

Tesis Doctoral

Determinación de estructuras de clusters de silicio puros y mixtos, determinación e interpretación de sus propiedades

Oña, Ofelia Beatriz

2009

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Oña, Ofelia Beatriz. (2009). Determinación de estructuras de clusters de silicio puros y mixtos, determinación e interpretación de sus propiedades. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Cita tipo Chicago:

Oña, Ofelia Beatriz. "Determinación de estructuras de clusters de silicio puros y mixtos, determinación e interpretación de sus propiedades". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2009.

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

**Determinación de estructuras de clusters de silicio
puros y mixtos, determinación e interpretación de
sus propiedades**

Trabajo de Tesis para optar por el título de Doctor
de la Universidad de Buenos Aires en el área Ciencias Físicas
por *Ofelia Beatriz Oña*

Director de Tesis: Dra. Marta Beatriz Ferraro

Lugar de Trabajo: Dpto. de Física, Facultad de Ciencias exactas y
Naturales.

Buenos Aires, 2009

Resumen

Este trabajo está basado en el uso de Algoritmo Genético (AG) para la búsqueda global de estructuras de clusters atómicos. La minimización local de la energía es realizada mediante el método de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) que combinado con AG conforman una nueva estrategia en la determinación de estructuras de clusters atómicos. Se implementan nuevos operadores de recombinación y mutación restringidos a la definición de *Clusters*. Se estudian clusters de silicio hidrogenados cuyos resultados no solo muestran excelente acuerdo con geometrías reportadas previamente sino que también se obtienen nuevas conformaciones que incluso resultan más estables que las previas. Se analiza exitosamente la efectividad del método de cálculo de energía mediante sistemas complejos con metales de transición cuyas geometrías se hallan con esta técnica híbrida, AG-DFT, destacándose el hallazgo de estructuras tipo caja con metal de transición endohédrico. Se presentan las propiedades electrónicas de estos sistemas.

La búsqueda con optimización global y sin restricciones en el espacio de configuraciones es redituable para clusters pequeños y medianos pero deja de serlo en clusters grandes. Mediante AG y el uso de un método semi-empírico como función objeto se realiza la búsqueda global de estructuras de clusters medianos de silicio oxígeno y se analizan los canales de su fragmentación con sus correspondientes energías de fragmentación, frecuencias vibracionales e invariancia geométrica de determinados motivos presentes en estos sistemas. Se detectan dos fragmentos como posibles bloques constructores de clusters de silicio oxígeno permitiendo en un futuro el armado de los mismos y en especial los de gran tamaño por adición de motivos.

Palabras Claves: Clusters, Algoritmo Genético, Reactividad

Abstract

This work is based on the use of Genetic Algorithm (GA) for the global search of structures of atomic clusters. The local minimization of the energy is done through the method of the Density Functional Theory (DFT), which combined with GA, is a new strategy in the determination of atomic clusters. There are new operators of recombination and mutation implemented, and restricted to the definition of *Clusters*. The results for hydrogen-silicon clusters not only show an excellent agreement with the geometries reported previously, but also new conformations that even result more stable than the previous ones. The effectiveness of the method of evaluation of energy is successfully analyzed, through complex systems of transition metals whose geometries are found with this hybrid technique, GA-DFT, highlighting the discovery of cage-like structures with endohedric transition metal. The electronic properties of these systems are presented.

The search for global optimization without restrictions in the space of configurations is profitable for small and medium-sized clusters, but not for big clusters. Throughout GA and the use of a semi-empiric method as an object function the global search of medium sized silicon oxygen clusters is performed and it is analyzed the channels of fragmentation with their corresponding energies of fragmentation, vibration frequencies and geometrical invariability of certain motives present in these systems. Two fragments are detected as possible building blocks of silicon-oxygen clusters, allowing the building of the same clusters and particularly larger silicon-oxygen clusters by adding motives in a future.

Dedicado a mis padres

Agradecimientos

Quiero agradecer a la Universidad de Buenos Aires, al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), al Dpto. de Física de la Facultad de Exactas, a la Universidad de Utah y al CHPC (The Center for High Performance Computing).

Quiero agradecer a la Dra. Marta B. Ferraro por brindarme su apoyo tanto académico como personal siendo este último fundamental para la realización y culminación de esta Tesis.

Al Dr. Víctor E. Bazterra por guiarme en el desarrollo de la misma, por estar presente en cada momento de dificultad y principalmente por su amistad.

A la Dra. Cristina Caputo por sus consejos, charlas y discusiones constructivas en diversos aspectos de esta tesis.

Al Dr. Julio C. Facelli por sus invitaciones y cordial recepción al centro de cómputos CHPC.

A los Drs. William Tiznado, Patricio Fuentealba por sus aportes en el análisis de clusters y al Lic. Jorge Soto-Delgado por sus aportes en reacciones químicas.

Al Dr. Diego R. Alcoba por sus constantes charlas sobre diversos temas que ayudaron a definir ciertos aspectos de esta tesis.

Agradezco a Jorge por su esfuerzo en la edición de este trabajo.

Agradezco muy especialmente a mis padres, hermanos y cuñada que supieron contenerme en los momentos difíciles y por su apoyo incondicional. A mis sobrinitos: Nahuel y Maia por hacerme reír.

