet states with similar stability, the linear and the bent structure. In these systems the N_2 is molecular bounded to the Mo atom. On the singlet and the triplet PES, we found bent minima with the N_2 molecule completely dissociate. However, these structures are thermodynamically not stable since they lie above the dissociation limit. For the septet state, no minima were found. In Table V we summarize the information of MoN_2 . We can see that the stability order is different at LSD and at NLSD level. The exchange-correlation seems to be even more important in the description of this system than in the reaction of Mo with H_2 . The quintet states with $C_{\infty v}$ and C_{2v} symmetry are stable states with respect to the dissociation limit at local and at non-local level, and both are almost degenerated. Nevertheless, the energy difference at NLSD level with respect to the dissociation limit

(Mo(a^7S) + N₂) for these two structures is very small (3.47 and 1.67 kcal/mol respectively for the linear and the bent structure). For this reason, the experimental results ⁸ showed no reactivity of Mo with N₂. We will dwell on the explanation of the reactivity behavior and the nature of the different bonding situations in the following sections.

In Table VI we present the vibrational harmonic frequencies of the most stable structures of MoN₂ with different multiplicities. This vibrational analysis was obtained at LSD level. We also present the harmonic frequency of the N₂ molecule. As we can see in this table, the experimental value of the N₂ stretching frequency is 2358.57 cm⁻¹ ³⁷ and the LSD value is 2363 cm⁻¹. The LSD value of the harmonic frequency is in good agreement with the experimental results. If we compare the vibrations of the structures with C_{2v} symmetry, we can see that the harmonic frequencies are different when the N₂ molecule is dissociated. For the quintet with C_{2v} symmetry, the difference between the first two frequencies is smaller than the difference between the first two frequencies of the triplet and the singlet with the same symmetry. In the triplet and the singlet states, the N₂ is completely dissociated. For this reason the N₂ stretching frequency for these two states is smaller than in the quintet state. The value of the N-N stretching frequency indicates the strength of the N-N bond. Comparing the two quintet states, we can see that the N-N bond is stronger in the C_{∞v} than in the C_{2v} symmetry. The shorter N-N bond length in the C_{∞v} structure

indicates a stronger bond too. In both structures, the N_2 molecule is not dissociated. The difference between the two quintet states in the N_2 frequency indicates that the N-N bond in both structures is different. As we will see in the next section, we can expect these results since in the bent structure there is more overlap of the molecular orbitals of the Mo atom and the N_2 molecule, and this fact affects the N-N bond. The value of the N-N stretching frequency in the quintet states is smaller than the value of the N_2 harmonic frequency, as we can see in the same Table. This means that the N_2 bond is weakened in the reaction with Mo even when it is not dissociated. With the vibrational analysis we are able to distinguish different geometric structures. This could be very important for the comparison with further experimental investigations.

For MoO_2 we can see in Figure 4 that we found many local minima which are thermodynamically stable since they lie under the dissociation limit. For the nonet state no minima were found so we will exclude this PES for the following discussion. The ground state is the triplet bent structure which lies 143.75 kcal/mol under the dissociation energy.

For all PES with different spin multiplicities that we studied, the general behavior is that the linear structures are less stable than the bent structures. For the linear geometries we have two possible symmetries, $D_{\infty h}$ and $C_{\infty v}$. One has the O_2 molecule completely dissociated and the other bounds the O_2 molecule without dissociation. If both structures were found on the PES, the $D_{\infty v}$

structures were more stable than the $C_{\infty v}$ structures. For all the structures, on the septet PES the Mo-O bond distance is longer and the O-O bond length is shorter than on the others PES.

Comparing the $C_{\infty v}$ structures, we can see that the septet spin state is the less stable structure and the quintet spin state is the most stable one. The stability of the structures with this symmetry increase when the spin multiplicity augmented until the quintet, and then the stability decrease until the dissociation limit. For all the structures with $C_{\infty v}$ symmetry, the O-O bond distance is almost the same, that means that the molecular orbitals of the O_2 molecule are not affected when the spin multiplicity changes.

Looking at the linear structures with the O_2 molecule dissociated, we can see that the stability behavior when we change the spin multiplicity is not the same as for the linear structures with $C_{\infty v}$ symmetry. The most stable $D_{\infty h}$ structure is the triplet spin state, and the stability decrease monotonically when we change to the quintet and then to the septet PES.

The bent structure is the most stable structure on all PES. The ground state is a triplet followed by a singlet and a quintet. Comparing the singlet, the triplet and the quintet bent structures, we can see that the Mo-O bond distance is similar, but the O-O bond length increase with the multiplicity. In this case, it seems that the molecular orbitals of the O_2 molecule are present during the exchange of spin multiplicities. In Figure 4 we can see that the septet bent structure is completely distorted. The O-O bond distance is

longer than the O-O bond distance of the molecule isolated, but it is not dissociated. We will explain the distortion of this structure with the molecular orbitals in the next section.

On the triplet PES, another bent minimum with molecular bounded O₂ to the Mo atom lies between the two linear structures D_{∞h} and C_{∞v}. The NLS D energy difference between the two bent triplet structures is 106.07 kcal/mol. This result indicates that the dissociative reaction of O₂ with the Mo atom is preferred against the molecular adsorption.

In Table VII we summarize the information of MoO₂. We can see that the stability order is the same at LSD and at NLS D level. The C_{2v} structures are the most stable ones for the singlet, the triplet and the quintet PES. For the septet spin state, the most stable structure has C_s symmetry. All the structures are thermodynamically stable. The energy difference with respect to the dissociation limit (Mo(a⁷S) + O₂) is very large for all the C_{2v} structures that we present in Figure 4 and Table VII. For the distorted septet, the energy difference is not as large as for the other triangular structures.

In Table VIII we present the vibrational analysis for the most stable MoO₂ structures. The geometry is almost the same for the singlet and the triplet, and the vibrational analysis is in agree with that. For the quintet the O-O bond length is longer than in the other two states and the vibrational analysis reflects this difference. The smallest normal mode of the quintet is bigger than the smallest normal modes of the singlet and the triplet. Besides for the singlet

and the triplet, the other two frequencies are very close to each other, while for the quintet they are separated. For the septet bent structure, the normal modes of vibration indicate that the two Mo-O bond distances are different. We hope that this information will be useful for further experimental investigations.

In this section we presented the geometry optimization of MoN₂ and MoO₂. We found several differences between these two systems. For MoO₂ all the optimized structures are more stable than the dissociation limit, while for MoN₂ only two structures are under the dissociation limit. In figures 3 and 4 we also can see that the energy difference of the MoN₂ stable structures is very small, while for the MoO₂ they are very large. Thermodynamically the MoO₂ is stable while the MoN₂ is not stable. This is in agreement with the experimental results by Lian *et al*⁸, who found no reactivity between Mo and N₂, and large reactivity between Mo and O₂. We will explain the different bond situation with the molecular orbitals pictures and we will show a possible reaction mechanism in the next section.

C. Molecular Orbitals and Spin Density.

In order to explain the reaction between the Mo atom and these small molecules, we have analyzed the molecular orbitals picture. The first step of the reaction between the Mo atom and the N₂ molecule, can formally be viewed as the transfer of a α electron from

the Mo atom into an antibonding orbital of the N_2 . This charge transfer is connected with a spin flip, changing the multiplicity of the system from a septet to a quintet. The Mo atom can only react as an electron donor because the electron pairing on the Mo atom is energetically unfavorable due to the coulombic interaction. The behavior of the Mo atom to avoid electron pairing manifests itself in the states of the low-lying atomic configurations as well as in the experimental observation⁸, since Mo atoms show no reactivity against electron donors like NH_3 . This first electron transfer to the N_2 , cannot break the strong N-N bond, and the reaction is a weak adsorption between Mo and N_2 on the quintet surface.

In Figure 5 we present the correlation molecular orbitals diagram of the MoN_2 (triplet and quintet) with C_{2v} symmetry. The N_2 molecule is dissociated in the triplet state but not in the quintet, as we can see in Figure 3 and Table V. When we change from the quintet to the triplet, we can see the stabilization of the antibonding and the destabilization of the bonding orbitals between the two nitrogen atoms. The second step of the reaction occurs when another α electron is formally transferred, with a change in the multiplicity from quintet to triplet. In the quintet, there is a non-bonding a_1 orbital (at 5.16 eV) on the Mo atom, that lies only 0.11 eV above an a_2 orbital. The a_2 orbital is bonding in the Mo-N bond and antibonding in the N-N bond. The charge transfer goes from the a_1 non-bonding orbital into the a_2 orbital, as we indicate in Figure 5. As a consequence of this charge transfer to a Π antibonding orbital of

the N_2 , the N-N bond is weakened. Because this orbital is also a bonding Mo-N orbital, the charge transfer generates covalent Mo-N bonds too. However, this second electron transfer is thermodynamically unstable, as we can see in Figure 3 and in Table 5. Figure 5 shows that the highest b_2 orbital of the quintet is exchanged by a b_1 orbital of the triplet. From our calculation we are not able to follow this orbital exchange because we have only optimized minima structures on the triplet and quintet PES. The charge transfer from the Mo atom to the N_2 molecule is the catalytic process. The first electron that is transferred generates a weak adsorption between Mo and N_2 . The second electron that is transferred weakens the N-N bond and induces the autodissociation of the molecule. However, this step is thermodynamically unfavorable. The weak adsorption and the dissociation of N_2 seems to be a two steps process with an electron transfer from Mo to N_2 that is always connected with a spin flip.

In Figures 6, 7 and 8 we present spin density plots of the linear and triangular quintet state and triangular triplet state of MoN_2 respectively. We indicate in each figure the position of the atoms and the regions where the spin density is positive or negative. In Figure 6, the spin density of the linear structure is shown. As we can see from this plot, the negative spin density is localized on the nitrogen atom close to the Mo atom. At the other nitrogen, the spin density is almost zero. Our interpretation of this spin density distribution is that the electron transfer from the Mo

atom to the nitrogen molecule is localized at the nitrogen atom close to the Mo atom. This interpretation is supported by the short N-N bond distance in this molecule and the large N-N frequency (Table IV), which indicate that the adsorption on the Mo atom has only little impact on the N-N bond. Figure 7 shows the spin density plot of the triangular structure of the MoN_2 , quintet state. Here, the negative spin density is distributed over the whole N_2 molecule in an antibonding Π orbital (b_1 orbital in Figure 5). If we compare the spin density plots of the two quintet states (Figure 6 and 7) we can see that the β spin density in both cases is localized on the N_2 molecule, but that its distribution in the N-N bond is quite different. This fact is also reflected in the normal modes of vibration and the bond length, as we indicated before. The spin flip from the quintet to the triplet changes the spin density, since in the triplet state the unpaired electrons are delocalized over the whole system, as we can see in Figure 8. The α spin density is now distributed over the whole covalent bonded system. This new distribution of the spin density is mostly due to the new single occupied b_1 orbital in the triplet state (see Figure 5).

In the reaction of the Mo atom with O_2 , the first step is a weak adsorption of the O_2 (triplet) on the Mo atom on the septet surface. This first step of the reaction occurs when a α electron is formally transferred from the Mo atom into the antibonding Π system of the O_2 . The electron transfer is connected with a spin flip which changes the multiplicity from a nonet to a septet. Different to the previous

discussed reaction of the Mo with N₂, the first charge transfer step in the reaction of the Mo with O₂ stabilizes the system considerably and breaks the C_{2v} symmetry. The break in the symmetry can be easily understood when one looks at the spin density of the septet system (Figure 9). The two oxygen atoms have positive and negative spin densities. The reason for these different spin densities on the oxygen atoms lies in the charge transfer from the Mo atom which went in the partially filled antibonding Π system of the O₂ molecule.

In Figure 10 we present the molecular orbital diagram of the most stable structures of MoO₂ on the septet and quintet PES. The O₂ molecule is dissociated in the quintet state but not in the septet state, as we can see in Figure 4 and Table VII. When we compare the molecular orbital diagram of the MoO₂ septet (Figure 10, left side) with the molecular orbital diagram of the MoN₂ quintet (Figure 5, left side) we can see a very similar structure in the order of the molecular orbitals. The lowest lying molecular orbitals are bonding between the Mo atom and the molecule and bonding in the molecule. The next class of molecular orbitals are bonding between the Mo and the molecule and antibonding in the molecule. After these orbitals we can find more or less nonbonding orbitals. The highest occupied orbitals are antibonding between the Mo atom and the molecule, and antibonding in the molecule. Comparing the septet and the quintet minimum of MoO₂ (Figure 10, right side), we can see a lot of differences with the correlation diagram of MoN₂. First, the assignment of septet to quintet orbitals is more difficult for the MoO₂

system than for the MoN₂ system. More important is the change in the classification of the orbitals due to the change in the geometry. As an example, we can see that the highest occupied orbital of the MoO₂ septet is antibonding between Mo and O₂ and antibonding in the O₂. From the orbital topography we can assign this orbital to the lowest orbital of the MoO₂ quintet that we present in Figure 10. The explanation for this shift of the orbital is the fact that the antibonding δ type orbital from the side-on complex of the MoO₂ septet, changes to a bonding Π type orbital in the MoO₂ quintet. This change of side-on complex orbitals to Mo-O bonding orbitals is the reason for the energetic stabilization of the MoO₂ quintet compared with the septet. In the MoN₂ system, this mechanism is not working because the N-N bond is not dissociated even in the triplet state. From the orbital picture we can see that the MoN₂ triplet is still a side-on complex. In Figure 11 we can see the spin density distribution in the MoO₂ quintet. Similar to the MoN₂ triplet, the α spin density is distributed over the whole molecule.