ÍNDICE GENERAL

I Introducción

1.1	Importancia de la determinación de estructuras de clusters.....	7
1.2	Producción.....	8
1.3	Aplicaciones.....	9
1.4	Problemas en la determinación de estructuras.....	10
1.5	Optimización global.....	12
1.6	Objetivos.....	13

II Teoría y Métodos para el Cálculo y Optimización de Energía

2 Métodos de Cálculo

2.1	Formalismo.....	17
2.2	Hartree-Fock.....	18
2.3	Métodos semi-empíricos.....	20
2.4	Teoría del Funcional de la Densidad.....	21
2.5	Ondas Planas.....	25
2.6	Pseudos-potenciales.....	27
2.7	Dinámica molecular de Carr-Parrinello.....	28

3 Optimización Global

3.1	Optimización Global: Características generales.....	30
3.2	Puntos estacionarios.....	32
3.2.1	Modos Normales.....	33
3.2.2	Clasificación de puntos estacionarios.....	35
3.3	Métodos de Optimización Global.....	36

III Implementación

4 Algoritmo Genético Modificado

4.1	Características generales de los Algoritmos Genéticos.....	39
4.2	Algoritmo Genético Modificado.....	41
4.2.1	Clusters: Definición.....	42
4.2.2	Conexión entre átomos.....	43
4.2.3	Conexión entre un grupo de n átomos y un átomo.....	44
4.2.4	Conexión entre grupos de n y m átomos.....	45
4.2.5	Generación de la población inicial.....	46
4.2.6	Función Evaluación.....	46
4.2.7	Función Aptitud.....	46
4.2.8	Selección.....	47
4.2.9	Operadores.....	49
4.2.9.1	Operadores genéticos implementados.....	50
4.2.9.2	Operadores Físicos Restringidos (CP).....	50

5 Validación de los Operadores Físicos Restringidos

5.1	Introducción.....	53
5.2	Metodología.....	53
5.3	Resultados.....	54
5.4	Conclusiones.....	58

6 Rendimiento de los Operadores Físicos Restringidos

7 Clasificación de los isómeros

7.1	Filtrado de estructuras.....	66
7.2	Comparación de estructuras.....	66

IV Resultados y Discusiones

8 MGAC usando Teoría del Funcional de la Densidad

8.1.1	Introducción.....	71
8.1.2	Implementación del MGAC/CPMD.....	72

8.1.3	Análisis del CPMD.....	73
8.1.4	Elección de parámetros en CPMD.....	74
8.1.5	CPMD: proceso de validación.....	76
8.1.6	Conclusiones.....	79
8.2	Optimización Global de estructuras Si_nH , $n=4-10$, usando MGAC/CPMD	
8.2.1	Introducción.....	81
8.2.2	Metodología.....	82
8.2.3	Resultados.....	83
8.2.4	Conclusiones.....	90
8.3	Transición de la absorción exo a endo del átomo de Cu en clusters de CuSi_n ($n=6, 8$ y 10)	
8.3.1	Introducción.....	91
8.3.2	Metodología.....	93
8.3.3	Resultados.....	96
8.3.4	Conclusiones.....	106
9	Predicción teórica de estructuras y propiedades electrónicas de clusters atómicos Si_6O_m ($m=1-11$)	
9.1	Introducción.....	107
9.2	Metodología.....	109
9.3	Resultados.....	110
9.4	Conclusiones.....	134
10	Análisis de la Función Fukui en clusters Si_nH ($n=4,7,8,10$)	
10.1	Función Fukui.....	136
10.2	Objetivo.....	140
10.3	Metodología.....	140
10.4	Resultados.....	140
10.5	Conclusiones.....	142
11	Conclusiones Generales	
11.1	Conclusiones.....	143
11.2	Mejoras previstas.....	145

Parte I

Introducción

Capítulo 1

Introducción

1.1 Importancia de la determinación de estructuras de clusters

El campo de *nanociencia* se extiende a través de la física y la química, desde la ciencia básica a una variedad de aplicaciones tecnológicas (*nanotecnología*). El propósito de *nanociencia* y *nanotecnología* es entender, controlar y manipular objetos de unos pocos nanómetros (1-100 nm). Estos nano-objetos se convierten en los intermediarios entre átomos, moléculas y material sólido (*bulk matter*) y presentan propiedades que suelen ser cualitativamente diferentes de las de sus constituyentes (átomos o moléculas) así como también del material sólido. En particular, tienen propiedades tamaño-dependientes y por lo tanto sus propiedades físicas y químicas (estructura electrónica, geometría, energía de enlace, etc) pueden ser controladas variando su composición, geometría y tamaño.^{1,2}

Entre los *nano-objetos*, se encuentran los *nanoclusters* que son agregados de átomos o moléculas y contienen entre 10 y 10^6 de esas partículas. A diferencia de las moléculas, no tienen un tamaño fijo o composición, como ocurre por ejemplo con la molécula de H₂O que contiene un oxígeno y dos átomos de hidrógeno ubicados a un cierto ángulo definido el uno del otro. Por el contrario, los clusters presentan una variedad de morfologías. Además, el número promedio de primeros vecinos de un átomo en un cluster, número de coordinación, usualmente no se corresponde con el de su valencia química.³

Los clusters pueden ser neutros o cargados, homogéneos o heterogéneos, es decir compuestos de una solo especie atómica o de más de un elemento. Existen diferentes tipos de fuerzas que permiten mantener al

cluster unido: atracción fuerte entre iones cargados opuestamente (como en clusters de NaCl), atracción de Van der Waals (como ocurre en clusters de He y Ar), uniones químicas covalentes (como en clusters de Si) o uniones metálicas (como en clusters de Na y Cu).

Clusters formados con más de 1000 partículas (cuyo diámetro es del orden de 10 nm y más), tienen un comportamiento que varía suavemente con el incremento del tamaño; el cual tiende al límite del material sólido. Los clusters presentan estructuras no cristalinas siendo icosaedro y decaedro las más conocidas.