SUMMARY AND CONCLUSIONS

In this paper we presented a theoretical density functional study of the reaction between a Mo atom and H₂, N₂ and O₂. We used MoH₂ to validate the DFT methodology, comparing with accurate relativistic CI results. From this comparison, we can see that DFT methods are

suitable for the study of this system and that the relativistic effects are not crucial for a qualitative descriptions of these reactions. For the geometry optimization, the local exchange-correlation potentials can be used. As already is well known, non-local potentials must be used to obtain the correct energetic order of the optimized MoH₂ structures.

After this validation of the methodology, we studied the reactions of Mo atom with N₂ and O₂ in order to obtain an explanation of the different observed reactivities. For this study, we scan the different PES of these reactions to find local minima. For MoN₂ we found only two local minima under the dissociation limit on the quintet surface. Both structures, linear and bent, are very weak bonded. These structures can be interpreted as the result of a physisorption of the N₂ molecule on the Mo atom.

For MoO₂ we found several local minima on the septet, quintet, triplet and singlet PES, which are thermodynamically stable. The lowest minimum that we found is a bent structure on the triplet PES. For this system, we suggest a two steps reaction path, which goes over the bent minimum on the septet PES to the bent minimum on the quintet one. This structure can be stabilized in a following step, changing from the quintet to the triplet bent structure. The break of the C_{2v} symmetry in the septet minimum is very interesting. The analysis of the spin density and the molecular orbitals shows that this symmetry break is due to the partial filled of the antibonding Π orbital in the O₂ molecule.

From this study, we can see that the different reactivities of N_2 and O_2 with the Mo atom are due to the different bond strength of these molecules. For the MoO_2 system, the O_2 molecule is completely dissociated after two spin flips, and the Mo-O bonds are formed. For the MoN_2 system, we found the thermodynamically unstable side-on complex as the product of the reaction, even after two spin flips. The Mo atom is everytime the electron donor in these reactions and our calculations strongly indicate that the Mo atom never is an electron acceptor.

The theoretical explanation of the experimental results that we presented in this paper provide a better understanding of the electronic structure and the reaction mechanisms of the Mo atom with H_2 , N_2 and O_2 .

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank Patrizia Calaminici and Alberto Vela for helpful discussions. We would like to acknowledge to the Laboratorio de Supercomputo y Visualizacion en Paralelo at UAM-Iztapalapa (México) for providing computer time on the Silicon Graphics Power Challenge Computer, and to DGSCA/UNAM (México) for providing computer time on the CRAY YMP 4/432. Support from NSERC (Canada) is gratefully acknowledged.

Figure Captions:

Figure 1. Optimized geometries of MoH_2 for different spin multiplicities. The geometries were obtained at LSD level (Vosko, Wilk and Nusair ²⁷), by minimization of the total energy, without symmetry constraints. Bond distances (in Å) and energy differences (in kcal/mol) at NLSD level (Perdew and Wang for exchange ²⁸ and Perdew for correlation ^{29,30}) are also shown. The NLSD results are single point calculations with the geometry optimized at LSD level.

Figure 2. Valence molecular orbital diagram for the triplet state of MoH_2 . Symmetries, eigenvalues (in eV) and occupation numbers are presented.

Figure 3. Optimized geometries of MoN_2 for different spin multiplicities. The geometries were obtained at LSD level (Vosko, Wilk and Nusair ²⁷), by minimization of the total energy, without symmetry constraints. Bond distances (in Å) and energy differences (in kcal/mol) at NLSD level (Perdew and Wang for exchange ²⁸ and Perdew for correlation ^{29,30}) are also shown. The NLSD results are single point calculations with the geometry optimized at LSD level.

Figure 4. Optimized geometries of MoO_2 for different spin multiplicities. The geometries were obtained at LSD level (Vosko, Wilk and Nusair ²⁷), by minimization of the total energy, without symmetry constraints. Bond distances (in Å) and energy differences (in kcal/mol) at NLSD level (Perdew and Wang for exchange ²⁸ and Perdew for correlation ^{29,30}) are also shown. The NLSD results are single point calculations with the geometry optimized at LSD level.

Figure 5. Correlation molecular orbitals diagram of the MoN_2 (quintet and triplet) with C_{2v} symmetry. Symmetries and eigenvalues (in eV)

at NLSD level (Perdew and Wang for exchange ²⁸ and Perdew for correlation ^{29,30}) are presented. The NLSD results are single point calculations with the geometry optimized at LSD level. The spin flip is indicated by an arrow in the orbital diagram of the quintet.

Figure 6. Spin density plot of MoN₂ (linear quintet state). We indicate the position of the atoms and the regions where the spin density is positive or negative.

Figure 7. Spin density plot of MoN₂ (triangular quintet state). We indicate the position of the atoms and the regions where the spin density is positive or negative.

Figure 8. Spin density plot of MoN₂ (triangular triplet state). We indicate the position of the atoms and the regions where the spin density is positive or negative.

Figure 9. Spin density plot of MoO₂ (C_s septet state). We indicate the position of the atoms and the regions where the spin density is positive or negative.

Figure 10. Correlation molecular orbitals diagram of the MoO₂ (septet and quintet) with C_s and C_{2v} symmetry respectively. Symmetries and eigenvalues (in eV) at NLSD level (Perdew and Wang for exchange ²⁸ and Perdew for correlation ^{29,30}) are presented. The NLSD results are single point calculations with the geometry optimized at LSD level.

Figure 11. Spin density plot of MoO₂ (C_{2v} quintet state). We indicate the position of the atoms and the regions where the spin density is positive or negative.

Table Captions:

Table I. Some electronic configurations of the Mo atom and their relative energy differences to the ground state. In this Table we present our results at LSD level (Vosko, Wilk and Nusair ²⁷) and at NLSD level (Perdew and Wang for exchange ²⁸ and Perdew for correlation ^{29,30}), some experimental data ⁷ and available CI results reported previously by Li and Balasubramanian ¹⁸.

Table II. Our results and available CI results of the ground state optimized geometry of MoH₂. The energy differences are with respect to Mo (a⁷S) + H₂.

Table III. Molecular structures, symmetry point groups, electronic states, total and relative energies at LSD level (Vosko, Wilk and Nusair ²⁷) and at NLSD level (Perdew and Wang for exchange ²⁸ and Perdew for correlation ^{29,30}), and electronic configuration of the most stable geometries of quintet, septet, triplet and singlet spin states of MoH₂. We also present the CI energy differences. The NLSD results are single point calculations with the geometry optimized at LSD level.

Table IV. Molecular structure, electronic ground state, harmonic frequencies (in cm⁻¹), assignment by symmetry, spectral activity and the description of the vibrations for the most stable structures of the quintet, the triplet and the singlet spin states of MoH₂. All the calculations of the vibrational studies were performed at LSD level (Vosko, Wilk and Nusair²⁷).

Table V. Molecular structures, symmetry point groups, electronic states, total and relative energies at LSD level (Vosko, Wilk and Nusair ²⁷) and at NLSD level (Perdew and Wang for exchange ²⁸ and

Perdew for correlation ^{29,30}), and electronic configuration of the most stable geometries of quintet, septet, singlet and triplet spin states of MoN₂. The NLSD results are single point calculations with the geometry optimized at LSD level.

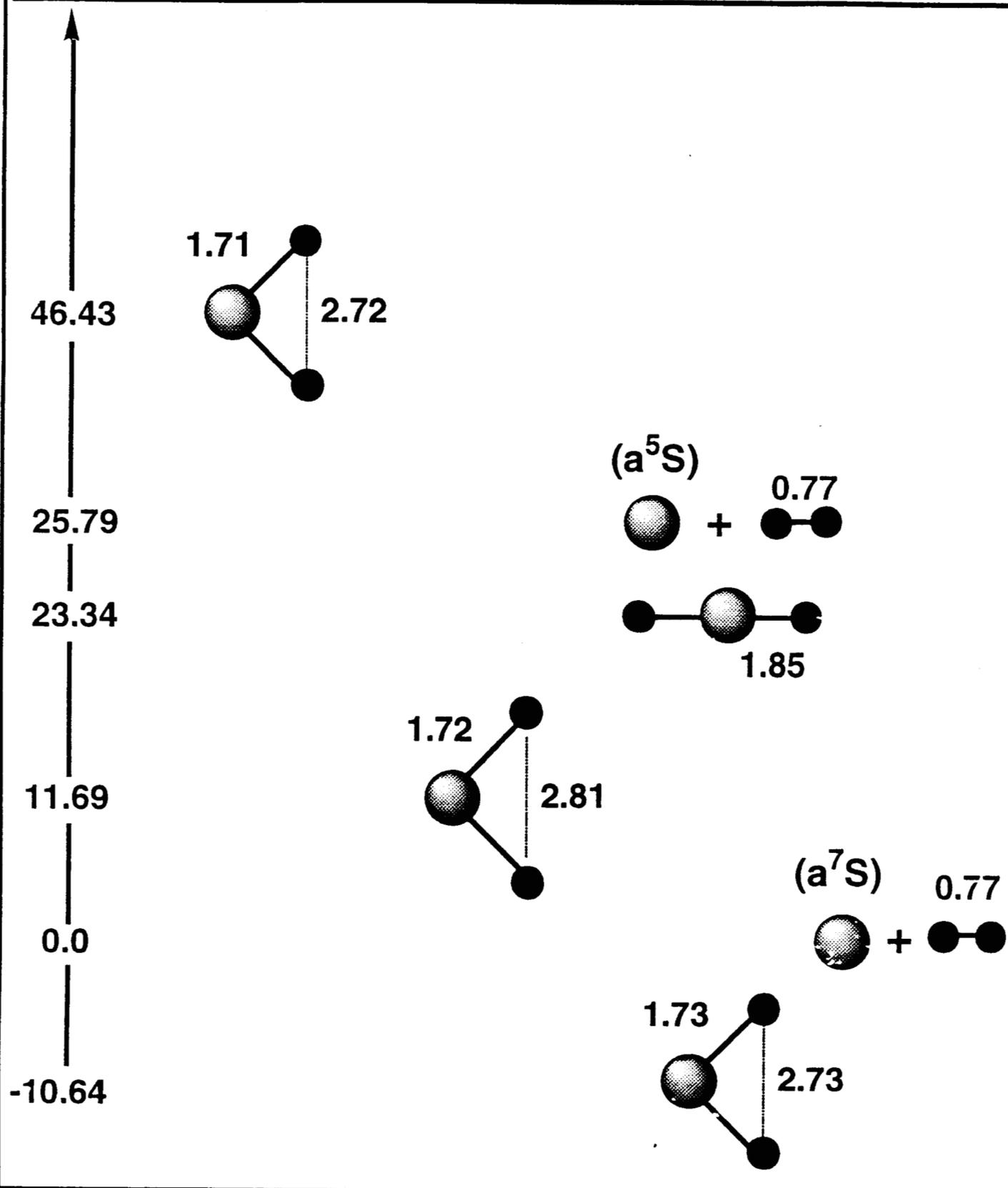
Table VI. Molecular structure, electronic ground state, harmonic frequencies (in cm⁻¹), assignment by symmetry, spectral activity and the description of the vibrations for the most stable structures of the quintet, the singlet and the triplet spin states of MoN₂. For comparison, the experimental and the calculated harmonic frequency of N₂ is also reported. All the calculations of the vibrational study were performed at LSD level (Vosko, Wilk and Nusair ²⁷).

Table VII. Molecular structures, symmetry point groups, electronic states, total and relative energies at LSD level (Vosko, Wilk and Nusair ²⁷) and at NLSD level (Perdew and Wang for exchange ²⁸ and Perdew for correlation ^{29,30}), and electronic configuration of the most stable geometries of triplet, singlet, quintet and septet spin states of MoO₂. The NLSD results are single point calculations with the geometry optimized at LSD level.

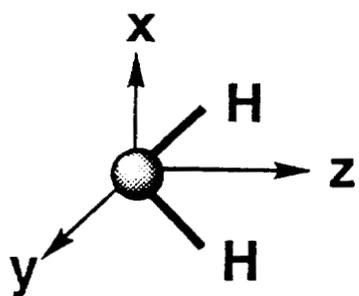
Table VIII. Molecular structure, electronic ground state, harmonic frequencies (in cm⁻¹), assignment by symmetry, spectral activity and the description of the vibrations for the most stable structures of the triplet, the singlet, the quintet and the septet spin states of MoO₂. All the calculations of the vibrational study were performed at LSD level (Vosko, Wilk and Nusair ²⁷).