Como fue mencionado anteriormente, las propiedades físicas y químicas del cluster son sensibles a la geometría del mismo; lo que hace importante conocer la estructura de menor energía, no sólo para entender al cluster en sí sino también, diseñar dispositivos y materiales basados en ellos.

1.2 Producción

Fuentes que emiten un haz de clusters fueron desarrolladas en 1973 para la producción de clusters de gas noble, y 20 años después para la producción de clusters metálicos. El método más reciente permite fuentes compatibles a un alto vacío, que producen clusters heterogéneos y que incorporan eficientes técnicas de selección de masa. Lo importante de una fuente es el lugar donde se produce el vapor súper-saturado del material que forma al cluster. El primer paso en la producción del cluster es calentar el material para obtener vapor caliente. Esto puede ser hecho de diferentes formas, por ejemplo calentando una porción del material sólido en un crisol o calentando el objeto con un láser pulsado o un haz de iones. Para obtener súper-saturación, el vapor caliente debe ser enfriado: a) por medio de una expansión supersónica, que causa un enfriamiento adiabático y los clusters son producidos a temperaturas cercanas al límite de evaporación, o bien b) que el vapor caliente se mezcle con el flujo de gas inerte frío, que actúa como un termostato colisional. La producción del cluster procede principalmente por la adición de átomos aislados. Cuando el crecimiento cesa, el cluster puede ser

recalentado o enfriado mediante el contacto con un gas a diferente temperatura. Una vez que los clusters son producidos tienen que ser detectados mientras ellos se encuentran aún en el haz. Si bien la detección de clusters neutros es difícil, pueden ser ionizados para una eficiente detección del selector de masa y finalmente depositados y observados mediante técnicas de microscopía.¹

1.3 Aplicaciones

Existe una gran variedad de aplicaciones tecnológicas de clusters atómicos. Por ejemplo, clusters de metal son de interés debido a sus potenciales aplicaciones en catálisis y *nanoelectrónica*^{4,5} o clusters pequeños de óxido de silicio importantes en el crecimiento de materiales de *nanoescala*, como el amorfo de sílice que es uno de los principales materiales en la fibra óptica.⁶

Sistemas como microcristales y amorfos de silicio ($\mu\text{c:Si}$ y $\alpha\text{-Si}$), caracterizados por su uso en el diseño de celdas solares, son difíciles de manejar a nivel computacional por lo que el estudio de defectos como la difusión del hidrógeno en esos sistemas se realiza sobre clusters de silicio hidrogenado.^{7,8}

Uno de los propósitos en el estudio de clusters es identificar motivos (fragmentos que mantienen su estructura en diferentes compuestos) que puedan servir como bloques constructores para extenderlos más allá de la unidad o bien al material sólido. En un experimento seminal, Knight y *colaboradores*⁹ encontraron varios picos intensos en el espectro de masa de clusters de metal alcalino. Al número de átomos correspondientes a estos picos se lo llamó *número mágico* y fue atribuido a la gran estabilidad del cluster asociado al pico intenso, en comparación con sus vecinos. Para explicar estos *números mágicos* se adoptó el modelo de capas *Jellium* de la teoría de estructura nuclear. En este modelo se reemplaza la distribución de carga de los iones por una carga positiva uniforme en un volumen finito (esférico o deforme) y los electrones se mueven bajo la interacción con un potencial externo. Este

potencial puede ser tanto un pozo esférico infinito como un potencial armónico. Si se resuelve la ecuación de Schrödinger de un electrón moviéndose bajo la influencia del potencial de un pozo esférico infinito se obtienen los siguientes números mágicos: 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58, etc. Por otra parte el potencial armónico da: 2, 8, 20, 40, 70, etc. El experimento de Knight *y colaboradores* está de acuerdo con ambos potenciales ya que los picos se presentan en 8, 20, y 40. El modelo de Jellium ignora las posiciones de los núcleos atómicos (o carozo iónico dado que los electrones se suponen deslocalizados). Para poder aplicar este modelo, los electrones de valencia tienen que estar fuertemente deslocalizados, condición conocida en los metales que son buenos conductores, los alcalinos (Li, Na, K, Rb, y Cs) y metales nobles (Cu, Ag y Au).^{1-2,10,11}

El modelo de Jellium se usa en el diseño y síntesis de *clusters mágicos* principalmente compuestos por elementos metálicos. Experimentos sobre complejos endoédricos que involucran átomos de metal y clusters de Si_n muestran que WSi_{12} es también un *clusters mágico*¹². En este caso, el origen de esta estabilidad es consistente con la regla de suma *18-electrones* (regla del octeto) comúnmente usada en la síntesis de estabilidad de complejos químicos. El mismo provee un nuevo criterio para la búsqueda sistemática de números mágicos en clusters metal-orgánicos.¹³ *Clusters mágicos* que interactúen débilmente resultan idóneos como bloques constructores.

1.4 Problemas en la determinación de estructuras

La relajación geométrica juega un rol importante en la determinación de clusters atómicos. En mecánica clásica es la energía potencial la que determina la estructura, dinámica y termodinámica de muchos sistemas. Las configuraciones estables ocurren en el mínimo del potencial y definen su estructura, las fuerzas sobre las partículas (menos el gradiente del potencial) y la configuración integral, que determina la termodinámica, es también una función del potencial. Análogamente en mecánica cuántica, dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, la superficie de energía potencial es la solución de la ecuación de Schrödinger con posiciones fijas de los núcleos.

Cuando se habla de estar interesado en conocer la estructura y propiedades físicas de un sistema químico significa querer conocer las propiedades del mínimo global sobre la superficie de energía potencial, o propiedades a cero grados Kelvin. Sin embargo, la dinámica de un sistema a temperatura no nula se escapa del mínimo global y depende de amplias regiones de la superficie de energía. La topología y topografía de estas regiones extendidas determinan el preciso comportamiento de estos sistemas.

Para un sistema de N átomos el potencial de energía es una función $3N$ dimensional. Se llama superficie de energía potencial a una función definida en el espacio de $3N+1$ dimensiones donde la dimensión extra corresponde a la altura de la superficie. El problema principal del potencial de energía definido en el espacio multidimensional es el número de puntos estacionarios que crece rápidamente con el tamaño del sistema. Para un sistema compuesto de N_A átomos de tipo A, N_B átomos de tipo B, etc, el Hamiltoniano es invariante para todas las permutaciones equivalentes de los núcleos y la inversión de todas las coordenadas a través del origen del espacio fijo. El número de isómeros de una dada configuración podría ser luego tan grande como $2 \times N_A! \times N_B! \times \dots$ pero esto se reduce si el sistema pertenece a algún grupo puntual de simetría además de la identidad.

Para una configuración nuclear con un grupo puntual de orden h , habrá h operaciones de permutación e inversión que conduzcan a configuraciones sin cambio. El número de isómeros distintos será en este caso $2 \times N_A! \times N_B! \times \dots / h$.

Hasta el momento, se han considerado rotaciones y reflexiones que actúan sobre el marco de núcleos pensados como objetos rígidos. De esta forma se deducen los grupos puntuales. Sin embargo, cuando la simetría de estados vibracionales y electrónicos son considerados, es conveniente definir operaciones de grupos puntuales que actúen sobre los desplazamientos vibracionales y coordenadas electrónicas relativas a una molécula fija a un sistema.

No hay reglas estrictas para el crecimiento de puntos estacionarios correspondientes a diferentes estructuras con un tamaño de sistema determinado. La evolución es dependiente del sistema, pero observaciones

empíricas sugieren un incremento exponencial en el número de mínimos distintos. Multiplicando por el factor permutacional se sugiere que el número de mínimos para un sistema homonuclear va como $2 N! \exp(a N^b)$, con $a > 0$ y b del orden de la unidad.¹⁴

1.5 Optimización global

Como fue mencionado en la sección anterior, encontrar el mínimo global de una superficie de energía, que se espera sea la estructura más probable en experimentos a baja temperaturas, no es un problema trivial. La principal dificultad surge con el número de mínimos sobre la superficie de energía, que crece exponencialmente con el tamaño del sistema. Como consecuencia, localizar el mínimo global en determinados sistemas requiere sofisticados rutinas de búsqueda.¹⁴

Generalmente en problemas de optimización, las características de un sistema están representadas por una función multi-variable llamada *función objeto*, por ejemplo la energía de un agregado poli-atómico con coordenadas atómicas como variables.¹⁵ Las condiciones óptimas se obtienen cuando la *función objeto* alcanza un extremo global, es decir un mínimo de energía en el ejemplo. Sin embargo, para sistemas caracterizados con un gran número de parámetros, encontrar extremos y en particular un extremo global se convierte en un problema complejo. Esto se debe a que un extremo global de una función real dependiendo de muchas variables es en realidad una propiedad local del sistema por lo que requerirá una búsqueda exhaustiva.¹⁶ La optimización global pertenece a una clase NP-completo (*nondeterministic polynomial time complete*). Es decir la complejidad en tiempo de cómputo de un algoritmo que resuelva este problema no es polinomial. El término NP-completo es usado para problemas de decisiones, mientras que para la optimización corriente son llamados NP-hard.¹⁷

Métodos heurísticos han sido desarrollados con requerimientos de tiempos computacionales proporcionales a pequeñas potencias de N (*siendo N tamaño del problema*). Hay dos estrategias básicas para la heurística: "divide y

conquistarás” y mejoramiento iterativo. En el primero se divide al problema en subsistemas de tamaño manejable y se resuelve cada uno de ellos por separado. Las soluciones de los sub-problemas son luego unidas. Para que este método pueda producir muy buenas soluciones, los sub-problemas deben ser naturalmente disjuntos, y la división hecha la adecuada, de modo que los errores cometidos por empalme no contrarresten los beneficios obtenidos en la aplicación de métodos más potentes para los sub-problemas.

En el mejoramiento iterativo se comienza con el sistema en una configuración conocida. Se aplica una operación estándar de reestructuración a todas las partes del sistema a la vez, hasta que el descubrimiento de una configuración mejore la *función objeto*. Reorganizada la configuración ésta se convierte en la nueva configuración del sistema, y el proceso continúa hasta que no haya mejoras que se puedan encontrar. El mejoramiento iterativo consiste en una búsqueda en el espacio coordinado de paso descendente que conduzca a un reordenamiento "*mejor*". Dado que esta búsqueda generalmente se queda atascada en un mínimo local, pero no óptimo a nivel global, se suele llevar a cabo el proceso varias veces, partiendo de diferentes configuraciones que se generan al azar, y se guarda el mejor resultado.¹⁷

1.6 Objetivos

Los objetivos de esta tesis son, en principio, el uso de Algoritmo Genéticos (AG) en la búsqueda global de estructuras de clusters atómicos; y luego el análisis de sus propiedades electrónicas. Para esto se implementa una interfase entre MGAC y CPMD (un programa que realiza en forma muy eficiente Teoría del Funcional de la Densidad utilizando ondas planas y pseudo-potenciales). Como consecuencia se define una nueva forma de describir a un cluster, de generar una población inicial y la inserción de nuevos operadores. El estudio de propiedades electrónicas privilegia la búsqueda de patrones, motivos que en un futuro sirvan como bloques constructores de sistemas más grandes.