MoH₂

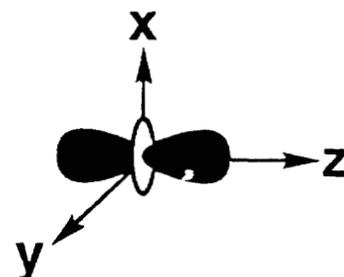
ΔE (kcal/mol)	$2S+1=1$	$2S+1=3$	$2S+1=5$	$2S+1=7$
-----------------------	----------	----------	----------	----------



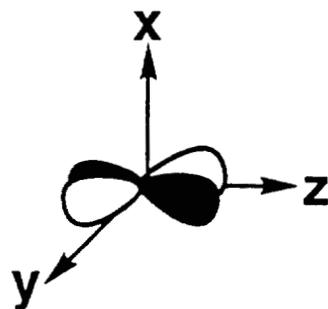
MoH₂ (triplet)



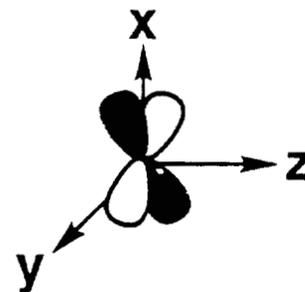
-4.68 $\frac{0.6 \alpha + 0.2 \beta}{}$ a₁



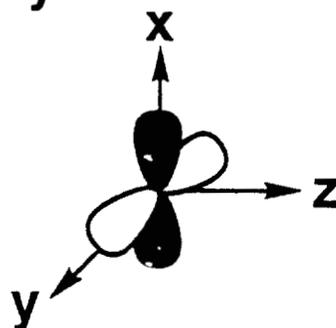
-4.86 $\frac{0.8 \alpha + 0.2 \beta}{}$ b₂



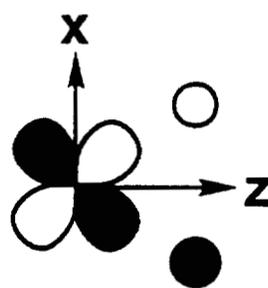
-4.88 $\frac{0.8 \alpha + 0.2 \beta}{}$ a₂



-4.89 $\frac{0.8 \alpha + 0.4 \beta}{}$ a₁



-7.53  b₁



-7.76  a₁

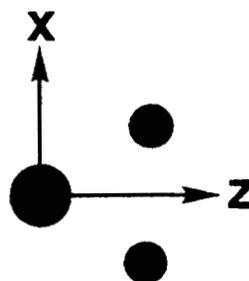


Figure 2

MoN₂

ΔE (kcal/mol)	2S+1= 1	2S+1= 3	2S+1= 5	2S+1= 7
---------------	---------	---------	---------	---------

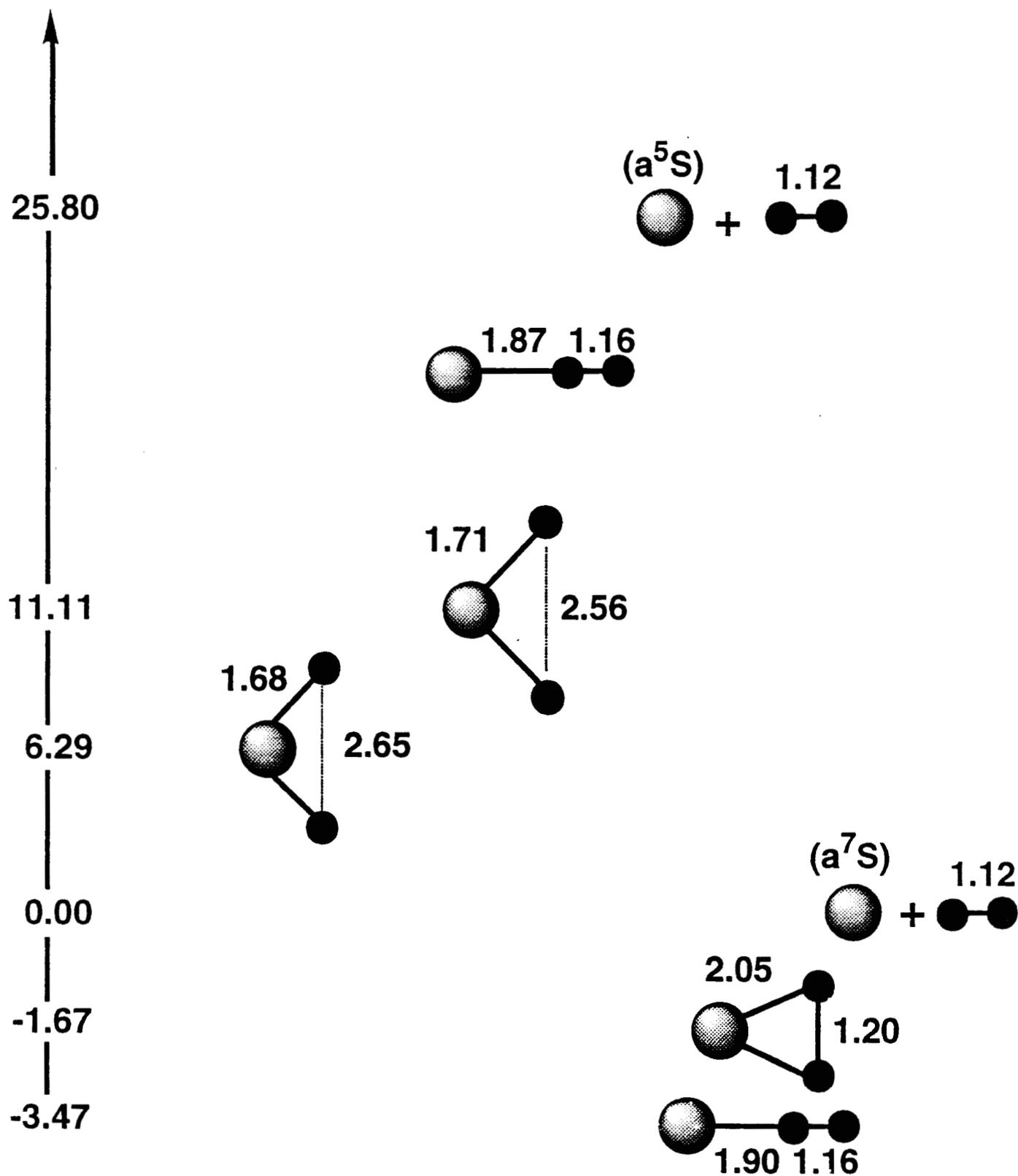


Figure 3

MoO₂

ΔE
 (kcal/mol) $2S+1=1$ $2S+1=3$ $2S+1=5$ $2S+1=7$ $2S+1=9$

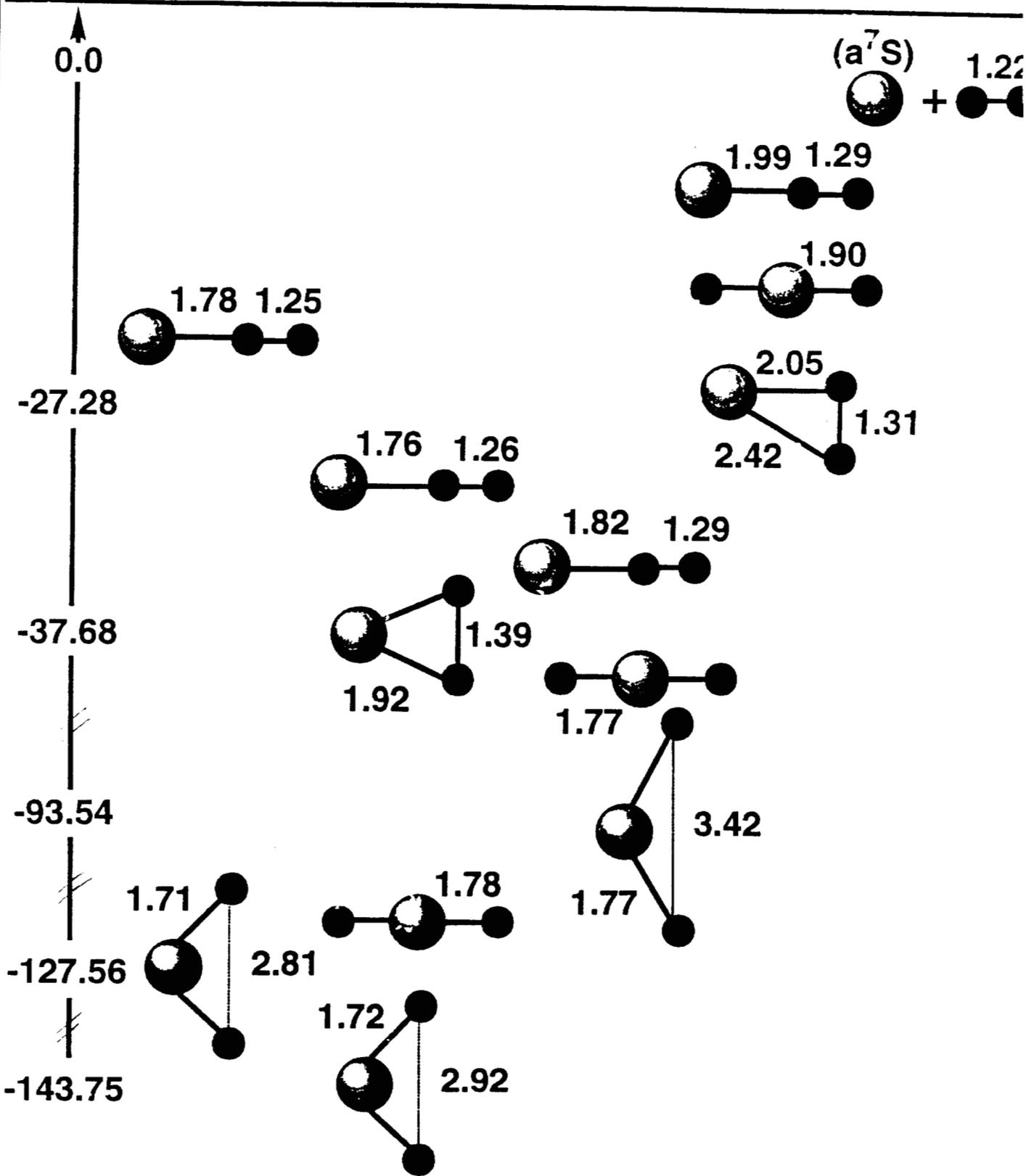
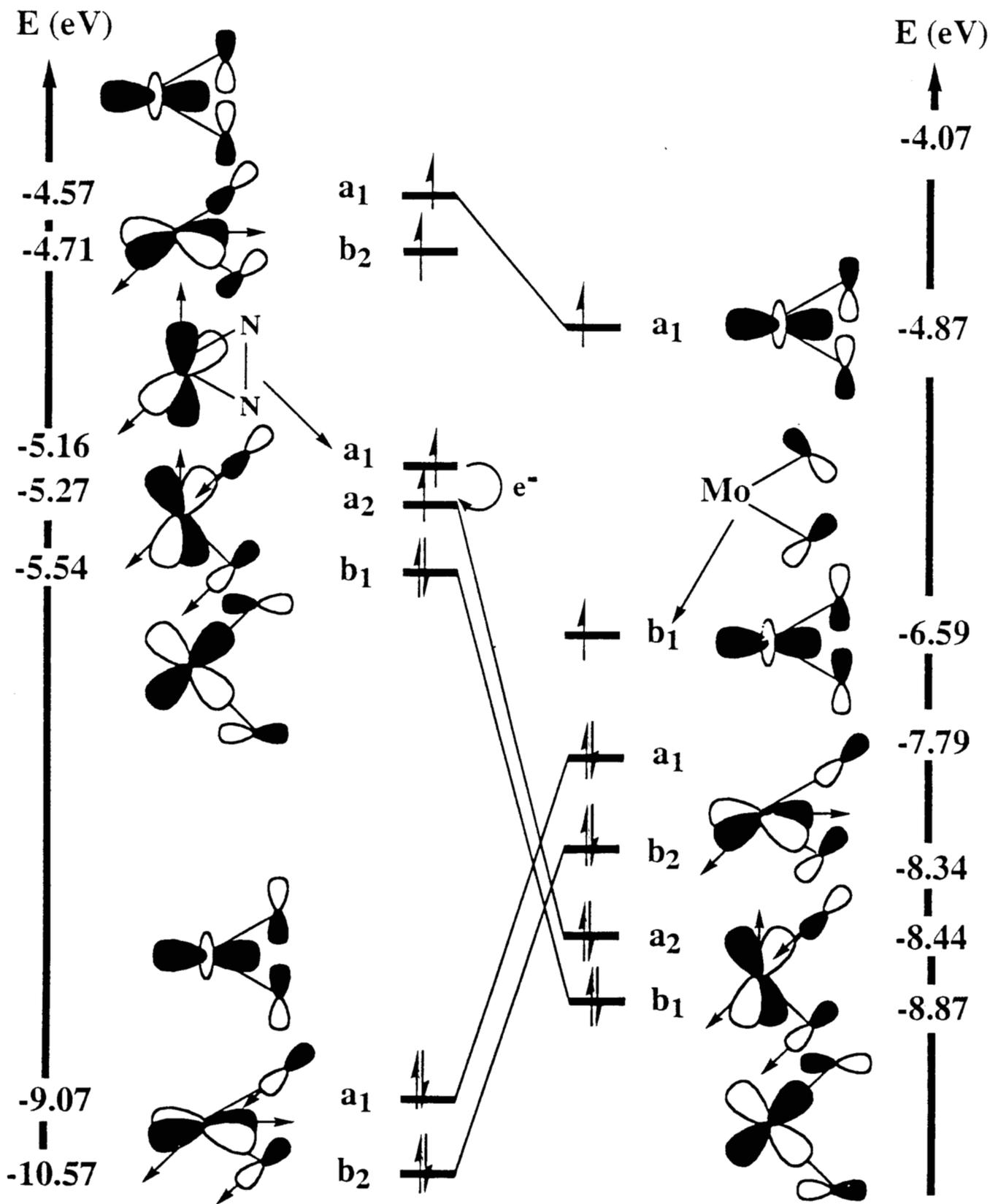
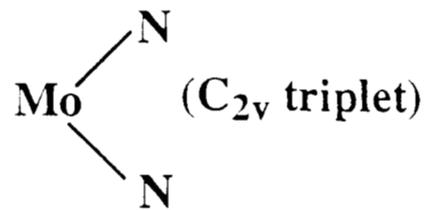
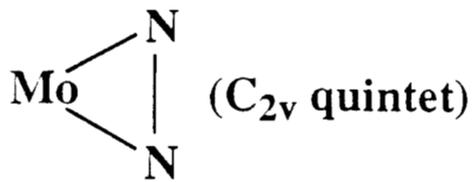
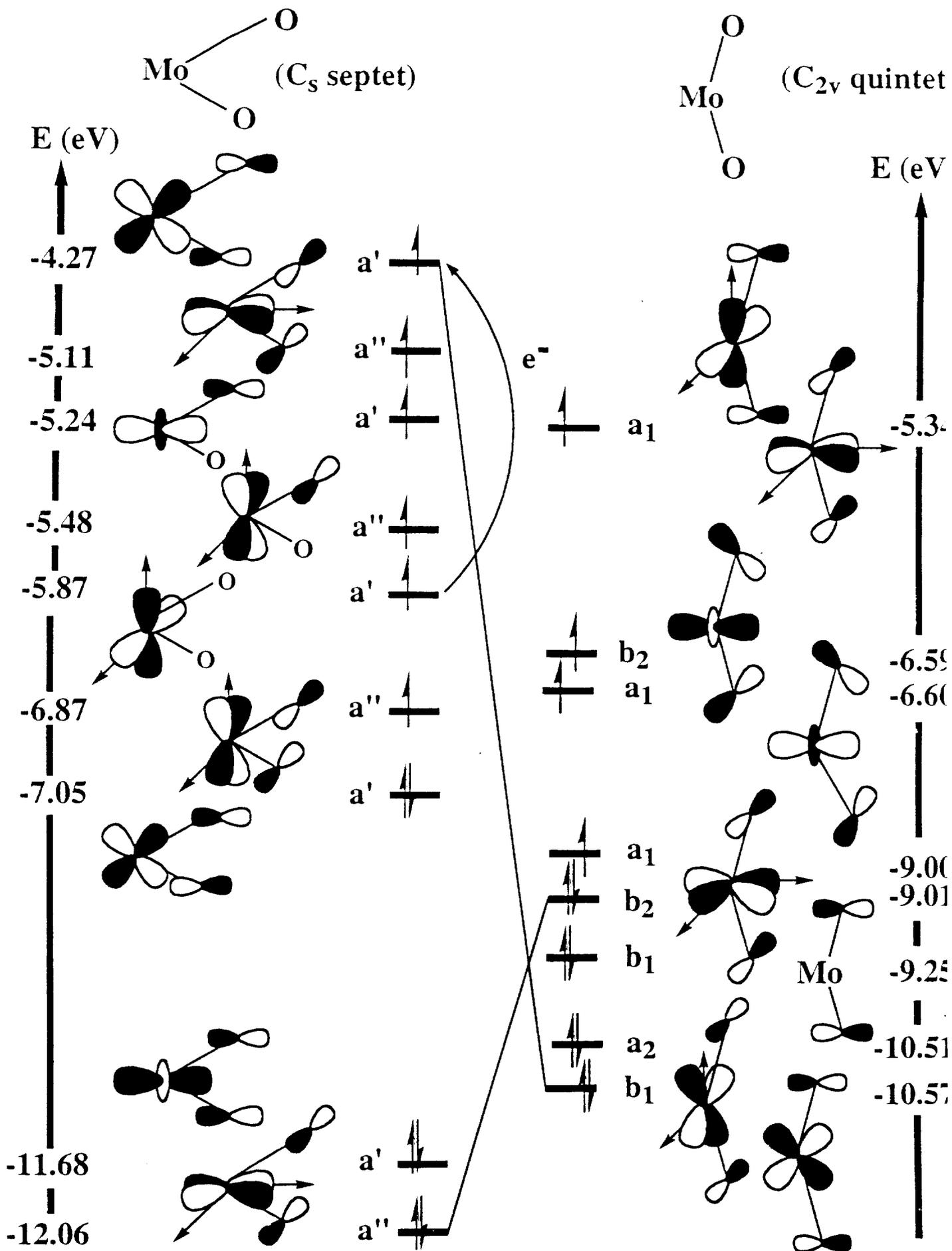