El trabajo que se presenta en esta tesis se organiza como sigue: después de la presente introducción se realiza un desarrollo de los métodos para el

cálculo de energía en clusters y una breve descripción sobre optimización global para finalmente explicar la implementación propia de esta tesis.

En una tercera sección se muestran los resultados en:

- i) Si_nH , sistemas ampliamente estudiados cuyas geometrías han sido debidamente reportadas y sirven para validar el método MGAC/CPMD.
- ii) Si_nCu , los metales de transición no son bien descritos por semiempíricos ni por métodos no correlacionados. Los sistemas Si_nCu garantizan la buena elección de CPMD como *función objeto* para este tipo sistemas. El estudio de sus propiedades electrónicas permite elucidar características que ayuden al entendimiento de formación de estos sistemas.
- iii) Si_nO_m . El costo computacional que se observa en sistemas medianos hace prioritaria la búsqueda de patrones en los mismos para luego usarlos como bloques constructores en sistemas más grandes. Con este fin se eligen los sistemas Si_nO_m , se predicen sus geometrías con MGAC/MSINDO y se estudian sus propiedades electrónicas.
- iv) Mediante el análisis de la función Fukui, que da una medida de cuán sensible es el potencial químico del sistema ante un cambio local inducido en el potencial externo $v(\mathbf{r})$, se establece la inserción del átomo de hidrógeno en clusters de silicio Si_n . Se espera que este descriptor local de los sitios reactivos facilite, en un futuro, el ensamble de clusters de mayor tamaño.

Parte II

Teoría y Métodos para el Cálculo y Optimización de Energía

Capítulo 2

Métodos de Cálculo

Los sistemas tratados en esta tesis corresponden a estados estacionarios cuyos efectos relativistas son despreciables.

En este Capítulo se detallan los métodos usados para el cálculo de energía de los sistemas estudiados.

2.1 Formalismo

Resolver la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos es un problema que aún no se puede resolver en forma exacta. Si el sistema que se quiere tratar está constituido por núcleos y electrones se emplea como primera aproximación la de Born-Oppenheimer, que separa las funciones de onda nuclear y electrónica. Cualitativamente se puede decir que como los núcleos son mucho más pesados que los electrones, estos últimos se mueven más lentamente que los electrones. En consecuencia la energía cinética de los núcleos puede ser despreciada y la repulsión *núcleo-núcleo* puede ser tomada como una constante en el operador Hamiltoniano del sistema en cuestión. El Hamiltoniano (en unidades atómicas) que describe a los electrones moviéndose en el campo de los núcleos es entonces,

$$H_e = \sum_i^N -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.1)$$

donde N es la cantidad de electrones y M la cantidad de núcleos del sistema, descritos por los vectores posiciones \mathbf{r}_i y \mathbf{R}_A , respectivamente.

Las soluciones a la ecuación de Schrödinger para los electrones son la función de onda electrónica, $\Psi_{elec} = \Psi_{elec}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}_A\})$ y la energía electrónica, $E_{elec}(\{\mathbf{R}_A\})$ que dependen paramétricamente de las coordenadas de los núcleos.

Si se resuelve el problema electrónico es posible resolver el problema de los núcleos bajo las mismas consideraciones anteriores. Es decir, como los electrones se mueven mucho más rápido que los núcleos, es posible reemplazar las coordenadas electrónicas mediante sus valores medios, tomando el valor de expectación respecto de la función de onda electrónica. La energía total $E_t(\{\mathbf{R}_A\})$ proveerá de un potencial para el movimiento de los núcleos y los mismos se moverán sobre la superficie de energía potencial que se obtiene al resolver el problema electrónico.

$$E_t(\{\mathbf{R}_A\}) = E_{elec} + \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (2.2)$$

Si se observa la ecuación (2.1) el primer término es la energía cinética de los electrones, el segundo la atracción coulombiana núcleo-electrón y el último la repulsión coulombiana entre los electrones. Es este último término, que depende de las coordenadas relativas de los electrones el que introduce la mayor dificultad para hallar soluciones aproximadas para la ecuación de Schrödinger.

2.2 Hartree-Fock

Una forma de tratar el problema electrónico es la propuesta por la aproximación de Hartree-Fock (HF), que a su vez constituye el primer paso para las demás aproximaciones.

La misma se basa en aproximar al estado fundamental electrónico a través de un único determinante de Slater, $|\psi_o\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle$ (los elementos que describen al determinante pertenecen a una base completa y ortonormal de vectores llamados *orbitales de espín* $\{\chi_i\}$).

La idea es buscar la mejor base de orbitales de espín $\{\chi_i\}$ tal que la energía calculada, $E_o = \langle \psi_o | H_e | \psi_o \rangle$, sea mínima y los elementos de la base $\{\chi_i\}$ sean ortonormales. HF utiliza el método variacional para aproximar la función de onda $|\psi_o\rangle$ al verdadero estado fundamental.

Llevando a cabo la variación, se obtiene una serie de ecuaciones,

$$F\chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad i = 1 \dots N \quad (2.3)$$

donde \mathcal{F} es el *operador de Fock* que se define como, $F = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}\sum_b^N [J_b(\mathbf{r}) - K_b(\mathbf{r})]$. $J_b(\mathbf{r})$ y $K_b(\mathbf{r})$ se conocen como operadores de *Coulomb* e *Intercambio*, respectivamente.