Figure 4





Atomic configuration of Mo	Total Energy (a.u.)		ΔE (kcal/mol)			
	LSD	NLSD	EXP	CI	LSD	NLSD
a7S	-3972.607515	-3977.271244	0.0	0.0	0.0	0.0
a5S	-3972.561507	-3977.230135	30.80	33.45	28.87	25.79
b5D	-3972.520464	-3977.182816	57.69	61.62	54.62	55.49

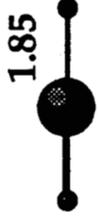
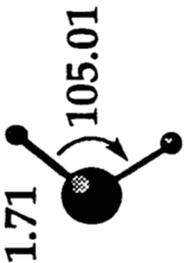
* Experimental data reference 34

* MRSDCI calculation were done using multireferences singles and doubles by Li and Balasubramanian, reference 18.

State	CI		LSD		ΔE (kcal/mol) ^{*1}		
	Re(Å)	θ_e (deg)	Re(Å)	θ_e (deg)	CI ^{*2}	LSD	NLSD
5B1	1.67	116	1.72	105	-6.9	-16.56	-10.64

*1 Energy differences with respect to Mo(a⁷S) + H₂

*2 MRSDCI calculation were done using multireferences singles and doubles by Li and Balasubramanian, reference 18

Structure	Point Group	State	Total Energy (a.u.)		ΔE (kcal/mol)			Configuration
			LSD	NLSD	CI	LSD	NLSD	
	C2v	5B1	-3973.772696	-3978.467439	-6.90	-18.29	-10.64	$b_1^2 a_1^2 b_2^1 a_1^1 a_2^1 a_1^1$
		Mo (a7S) + H2 (1Σg ⁺)	-3973.743547	-3978.450484	0.0	0.0	0.0	
	C2v	3B1	-3973.735880	-3978.431853	27.0	4.81	11.69	$a_1^2 b_1^2 a_1^2 b_2^1 a_1^1$
	D _{∞h}	5Σ _g ⁺	-3973.712669	-3978.413279	16.60	19.38	23.34	$\sigma_g^2 \sigma_u^2 \delta_g^1 \delta_g^1 \pi_g^1 \pi_g^1$
		Mo (a5S) + H2 (1Σg ⁺)	-3973.697539	-3978.409375	33.45	28.87	25.79	
	C2v	Singlet	-3973.692911	-3978.376481	41.0	33.50	46.16	

T. 11

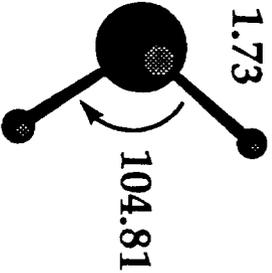
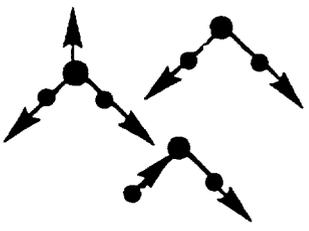
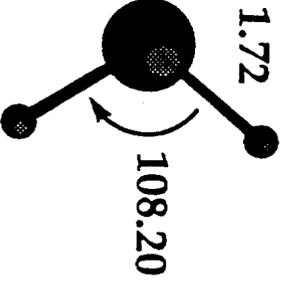
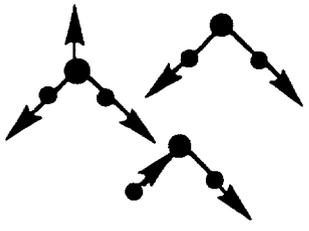
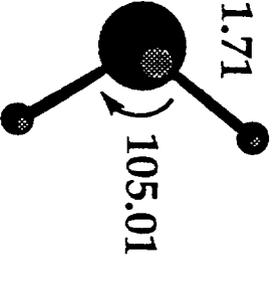
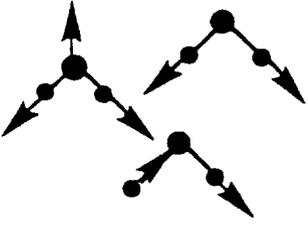
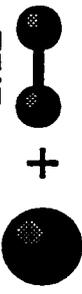
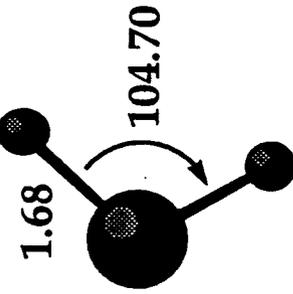
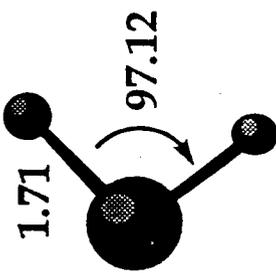
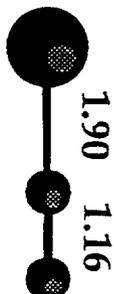
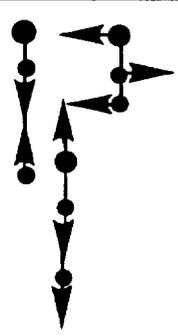
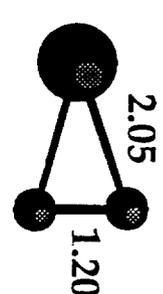
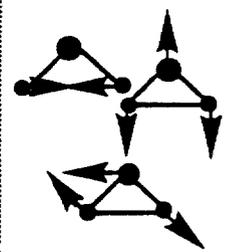
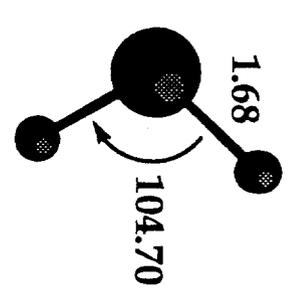
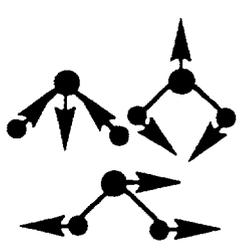
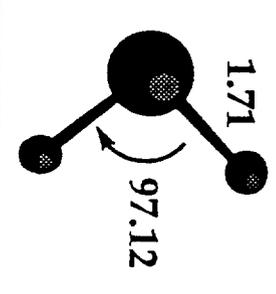
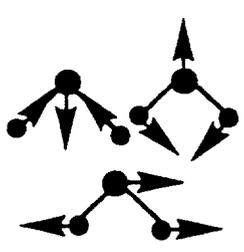
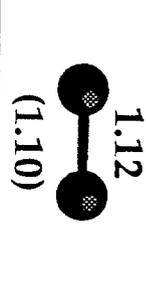
Structure	State	Harmonic Frequencies (cm ⁻¹)	Assignment	Spectral Activity	Descriptions of vibrations
	5B ₁	419 1778 1793	a ₁ b ₁ a ₁	IR R, IR IR	
	3B ₁	493 1823 1834	a ₁ b ₁ a ₁	IR R, IR IR	
	Singlet	421 1812 1842	a ₁ b ₁ a ₁	IR R, IR IR	

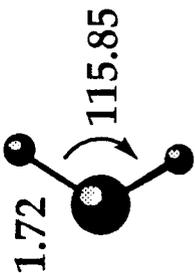
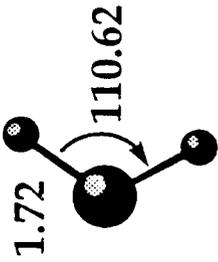
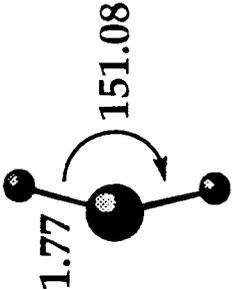
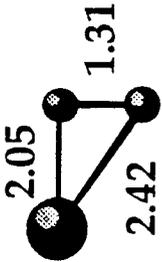
Table IV,

Table V

Structure	Point Group	State	Total Energy (a.u.)		ΔE (kcal/mol)		Configuration
			LSD	NLSD	LSD	NLSD	
	$C_{\infty v}$	5Π	-4081.299386	-4086.937318	-20.06	-3.47	$\sigma^2 \pi^2 \delta^1 \delta^1 \delta^1 \sigma^1$
	C_{2v}	$5B_1$	-4081.298025	-4086.934449	-19.20	-1.67	$a_1^2 b_1^2 a_2^1 a_1^1 b_2^1 a_1^1$
		Mo (a^7S) + N ₂ ($1^1\Sigma_g^+$)	-4081.267415	-4086.931782	0.0	0.0	
	C_{2v}	$1A_1$	-4081.299459	-4086.921757	-20.10	6.29	$a_2^2 b_2^2 a_1^2 b_1^2$
	C_{2v}	$3B_1$	-4081.284398	-4086.914082	-10.66	11.11	$a_2^2 b_2^2 a_1^2 b_1^2 a_1^1$

Structure	State	Harmonic Frequencies (cm ⁻¹)	Assignment	Spectral Activity	Descriptions of vibrations
	5Π	322 505 2003	Π Σ ⁺ Σ ⁺	R, IR R, IR R, IR	
	5B ₁	427 477 1748	a ₁ b ₁ a ₁	IR R, IR IR	
	1A ₁	469 990 1078	a ₁ b ₁ a ₁	IR R, IR IR	
	3B ₁	347 814 1032	a ₁ b ₁ a ₁	IR R, IR IR	
	1Σ _g ⁺	2363 (2358.57)	a ₁		

Tuller, V.

Structure	Point Group	State	Total Energy (a.u.)		ΔE (kcal/mol)		Configuration
			LSD	NLSD	LSD	NLSD	
	C2v	3B2	-4122.171183	-4128.006796	-164.83	-143.75	$b_2^2 a_1^2 b_1^2 a_1^1 b_2^1$
	C2v	1A1	-4122.149843	-4127.930978	-151.43	-127.56	
	C2v	5A1	-4122.077550	-4127.926776	-106.07	-93.54	$b_1^2 b_2^2 a_1^1 b_2^1 a_1^1$
	Cs	7A''	-4121.965887	-4127.821173	-36.00	-27.28	$a^2 a^1 a^1 a^1 a^1 a^1 a^1$
	$C_{\infty v}$	Mo (a^7S) + O ₂ ($3\Sigma_g^-$)	-4121.908516	-4127.777704	0.0	0.0	

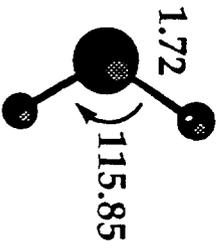
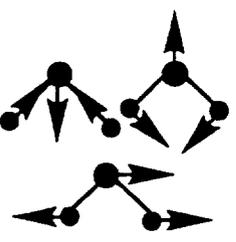
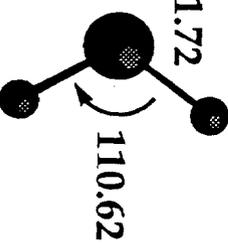
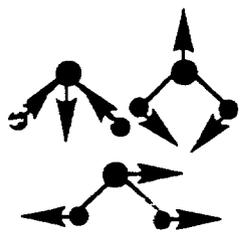
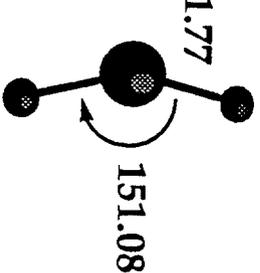
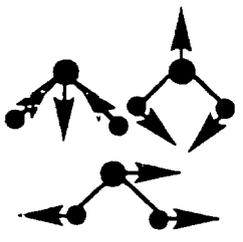
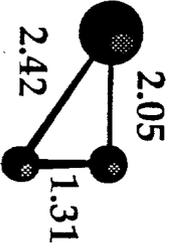
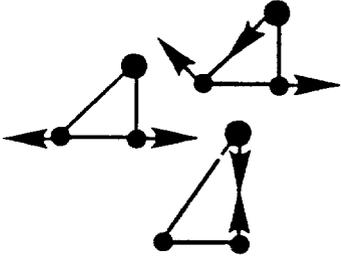
Structure	State	Harmonic Frequencies (cm ⁻¹)	Assignment	Spectral Activity	Descriptions of vibrations
	3B ₂	264 936 967	a ₁ b ₁ a ₁	IR R, IR IR	
	1A ₁	238 936 982	a ₁ b ₁ a ₁	IR R, IR IR	
	5A ₁	539 679 835	a ₁ b ₁ a ₁	IR R, IR IR	
	7A ^{''}	233 512 1204	a' a' a'	R, IR R, IR R, IR	

TABLE VIII

Submitted for Publication to
Chemical Physics Letters.

**Achieving reliability of calculations for flat potential
surfaces in Density Functional Theory.**

The case of Al_4 and Al_4^+

Ana Martínez⁽¹⁾, Alberto Vela⁽¹⁾ and Dennis R. Salahub
Département de Chimie, Université de Montréal, C.P.6128,
succursale Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3J7, CANADA

ABSTRACT

Harmonic frequencies obtained by finite-differences from nonlocal density functional calculations are presented for the ground-states of Al_4 (neutral and cationic). The effect of varying the step size used in the finite-difference evaluation and the influence of the density convergence threshold are discussed. Potential energy surfaces along the most important normal coordinates are shown. With these results we found that for Al_4^0 , the square and the rhombus structures are two stable isomers almost degenerate with each other, while for Al_4^+ the rhombus is the more stable structure and the square is a transition state. This analysis contributes to a definite structural characterization of Al_4^0 and Al_4^+

(1) On Sabbatical leave from Departamento de Química, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, A.P.55-534, México D.F. 09340, México.

I. INTRODUCTION

Recently, it has become possible to study small aluminum clusters in supersonic beam experiments^{1,2}. The spin multiplicities of the ground electronic states of clusters from 2 to 25 atoms have been obtained using magnetic deflection techniques¹. Reactions with H₂ and O₂, and the study of ionization potentials as a function of cluster size have also been reported². Magnetic properties¹, ionization thresholds and reactivities^{2,3}, and the static polarizabilities⁴ are some of the available experimental data for aluminum clusters. There have also been measurements of collision-induced dissociation^{5,6} of Al_n⁺ and the photoelectron spectra^{7,8} of Al_n⁻.

Many of the experiments mentioned show that the stability and reactivity of Al₄ is particularly complex. For example, measurements of magnetic properties in the gas phase¹ show that small aluminum clusters have magnetic moments that are consistent with the following rule: odd-atom clusters have a doublet ground state and even-atom clusters have either singlet or triplet ground states, depending on the particular cluster. However, for Al₄ the ion signal is too weak to obtain reliable depletion measurements. Hanley *et al*⁶ used collision-induced dissociation techniques to show that the tetramer of aluminum is particularly weakly bonded. Besides, the experimental ionization potentials for the tetramer are quite difficult to obtain. As it can be seen in Table III of Hanley *et al*⁶, the scatter of values for the experimental ionization potentials for Al₄ is the largest among small Al_n clusters.

Many theoretical studies have also been performed in order to establish the most stable isomers and the ground spin state for aluminum clusters. Especially for Al₄, there are many different theoretical results. CI calculations by Pacchioni *et al*⁹⁻¹¹, Bauschlicher *et al*^{12,13} and Meier *et*

*al*¹⁴ yield a rhombus $^3B_{1u}$ state as the lowest energy structure. Upton^{15,16} made generalized-valence-bond-configuration-interaction calculations and found a deformed three-dimensional rhombic geometry, closer to planar than to tetrahedral, with a singlet ground state for Al_4 . Density functional theory (DFT) calculations with simulated annealing have been performed by Jones^{17,18} and he found a planar rhombus with a triplet ground state as the most stable structure. Martínez and Vela¹⁹ reported the undistorted tetrahedral quintuplet as the ground state, while Calaminici and Russo²⁰ obtained the rhombus triplet state as the most stable structure.

Recently²¹, using DFT we found two possible stable structures for Al_4 , the square and the rhombus with a triplet ground state. The energy difference between them is only 0.01 eV. Pacchioni *et al*⁹⁻¹¹ and Meier *et al*¹⁴ also predict rhombic and square structures to lie very close in energy (0.005 eV and 0.04 eV respectively). For Al_4^{+1} we also found two possible stable structures: the square and the rhombus with a quartet ground state. In this case, the energy difference between them is 0.03 eV. Meier *et al*¹⁴ only reported the rhombus as the most stable structure. It is important to note that our energy differences are smaller than the uncertainty of the calculations.

Thus, the theoretical results reported until now have not resolved the controversy concerning the planar or three-dimensional nature of Al_4 . Indeed, when such small energy differences are involved, the very concept of an equilibrium geometry may lose significance, as nuclear motion carries the system over accessible portions of the Potential Energy Surface (PES). Similar issues have been addressed in sodium clusters²².

Nevertheless, we have taken the Al_4 system as a stringent test of current optimization algorithms and practices using our DFT techniques,

and have set the task of determining the computational conditions necessary to locate the minima and characterize the relevant portions of the PES.

In the present work, we report the vibrational analysis of neutral and charged Al_4 , square and rhombic. We choose these two geometries because previously²¹ we found that these structures are the most stable and are very close in energy, almost degenerate. We tested the parameters for the vibrational analysis, in order to be sure that the calculation of the second derivative by finite-differences is reliable. We made the vibrational analysis with different sizes for the step used in the finite-difference evaluation of the Hessian (GSTEP). It is well known²² that for very flat PES, larger values of GSTEP may be needed, while smaller values may be appropriate for steep surfaces. It will be shown that this parameter plays a very important role in providing a reliable numerical calculation of the Hessian. In addition, we made the vibrational analysis with two different density convergence thresholds. The effect of the density convergence thresholds is shown in Sec. III. The shape of the PES along some normal coordinates and the role of the grid used in the calculation is also discussed in that section.

II. COMPUTATIONAL DETAILS

The code deMon^{23,24} which implements the Linear Combination of Gaussian-type orbitals-Density Functional (LCGTO-DF) method, was used to perform all the calculations. The local spin-density approximation (LSDA) of Density Functional Theory (DFT) was included as in Vosko, Wilk and Nusair²⁵ while the non-local spin density (abbreviated here as NL) gradient-type corrections were those of Perdew and Wang for

exchange²⁶ and Perdew for correlation^{27,28}. The non-local potential was included explicitly in the self-consistent field procedure. The orbital basis set was DZVP (6321/521/1*). The basis had been optimized like the basis in Godbout *et al*²⁹. The charge density was fitted analytically, while the exchange-correlation potential was fitted numerically on a FINE grid comprised of 32 radial shells and 26 angular points per shell³⁰. At the end of each SCF procedure, the exchange-correlation contribution to the energy and to the energy gradients was calculated by numerical integration on an augmented set of grid points consisting of the same 32 radial shells with 50, 110 or 194 angular grid points. The radial grid in deMon was inspired by Becke³¹ differing only in the fact that it uses the Gaussian-Legendre quadrature scheme instead of Gauss-Chebyshev. The harmonic frequencies were obtained by diagonalizing the Cartesian force constant matrix. The elements of this matrix are evaluated by numerical differentiation of the analytical gradient³² using different displacements (GSTEP) from the optimized geometry for all 3N coordinates. Several values of GSTEP were used. Two different density convergence thresholds were considered (10^{-4} and 10^{-6}). The SMEAR option is used in all calculations, with a value of 0.085 a.u. In all cases, the orbital occupancies are integer.

The PES were obtained with single-point calculations, changing the distances and the bond angles by hand. All the calculations were performed using the FINE option (32 radial and 26 angular points during the SCF cycles, with a final energy calculation using the extended grid with 32 shells of 50, 100 or 194 angular points) except for some problematic single points for which we used a grid with 32 radial and 194 angular points (that we will call EXTRAFINE).

III. RESULTS AND DISCUSSION

Vibrational analysis

In Table 1 we present the most stable structures for Al_4 (neutral and cationic) that we found in a previous work²¹ along with other theoretical results, for comparison. The bond distance of the D_{2h} structures is smaller than the bond distance of the D_{4h} structures, and the rhombus is the most stable geometry for the neutral and for the cationic cluster. According to Jones^{17,18}, calculations at the local level generate shorter bond distances and larger relative energies. As we can see, the overall agreement among different types of ab-initio calculations is good. However, there is one discrepancy between the results of Meier *et al*¹⁴ and our results. For Meier *et al*¹⁴ the bond angle of the Al_4 rhombus is larger than the bond angle of the Al_4^{+1} rhombus. We have found that the bond angle of the neutral rhombus is smaller than the bond angle of the cationic rhombus. In Table 1 we also can see that the square and the rhombus structures are almost degenerate in neutral and cationic Al_4 clusters.

In Table 2 we present the harmonic frequencies that we obtained with different GSTEP values, using the standard density convergence threshold of 10^{-4} . For rhombic Al_4^0 , we obtained four imaginary frequencies (negative force constants) using a displacement of 0.001 a.u., while all the frequencies are real when the displacement is greater or equal to 0.04 a.u. For the neutral square, the GSTEP changes do not affect the results very much. In all cases we obtained real frequencies. The behavior for rhombic Al_4^{+1} is the same as the neutral D_{2h} , except that the smallest GSTEP that we can use and still obtain real frequencies is 0.03 a.u. For square Al_4^{+1} , an imaginary frequency remains even when the largest GSTEP is used. The overall sensitivity of the results of Table 2,

which is based on "default options", indicates that the numerics are not properly under control. It turns out that the usual SCF convergence criterion is not tight enough. Table 3 shows the sensitivity of the vibrational frequencies to the density convergence threshold, using the standard GSTEP displacement of 0.02 a.u. The imaginary frequencies disappear for the D_{2h} structures when the smaller convergence threshold of 10^{-6} is used. These D_{2h} stationary points are a minima on the PES, since all normal frequencies are real at these geometries. For the cationic square, a negative frequency is present even when the density convergence threshold is 10^{-6} , indicating that this is a transition state. In summary, for neutral Al_4 we obtained two isomers, the square and the rhombus. Both are stable and are almost degenerate. For cationic Al_4 , we found that the rhombus is the stable geometry, while the square is a transition state.

Potential Energy Surfaces

In order to confirm the reliability of the vibrational analysis, we calculated the PES along different modes of vibration. The PES were calculated, point by point, for different bond distances and angles. The results for Al_4^0 are presented on Figure 1. As we can see, there are two minima in the curves, one with a bond angle equal to 70 degrees (rhombus structure) and the other with a bond angle equal to 90 degrees (square structure). The energy difference between them is almost zero. The bond distance changes from 2.6 Å for the rhombus to 2.7 Å for the square, in agreement with the values obtained by the geometry optimization²¹, and that are presented in Table 1. The vibrational analysis carried out for the rhombic structure resulted in an imaginary frequency when the density convergence threshold is 10^{-4} and the GSTEP is 0.02 a.u.

This imaginary frequency changed to become real when the density convergence threshold was equal to 10^{-6} . It corresponds to a normal mode where two aluminum atoms move out of the molecular plane, trying to produce a three dimensional structure. In order to see if the structure is a minimum along this normal mode, we calculated the relative energy for different dihedral bond angles, with the bond distance equal to 2.6 Å and the bond angle equal to 70 degrees. We selected these values from the minimum in Figure 1. In Figure 2 we plot the relative energy against the dihedral bond angle, moving the molecule from a planar structure to a three dimensional one. As can be seen from Figure 2, the potential for out-of-plane motion is extremely flat, which, in hindsight, rationalizes the erroneous imaginary frequency calculated with the density convergence of 10^{-6} as being due to numerical "noise".

For the square structure of Al_4^0 , all frequencies are positive in all the vibrational analyses that we made. The smallest frequency corresponds to a normal mode where the aluminum atoms move from the square to the rhombus. In order to confirm that the structure is a minimum along this normal mode, in Figure 3 we plot the relative energy against the bond angle with a bond distance equal to 2.7 Å. This bond distance was taken from the correspondent minimum in Figure 1. As we can see, the curve has a minimum value when the bond angle is equal to 90 degrees, in agreement with the vibrational analysis.