Las ecuaciones (2.3) son las llamadas *ecuaciones de Hartree-Fock (HF)* y son similares al problema de una partícula en un potencial efectivo $V_{HF}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}\sum_b^N [J_b(\mathbf{r}) - K_b(\mathbf{r})]$. Ahora, el problema de encontrar el estado fundamental para N -electrones es equivalente a calcular los primeros N autovalores para un sistema de una partícula con potencial efectivo $V_{HF}(\mathbf{r})$. Sus autovectores permitirán definir la función de onda electrónica de HF. Las aproximaciones más comunes son: RHF (*restricted Hartree-Fock*) y ROHF (*restricted open shell Hartree-Fock*), mientras que el cálculo sin restricciones se conoce como UHF (*unrestricted Hartree-Fock*). En cualquiera de estos casos, los orbitales de espín se expresan como $\chi(\mathbf{r}, \omega) = \varphi(\mathbf{r})\sigma(\omega)$, siendo $\varphi(\mathbf{r})$ un orbital espacial y $\omega(\sigma)$ la función de espín, $\alpha(\omega)$ ó $\beta(\omega)$.

Si se integran las ecuaciones de Hartree-Fock en espín, se obtienen las ecuaciones espaciales de Hartree-Fock,

$$\mathcal{F}(\mathbf{r})\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.4)$$

Para resolver estas ecuaciones se introduce una base de funciones conocidas $\{\phi_\mu(\mathbf{r}); \mu = 1 - k\}$ y se expande la base de orbitales espaciales en dicha

base: $\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_\mu^k c_{\mu i} \phi_\mu(\mathbf{r})$. Si se reemplaza esta última expresión se obtiene,

$$FC = SC\varepsilon \quad (2.5)$$

donde F , S , C y ε corresponden a las matrices llamadas de *Fock*, *solapamiento*, *de los coeficientes* y *energía* respectivamente.

El carácter no lineal de estas ecuaciones se pone de manifiesto si se considera que F , depende de los coeficientes C de manera que la ecuación (2.5) debe resolverse iterativamente.

Para la construcción de la matriz de Fock es necesario calcular integrales mono- y bi-electrónicas, definidas como,

$$\langle \phi_\mu, \phi_\nu \rangle = \int d\mathbf{r} \phi_\mu^*(\mathbf{r}) h(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

$$\langle \phi_\mu \phi_\eta, \phi_\nu \phi_\lambda \rangle = \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \phi_\eta^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_\nu(\mathbf{r}) \phi_\lambda(\mathbf{r}') \quad (2.7)$$

Para una base de tamaño k , esto implica calcular un número de $O(k^2)$ y $O(k^4)$ de cada una de estas integrales.

2.3 Métodos semi-empíricos

El costo de realizar un cálculo de HF escala como $O(k^4)$ debido al número de integrales bi-electrónicas necesarias para construir la matriz de Fock. Los métodos semi-empíricos reducen el costo computacional eliminando el cálculo de algunas de ellas. Los mismos sólo consideran a los electrones de valencia, e introducen funciones para modelar las interacciones entre los núcleos y los electrones cercanos a ellos. Además usan una base mínima (el mínimo número de funciones necesarias para acomodar los electrones del átomo neutro) para describir a los electrones de valencia. La mayoría de los métodos semi-empíricos usan funciones del tipo s y p , aunque en estos últimos años se han extendido a metales de transición y han incluido orbitales del tipo d .

Los métodos semi-empíricos se basan principalmente en despreciar todos los productos de funciones base, que dependen de las mismas coordenadas electrónicas pero que están localizadas en diferentes átomos. Denotando un orbital atómico centrado en A como μ_A esta aproximación nos dice: $\mu_A(i) \cdot \mu_B(i) = 0$. Esto tiene como consecuencia,

1. La matriz de solapamiento (*overlap*) S se reduce a la matriz unidad.
2. Las integrales mono-electrónicas que depende de tres centros distintos (dos de las funciones de la base y otro relacionado con el operador) son iguales a cero.

3. Todas las integrales bi-electrónicas que dependan de tres o cuatros centros son iguales a cero.

Para compensar estas aproximaciones, las integrales restantes son consideradas parámetros del método, y sus valores son asignados utilizando información proveniente de experimentos o simulaciones de alguna clase. Los diferentes métodos semi-empíricos se caracterizan por cuántas integrales son despreciadas y la forma de ajustar los parámetros libres.

En particular el semi-empírico empleado en esta tesis, MSINDO^{18,19,20}, incluye parámetros para los siguientes elementos: H, Li-F, Na-Cl, Sc-Zn, Ga-Br. Está parametrizado principalmente sobre las propiedades del estado fundamental tales como calor de formación, datos estructurales, energías de ionización y momentos dipolares. Las propiedades del estado fundamental son calculadas a nivel auto-consistente (SCF).

En este tipo de métodos el despreciar las integrales electrónicas de tres y de cuatro centros reduce el cálculo de la matriz de Fock del orden $O(k^4)$ a $O(k^2)$. Sin embargo, el tiempo necesario para diagonalizar la matriz de F va como $O(k^3)$ por lo que los métodos semi-empíricos tienen una complejidad formal de $O(k^3)$ en el límite de grandes moléculas. La eficiencia de realizar los cálculos no garantiza que los resultados sean confiables.

2.4 Teoría del Funcional de la Densidad

Esta teoría reemplaza la función de onda electrónica de N electrones, $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ por la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 ds d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N$$

La teoría del Funcional de la Densidad se basa en dos teoremas fundamentales de Hohenberg y Kohn²¹. El primero legitima el uso de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$. El mismo establece que: *El potencial externo $v(\mathbf{r})$ es determinado, a menos de una constante aditiva, por la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$.*

Usando la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ se puede describir la energía obtenida desde la ecuación de Schrödinger como,

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle \quad (2.8)$$

Esta ecuación junto con el principio variacional para la función de onda, permitió a Hohenberg y Kohn demostrar mediante el absurdo que existe una relación uno a uno entre la densidad $\rho(\mathbf{r})$ y el potencial externo $v(\mathbf{r})$.