For Al_4^{+1} the PES for different bond angles and distances is presented in Figure 4. As we can see, there is only one minimum value when the bond distance is 2.76 Å and the bond angle is 75 degrees, in agreement with the results that we obtained before with the geometry optimization²¹. Similarly to the case of Al_4^0 , the vibrational analysis carried out for the Al_4^{+1} rhombic structure resulted in an imaginary

frequency when the density convergence threshold is 10^{-4} and GSTEP is 0.02 a.u. This imaginary frequency corresponds to a normal mode where two aluminum atoms move out of the molecular plane trying to produce a three dimensional structure, and becomes real when the density convergence threshold is equal to 10^{-6} . In order to verify that the structure is a minimum along this normal mode we calculated the relative energy for different values of the dihedral bond angle, with the bond distance equal to 2.76 Å and the bond angle equal to 75 degrees. We selected these values from the minimum in Figure 4. As we can see in Figure 5, the potential for out-of-plane motion is extremely flat. Like in the Al_4^0 rhombus structure, the imaginary frequency may be attributed to numerical noise that disappears when the vibrational analysis is calculated with a density convergence threshold equal to 10^{-6} and a GSTEP equal to 0.02 a.u.

For the Al_4^{+1} square structure, the vibrational analysis resulted in an imaginary frequency, even when the density convergence threshold was 10^{-6} and the GSTEP 0.02 a.u. The negative frequency corresponds to the normal mode for changing the square to the rhombus structure. In Figure 6 we present the relative energy for different values of the bond angle, with a bond distance equal to 2.78 Å. We selected this value from the results of the geometry optimization. As we can see in Figure 4 and in Figure 6, for this normal mode the curves with different bond distances present a maximum in energy when the bond angle is equal to 90. This confirms that the obtained structure is a saddle point and the D_{4h} symmetry tends to break. For Al_4^{+1} the vibrational analysis indicates that the square is a transition state and the negative frequency corresponds to the square-rhombus deformation in complete agreement with the PES results.

Finally, we note that noise may still be detected at level, even with the tight convergence criterion. In Figure 1 one can identify, on a fine scale, three local minima when the bond angle is 75 degrees. In order to verify that these three "features" are numerical artefacts, we calculated five points with an EXTRAFINE grid. The structures corresponding to the stationary points on a flat PES can be very sensitive to the grid used for the fitting and the numerical integration²². The effect of grid quality in full density functional geometry optimizations has also been reported recently by Baker *et al*³³. The grid effect is clearly illustrated in Figure 7. As we can see the "local minima" are numerical errors that we can eliminate with an extended grid. Note that the "noise" involves energy differences of about 10^{-4} hartrees (about tenth of a kcal/mol). Clearly, in cases where local "roughness" of a PES is detected the adequacy of the grid should be examined.

IV SUMMARY AND CONCLUSIONS

The potential energy surfaces of Al_4^0 and Al_4^{+1} present several extrema which put to the test the usual procedures used in density functional geometry optimizations.

In this work we have calculated the harmonic frequencies for the most stable geometries of Al_4^0 and Al_4^{+1} . We examined the effect of varying the step size used in the finite-difference evaluation of the Hessian (GSTEP) and the density convergence threshold in the vibrational analysis calculations. In order to obtain reliable vibrational analysis for such very flat surfaces, it is necessary to use a very small density convergence threshold along with the typical value of the GSTEP (0.02a.u.). Some features of the surface require an EXTRAFINE grid. With these

results we found that for Al_4 , the square and the rhombus are two stable isomers almost degenerate with each other, while for Al_4^{+1} the rhombus is the more stable structure and the square is a transition state. We hope that the experience gained might be helpful to other workers who meet problems in locating and characterizing minima on flat surfaces.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank Patrizia Calaminici, Andreas M. Köster, Mark Casida and Miguel Castro for helpful discussions. We would like to acknowledge DGSCA/UNAM (México) for providing computer time on the CRAY YMP4/432. Support from NSERC (Canada) is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- (1) Cox, D. M.; Trevor, D. J.; R.L. Whetten; Rohlfing, E. A.; Kaldor, A. *J. of Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4651.
- (2) Hanley, L.; Anderson, S. L. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *129*, 429.
- (3) Cox, D. M.; Trevor, D. J.; Whetten, R. L.; Kaldor, A. *J. of Phys. Chem.* **1988**, *92*, 421.
- (4) Heer, W. A. d.; Milani, P.; Chatelain, A. *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *63*, 2834.
- (5) Jarrold, M. F.; Bower, J. E.; Kraus, J. S. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 3876.
- (6) Hanley, L.; Ruatta, S. A.; Anderson, S. L. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 260.
- (7) Gantefor, G.; Gausa, M.; Meiwes-Broer, K. H.; Lutz, H. O. *Z. Phys. D.* **1988**, *9*, 253.
- (8) Taylor, K. J.; Pettiette, C. L.; Carycraft, M. J.; Chesnovsky, O.; Smalley, R. E. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *152*, 347.
- (9) Pacchioni, G.; Plausic, D.; Koutecky, J. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1983**, *87*,
- (10) Pacchioni, G.; Koutecky, J. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 242.
- (11) Koutecky, J.; Pacchioni, G.; Jeung, G. H.; Hass, E. C. *Surf. Sci.* **1985**, *156*, 650.
- (12) Bauschlicher, C. W.; Petterson, L. G. M. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 2226.
- (13) Petterson, L. G. M.; Bauschlicher, C. W.; Halicioglu, T. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 2205.
- (14) Meier, U.; Peyerimhoff, S. D.; Grein, F. *Z. Phys. D.* **1990**, *17*, 209.
- (15) Upton, T. H. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 2168.
- (16) Upton, T. H. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 7054.
- (17) Jones, R. O. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67*, 224.
- (18) Jones, R. O. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 1194.
- (19) Martínez, A.; Vela, A. *Phys. Rev. B.* **1994**, *49*, 17464.
- (20) Calaminici, P.; Russo, N. *Z. Phys. D. (submitted)* **1994**,
- (21) Martínez, A.; Vela, A.; Salahub, D. R.; Calaminici, P.; Russo, N. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 10677.
- (22) Guan, J.; Casida, M. E.; Köster, A. M.; Salahub, D. R. *Phys. Rev. B.* **1995**, *52*, 2184.
- (23) St-Amant, A.; Salahub, D. R. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *169*, 387.

- (24) Salahub, D. R.; Fournier, R.; Mlynarski, P.; Papai, I.; A.St-Amant; Ushio, J. In *"Density Functional Methods in Chemistry"*; J. Labanowski and J. Andzelm, Ed.; Springer-Verlag: Berlín, 1991.
- (25) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- (26) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B.* **1986**, *33*, 8800.
- (27) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B.* **1986**, *33*, 8822.
- (28) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B.* **1986**, *34*, 7406E.
- (29) Godbout, N.; Salahub, D. R.; Andzelm, J.; Wimmer, E. *Can. J. Phys.* **1992**, *70*, 560.
- (30) "DEMON. User's guide, version 1.0 beta," Biosym Technologies, San Diego, 1992.
- (31) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 2547.
- (32) Pulay, P. *Applications of Electronic Structure Theory*; New York, 1977; Vol. 4.
- (33) Baker, J.; Andzelm, J.; Scheiner, A.; Delley, B. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 8894.

FIGURE CAPTIONS

Figure 1. Cuts through the Potential Energy Surface of Al_4^0 . The Potential Energy Surface was calculated point by point, with different bond distances and bond angles. All the structures are planar. The calculations use the FINE grid and the non-local functional of Perdew and Wang for exchange²⁶ and Perdew for correlation^{27,28}.

Figure 2. Relative energy (a.u. and cm^{-1}) for different dihedral angles of rhombic Al_4^0 . The bond distance is fixed at 2.6 Å and the bond angle is fixed at 70 degrees. Only the dihedral bond angle varies. The calculations use the FINE grid and the non-local functional of Perdew and Wang for exchange²⁶ and Perdew for correlation^{27,28}.

Figure 3. Relative energy (a.u. and cm^{-1}) for different bond angles of Al_4^0 . The bond distance is fixed at 2.7 Å. The structures are planar. The calculations use the FINE grid and the non-local functional of Perdew and Wang for exchange²⁶ and Perdew for correlation^{27,28}.

Figure 4. Cuts through the Potential Energy Surface of Al_4^{+1} . The Potential Energy Surface was calculated point by point, with different bond distances and bond angles. All the structures are planar. The calculations use the FINE grid and the non-local functional by Perdew and Wang for exchange²⁶ and Perdew for correlation^{27,28}.

Figure 5. Relative energy (a.u. and cm^{-1}) for different dihedral bond angles of rhombic Al_4^{+1} . The bond distance is fixed at 2.76 Å and the bond angle is fixed at 75 degrees. Only the dihedral bond angle varies. The calculations use the FINE grid and the non-local functional of Perdew and Wang for exchange²⁶ and Perdew for correlation^{27,28}.

Figure 6. Relative energy (a.u. and cm^{-1}) for different bond angles of Al_4^{+1} . The bond distance is fixed at 2.78 Å. The structures are planar. The calculations use the FINE grid and the non-local functional of Perdew and Wang for exchange²⁶ and Perdew for correlation^{27,28}.

Figure 7. Total energy (in a.u.) for different bond distances of Al_4^0 . The bond angle is equal to 75 degrees. The calculations are performed at the non-local level, with Perdew and Wang exchange²⁶ and Perdew correlation^{27,28}. Two different grids, FINE and EXTRAFINE, are used.

Al_4^0 (triplet)

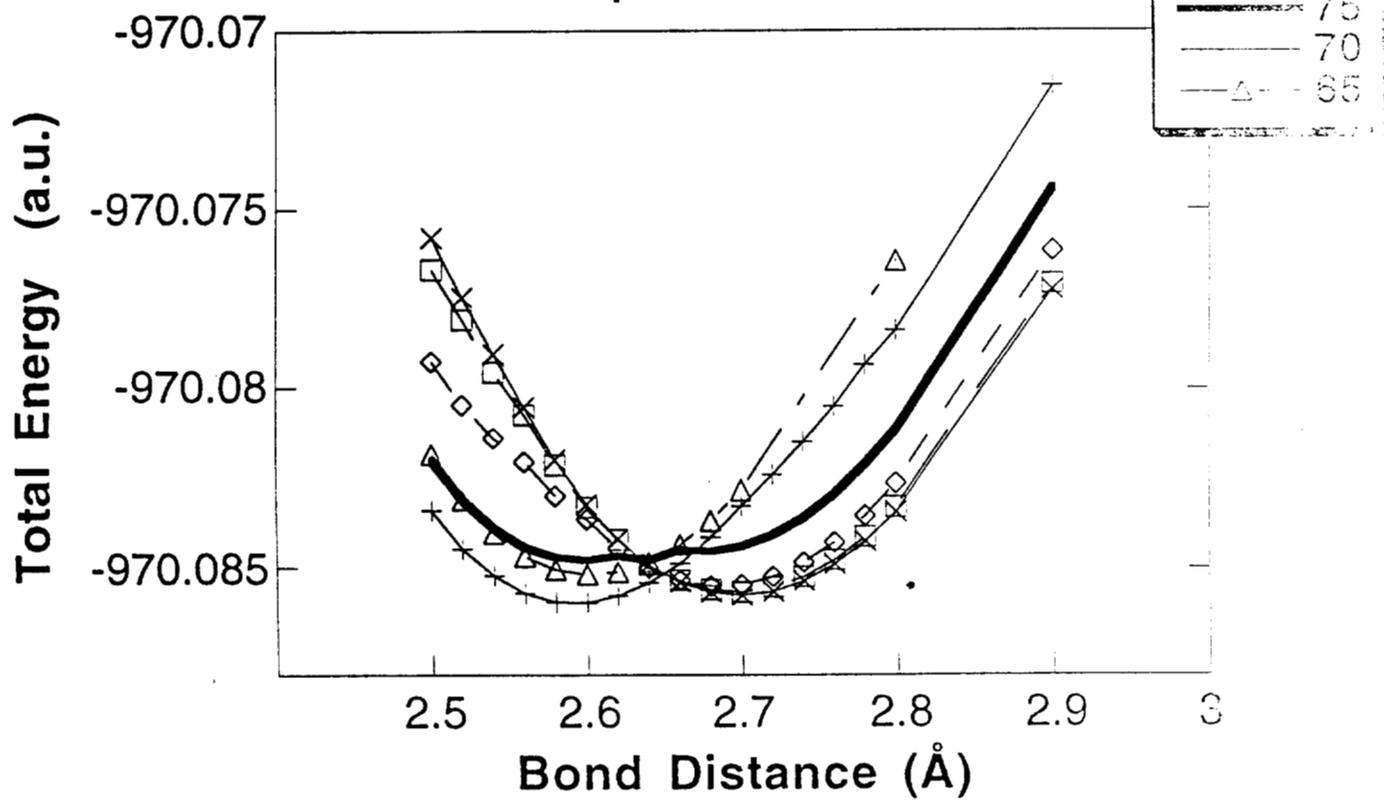
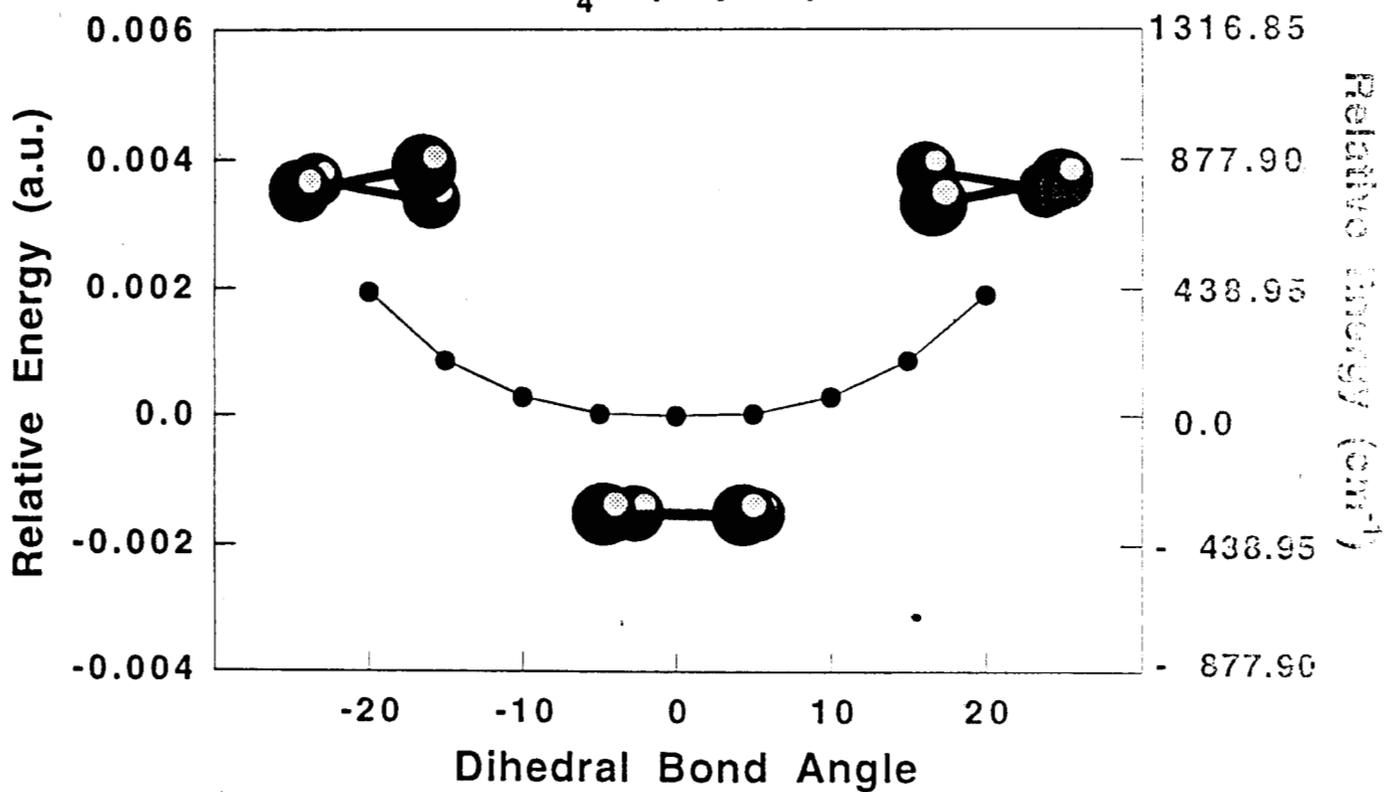


Figure 1

Al_4^0 (triplet)



Al₄⁰ (triplet)

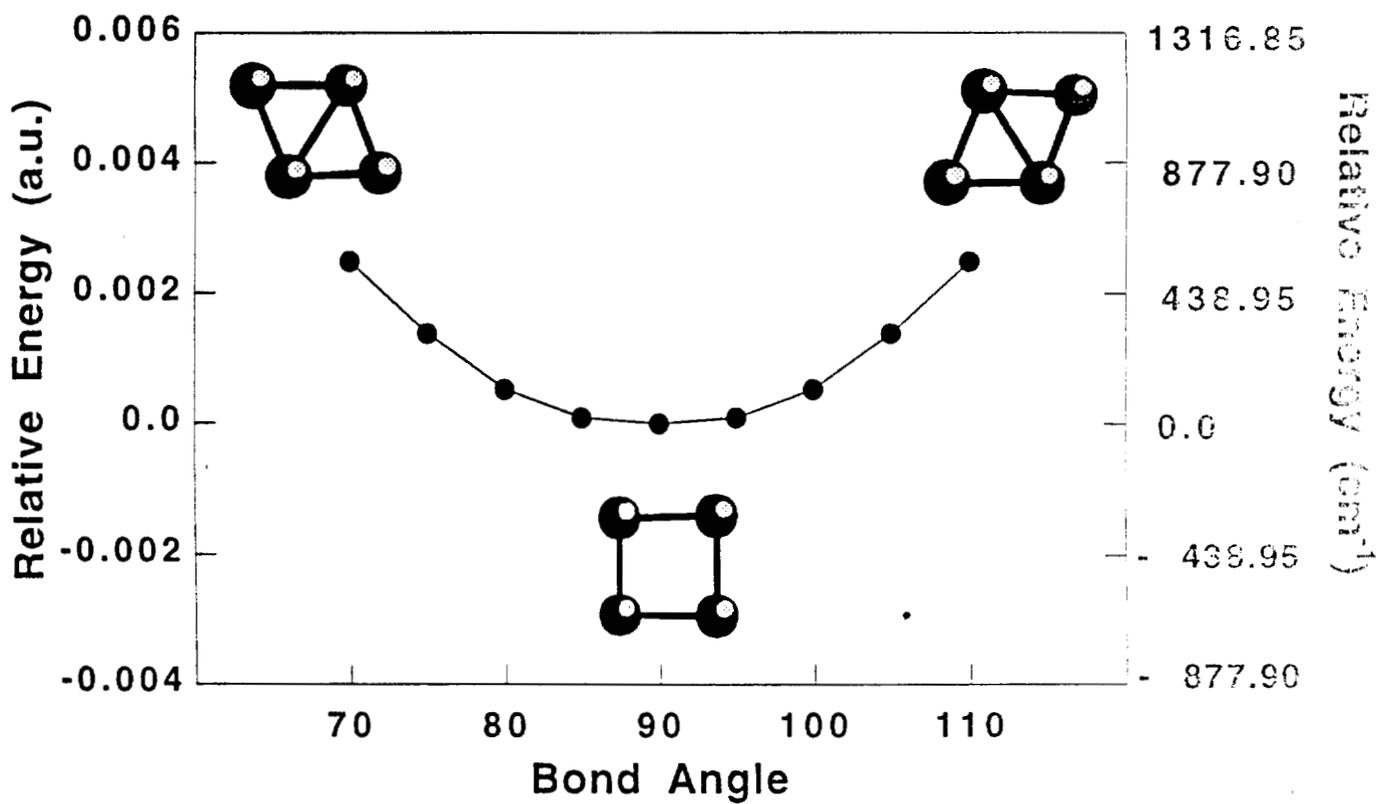


Figure 2

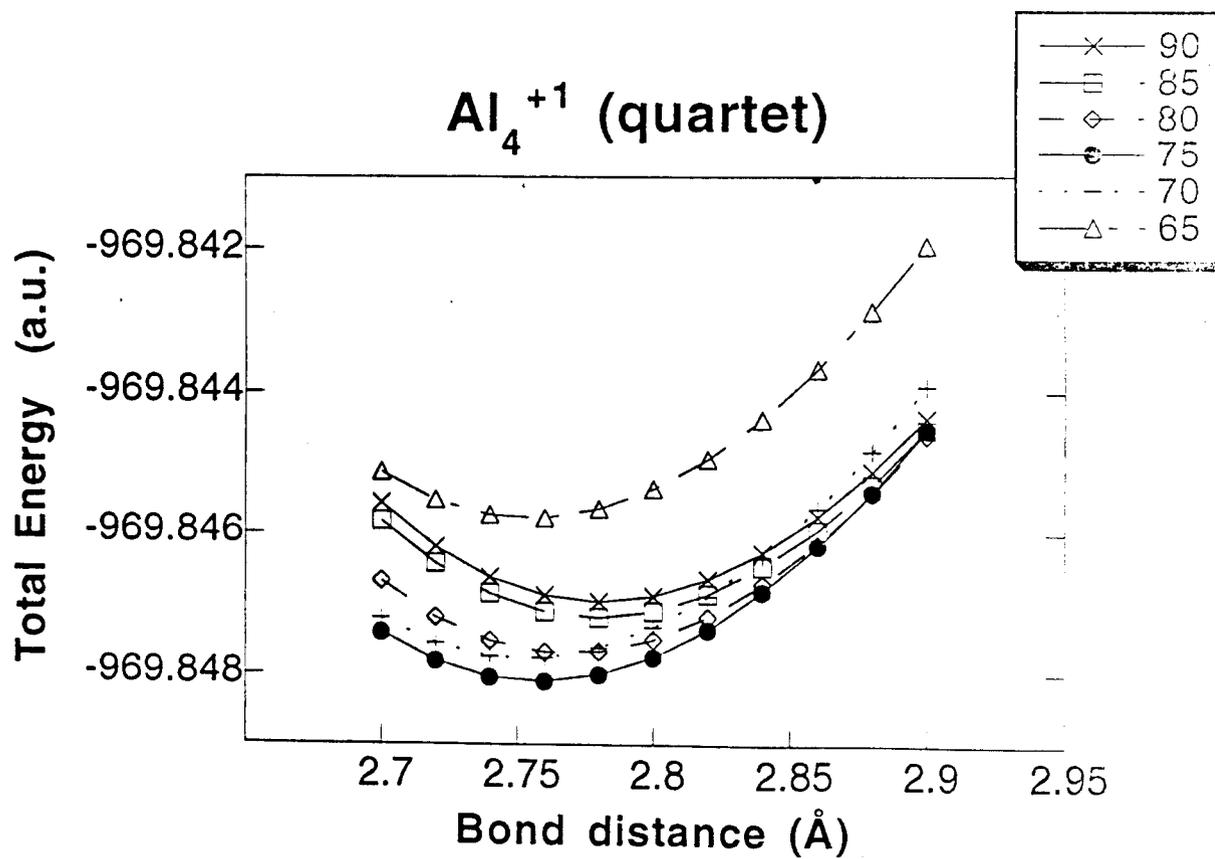
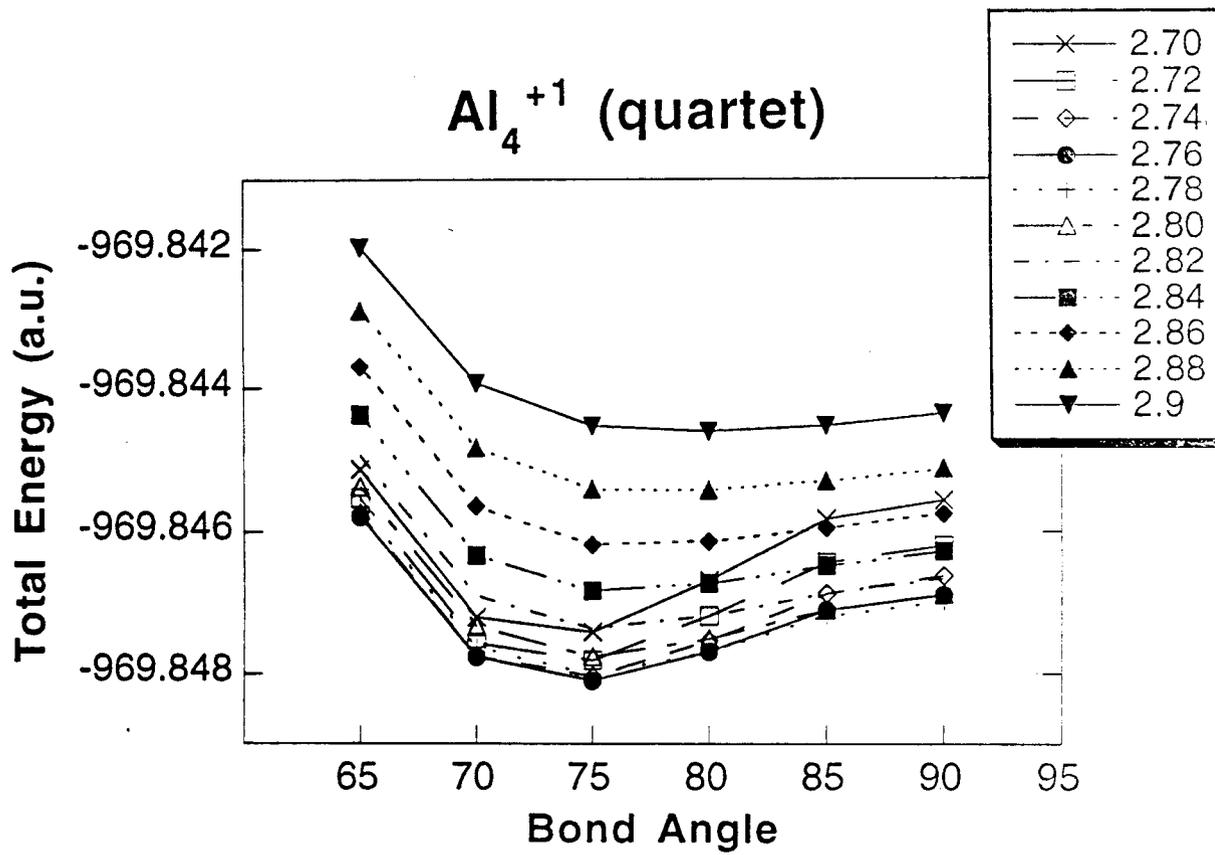


Figure 1

Al_4^{+1} (quartet)