De esta forma $\rho(\mathbf{r})$ determina N y $v(\mathbf{r})$ y todas las propiedades del estado fundamental. En la expresión (2.8) puede escribirse E_v en lugar de E y hacer explícita la dependencia sobre v ,

$$\begin{aligned} E_v[\rho] &= T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \\ &= \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho] \end{aligned} \quad (2.9)$$

donde $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$

El segundo teorema provee el principio variacional para la energía (sólo se consideran estados fundamentales no degenerados). Este dice así: *para una densidad prueba $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ tal que $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ y $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$,*

$$E_o \leq E_v[\tilde{\rho}] \quad (2.10)$$

donde $E_v[\tilde{\rho}]$ es la energía funcional de la ecuación (2.9).

Se observa que $F_{HK}[\rho]$ en la ecuación (2.9) está definida independientemente del potencial externo $v(\mathbf{r})$; esto significa que $F_{HK}[\rho]$ es un *funcional universal* de $\rho(\mathbf{r})$.

La función de onda dependiente de $3N$ coordenadas espaciales y N variables de espín ha sido reemplazada por la densidad electrónica, que es una función de sólo tres variables. La densidad electrónica del estado fundamental determina únicamente las propiedades del estado fundamental y en particular su energía.

Existen algunos aspectos sutiles de esta relación. Los teoremas de Hohenberg-Kohn se aplican a (i) una densidad electrónica del estado fundamental para algún potencial externo o (ii) un promedio ponderado de densidades electrónicas del estado fundamental correspondiente a aquel potencial. Tales densidades son llamadas (i) estados puros v -representable o (ii) ensamble v -representable. Esto estaría bien si todas las densidades fuesen ensambles v -representable. El problema está en que existen densidades que no

cumplen con esta condición. Es importante entonces definir formalmente el espacio de funciones densidad donde $E_v[\rho]$ esté bien definida. Esto puede ser expresado por la condición de imponer funciones v -representable y N -representable.²²

Kohn y Sham (KS)²¹ propusieron una aproximación indirecta de la energía cinética $T[\rho(\mathbf{r})]$ basado en un procedimiento de cálculo auto-consistente que emplea orbitales definidos en el espacio de una partícula. Para esto introdujeron un sistema de referencia auxiliar, ficticio, de partículas no interactuantes cuyo Hamiltoniano es,

$$H_s = \sum_i^N h_s(\mathbf{r}_i) \quad (2.11)$$

$$h_s = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \quad (2.12)$$

donde el potencial externo de referencia es aquel tal que la densidad del sistema no interactuante es igual a la densidad exacta para el sistema real. Aplicando el teorema de HK al Hamiltoniano que describe este sistema debe existir el funcional,

$$E_{v_s}[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + \int v_s(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.13)$$

definido para aquellas densidades pertenecientes a un nuevo conjunto, S_N , tal que

$$S_N = \{\rho(\mathbf{r}); \rho(\mathbf{r}) \text{ proviene de un estado fundamental } H_s\} \quad (2.14)$$

Según el segundo teorema de HK la minimización de dicho funcional dará la densidad $\rho_{0,s}$ y la energía $E_{0,s}$ del estado fundamental correspondiente a H_s , es decir

$$E_{0,s}[\rho_{0,s}(\mathbf{r})] = T_s[\rho_{0,s}(\mathbf{r})] + \int v_s(\mathbf{r})\rho_{0,s}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.15)$$

La proposición de KS consiste en suponer que para cada sistema interactuante real existe un potencial definido en el espacio de una partícula $v_{0,s}(\mathbf{r})$, tal que la densidad $\rho_0(\mathbf{r})$ del estado fundamental del sistema interactuante (correspondiente al potencial $v_0(\mathbf{r})$) coincide con la densidad del estado fundamental $\rho_{0,s}$ del sistema auxiliar invocado y representado por el

Hamiltoniano H_s . Esto permite dividir al funcional de energía cinética en dos contribuciones,

$$T[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + T_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.16)$$

siendo la primera de ellas la correspondiente al sistema no interactuante y englobándose en $T_c[\rho(\mathbf{r})]$ el resto de las posibles contribuciones. El funcional universal puede expresarse entonces como,

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + U[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.17)$$

$U[\rho(\mathbf{r})]$, es la parte clásica de la interacción $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$, se expresa como

$$U[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \text{ El último de los términos contiene todos los}$$

efectos que no son tenidos en cuenta: efectos de intercambio, los efectos de correlación y la porción de energía cinética $T_c[\rho(\mathbf{r})]$ necesaria para obtener la energía verdadera del sistema.

Aplicando el principio variacional, permitido por el teorema de HK, el problema multi-electrónico se puede reducir a la resolución del sistema de N ecuaciones definidas en el espacio de una partícula del tipo,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}\right]\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad (2.18)$$

Y fijan,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.19)$$

con

$$v_{eff} \equiv v_{0,s}(\mathbf{r}) = v_0(\mathbf{r}) + u([\rho_0]; \mathbf{r}) + v_{xc}[\rho_0] \quad (2.20)$$

y

$$u([\rho_0]; \mathbf{r}) = \left. \frac{\delta U[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho=\rho_0} = \int \frac{\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.21)$$

$$v_{xc}[\rho_0] = \left. \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho=\rho_0} \quad (2.22)$$

v_{eff} depende de la densidad $\rho(\mathbf{r})$ por lo que deberá ser resuelto en forma auto-consistente.