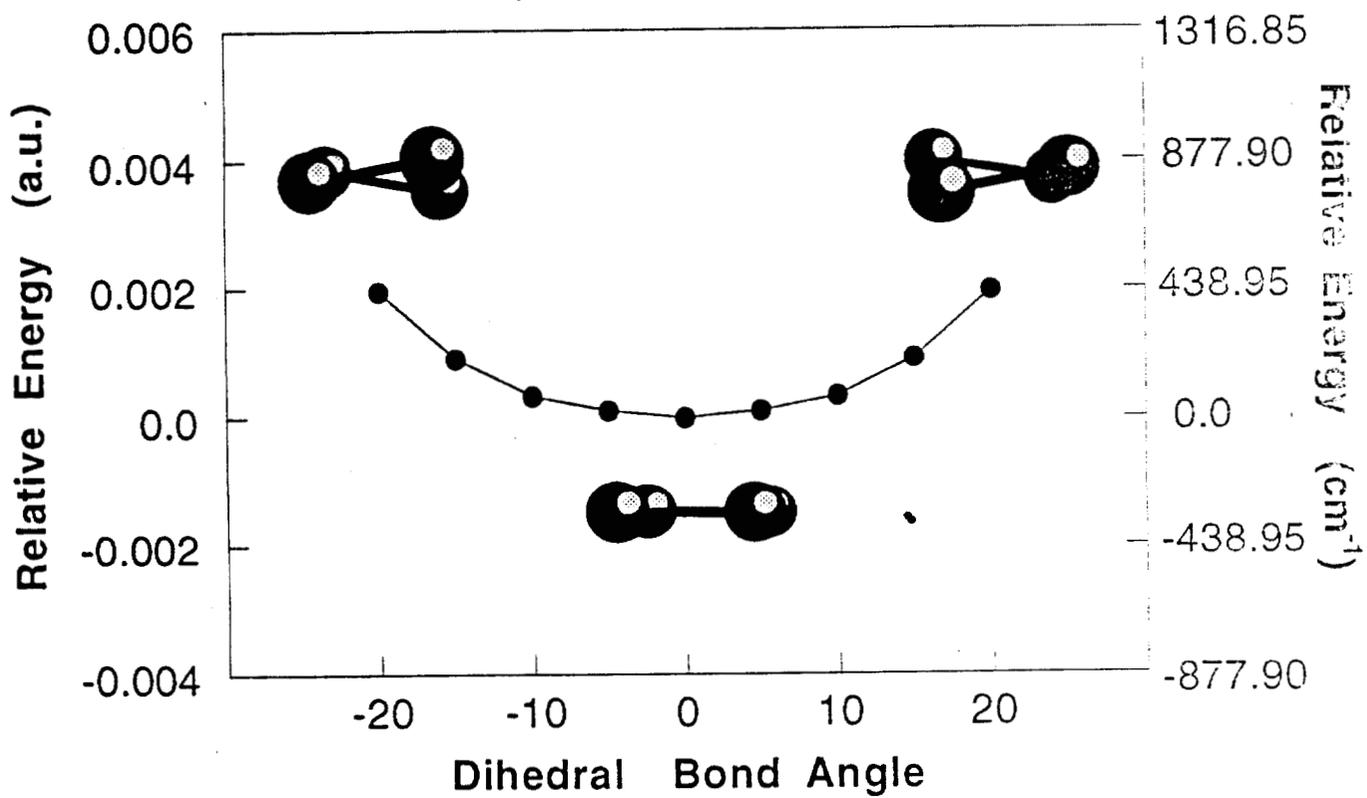
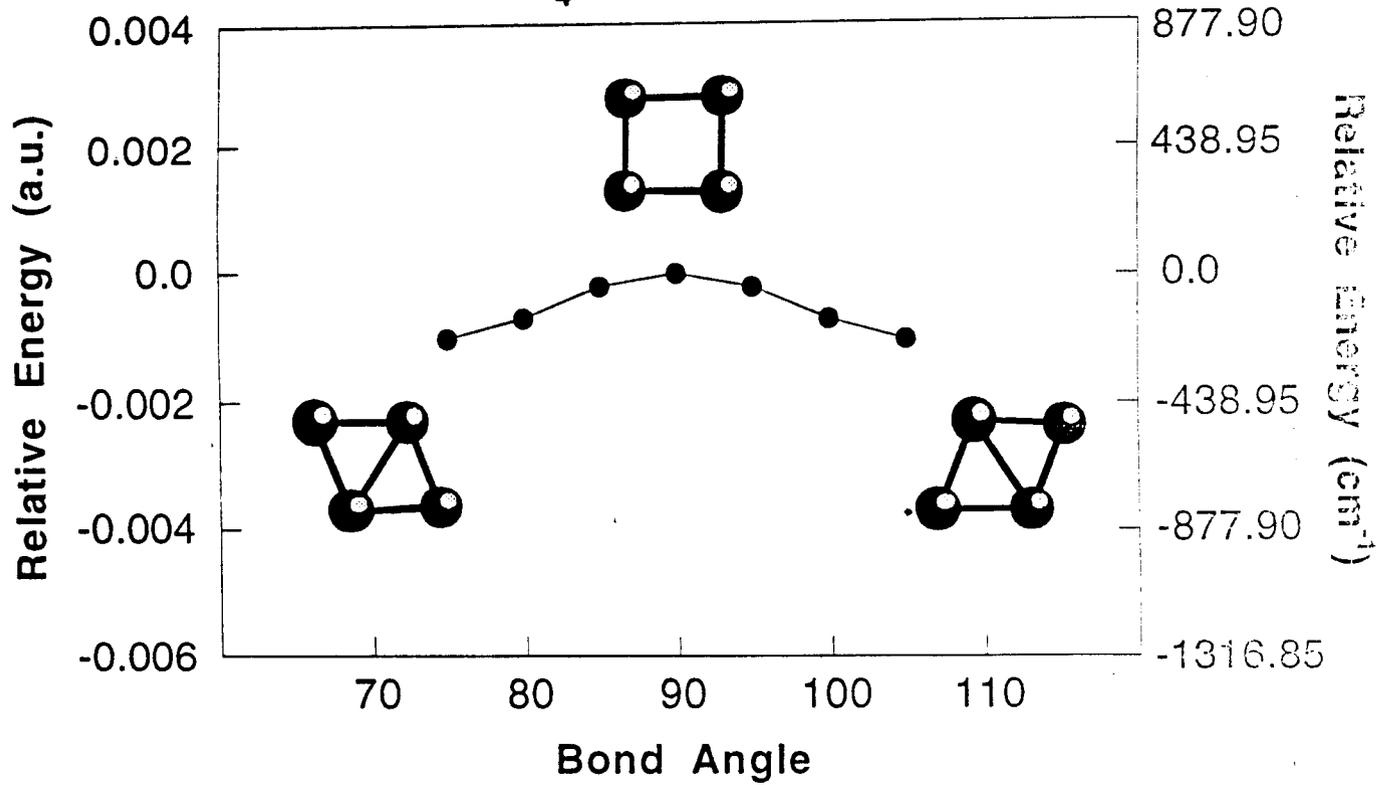


Figure 5

Al_4^{+1} (quartet)



Al_4^0 (triplet)

Bond angle = 75

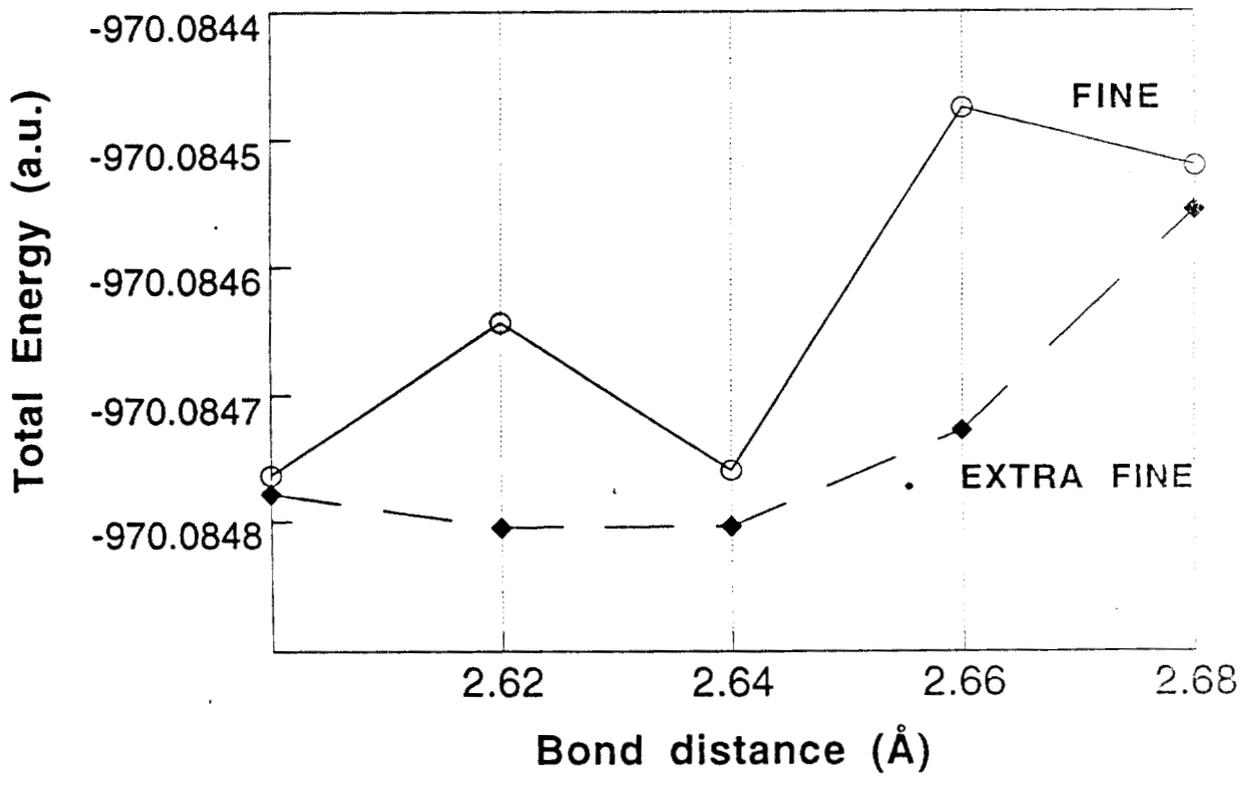


Table 1. Symmetries, multiplicities ($2S+1$), bond angles (α), bond distances (r_0 in Å) and relative energy (ΔE in eV) for the lowest energy states of Al_4 (neutral and cationic). For comparison, other theoretical results are given.

System	Symmetry	$2S+1$	α	r_0	ΔE
Al_4^0	D_{2h}	triplet	69.31	2.56	0.00
	D_{4h}	triplet	90.0	2.69	0.01
Al_4^{+1}	D_{2h}	quartet	74.50	2.71	0.00
	D_{4h}	quartet	90.0	2.78	0.03

Meier *et al* ¹⁴ CI

Al_4^0	D_{2h}	triplet	74.0	2.63	0.00
	D_{4h}	triplet	90.0	2.70	0.04
Al_4^{+1}	D_{2h}	quartet	70.0	2.72	0.00

Jones ^{17,18} LSD

Al_4^0	D_{2h}	triplet	56.5	2.47	0.00
	D_{4h}	triplet	90.0	2.56	0.39

Table 2. Vibrational frequencies (in cm^{-1}) obtained with different GSTEP values (in a.u.) for Al_4^0 and Al_4^{+1} (rhombic and square).

GSTEP		0.001	0.01	0.02	0.03	0.04	0.10
Al_4^0	D_{2h}						
	b _{2u}	526i	293i	139i	117i	57	76
	a _g	185i	119i	107	130	143	162
	b _{1u}	150i	87i	136	146	149	179
	b _{3u}	103i	109	288	293	294	291
	a _g	280	272	300	300	300	302
	b _{2g}	318	297	359	362	360	337
	D_{4h}						
	b _{1g}	75	70	69	68	69	64
	b _{2u}	77	76	75	73	75	75
	b _{2g}	194	194	197	200	199	191
	e _u	204	208	215	228	236	244
	e _u	219	219	232	260	264	259
	a _{1g}	263	264	266	271	272	269
Al_4^{+1}	D_{2h}						
	b _{2u}	535i	352i	118i	67	72	69
	a _g	152i	103i	80	84	89	100
	b _{1u}	111i	74i	115	125	129	153
	b _{3u}	178	145	240	238	237	231
	a _g	211	219	248	247	248	243
	b _{2g}	248	249	286	278	280	250
	D_{4h}						
	b _{1g}	57i	66i	39i	28i	24i	42i
	b _{2u}	41i	25i	20i	20i	20i	36
	e _u	52	43	76	126	150	178
	e _u	72	135	130	159	167	187
	a _{1g}	233	232	230	234	234	231
	b _{2g}	246	243	240	241	241	244

Table 3. Vibrational frequencies (cm-1) obtained with a GSTEP equal to 0.02 a.u. and with two different density convergence threshold (ρ) for Al_4^0 and Al_4^{+1} (rhombic and square).

		$\rho = 10^{-4}$	$\rho = 10^{-6}$
Al_4^0	D_{2h}		
	b _{2u}	139i	59
	a _g	107	160
	b _{1u}	136	205
	b _{3u}	288	282
	a _g	300	284
	b _{2g}	359	302
	D_{4h}		
	b _{1g}	69	38
	b _{2u}	75	68
	b _{2g}	197	159
	e _u	215	242
	e _u	232	251
	a _{1g}	266	265
	Al_4^{+1}		.
D_{2h}			
b _{2u}		118i	55
a _g		80	85
b _{1u}		115	161
b _{3u}		240	203
a _g		248	227
b _{2g}		286	247
D_{4h}			
b _{1g}		39i	57i
b _{2u}		20i	41
e _u		76	178
e _u		130	180
a _{1g}		230	225
b _{2g}		240	241