Las ecuaciones de KS tienen la misma forma que las ecuaciones de Hartree-Fock (HF). Los esfuerzos computacionales para resolver KS no son mucho más que el que lleva resolver HF. La gran diferencia es que KS introduce los efectos de correlación e intercambio, $E_{xc}[\rho]$. El problema es que en general $E_{xc}[\rho]$ no se conoce explícitamente, aunque sí existen muy buenas aproximaciones a esta funcional.

2.5 Ondas Planas

Si bien se ha simplificado el problema de muchos cuerpos a una serie de ecuaciones definidas en el espacio de una partícula, la complejidad del método DFT sigue siendo de orden $O(k^4)$, debido al cálculo de las integrales bi-electrónicas. Para que el problema pueda ser tratable, el método de ondas planas asume que el sistema (*átomo, molécula o cluster*) de interés puede ser representado por una caja de átomos que se repite periódicamente.

Es importante que la celda sea lo suficientemente grande (*supercelda*) para evitar que los sistemas (*átomo, molécula o cluster*) de las celdas vecinas interactúen entre sí. La energía debida a la interacción de Coulomb para un sistema periódico cargado diverge y debe ser removida. La técnica de *supercelda* permite desacoplar las imágenes periódicas en la solución de la ecuación de Poisson. La simetría traslacional de este arreglo atómico debe ser explotada para reducir el costo computacional al resolver las ecuaciones de Kohn-Sham.

Las ondas planas forman una base ortonormal con la periodicidad de la red,

$$f_{\mathbf{G}}^{PW}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \quad (2.23)$$

con el vector \mathbf{G} en el espacio recíproco. Una función periódica puede ser expresada en esta base,

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} \psi(\mathbf{G}) \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \quad (2.24)$$

donde $\psi(\mathbf{r})$ y $\psi(\mathbf{G})$ están relacionadas mediante la transformada de Fourier en el espacio de tres dimensiones.

Si los vectores de la red directa \mathbf{T} conectan puntos equivalentes en diferentes celdas, el potencial de Kohn-Sham de un sistema periódico exhibe la misma periodicidad que la red directa,

$$V^{KS}(\mathbf{r}) = V^{KS}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) \quad (2.25)$$

Y los orbitales de Kohn-Sham pueden ser escritos en funciones de Bloch,

$$\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] u_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \quad (2.26)$$

donde \mathbf{k} es un vector perteneciente a la primera zona de Brillouin. Las funciones $u_i(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ tiene la periodicidad de la red directa,

$$u_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = u_i(\mathbf{r} + \mathbf{T}, \mathbf{k}) \quad (2.27)$$

El índice i corre sobre todos los estados y los estados tienen ocupación $n_i(\mathbf{k})$ asociados con ellos. Las funciones periódicas $u_i(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ son expandidas ahora en la base de ondas planas,

$$u_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_i(\mathbf{G}, \mathbf{k}) \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \quad (2.28)$$

donde los orbitales de Kohn-Sham se expresan como,

$$\varphi_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_i(\mathbf{G}, \mathbf{k}) \exp[i(\mathbf{G} + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}] \quad (2.29)$$

donde $c_i(\mathbf{G}, \mathbf{k})$ son números complejos. Con esta expansión la densidad puede expresarse en una base de ondas planas,

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\Omega} \sum_i \int d\mathbf{k} f_i(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} c_i^*(\mathbf{G}', \mathbf{k}) \exp[i(\mathbf{G} + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}] \\ &= \sum_{\mathbf{G}} n(\mathbf{G}) \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \end{aligned} \quad (2.30)$$

Mientras que para una base de orbitales atómicos el número de funciones necesarias para describir la densidad crece en forma cuadrática con el tamaño del sistema, en el caso de ondas planas hay solamente una dependencia lineal.

En un cálculo verdadero la suma infinita, sobre los vectores \mathbf{G} y la celda, es truncada. Además, la integral sobre la primera zona de Brillouin se aproxima a una suma finita sobre \mathbf{k} -puntos,

$$\int d\mathbf{k} \rightarrow \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} \quad (2.31)$$

Donde w_k son los pesos de integración de los puntos. Se asume que la integración sobre la zona de Brillouin puede hacerse eficientemente mediante un solo punto a $k = 0$.

El truncamiento de la base de ondas planas se basa en el hecho de que el potencial de Kohn-Sham, $V^{KS}(\mathbf{G})$, converge rápidamente con el incremento del módulo de \mathbf{G} . En consecuencia solamente los vectores \mathbf{G} con una energía cinética menor que un dado corte máximo (*cutoff*), $\frac{1}{2}|\mathbf{G}|^2 \leq E_{cut}$ son incluidos en la base. Con esta elección de la base, la precisión de los cálculos dentro de la aproximación DFT es controlada solamente por el parámetro de corte, E_{cut} .

El número de ondas planas para un dado *cutoff* dependerá de la celda unidad. Una buena estimación para el tamaño de la base es,

$$N_{PW} = \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad (2.32)$$

donde Ω es el volumen de la celda unidad.

2.6 Pseudos-potenciales

Existen dificultades con el uso de ondas planas. Una de ellas es que se necesita un gran número de ellas para describir las regiones mas localizadas en los átomos. Esto es importante para electrones cercanos al núcleo ya que están altamente localizados. Otra dificultad es que las funciones de onda de los electrones de valencia son multi-nodales presentando oscilaciones en las regiones cercanas a los núcleos.

En la práctica todos estos inconvenientes se solucionan con el uso de pseudo-potenciales. Los mismos se basan en eliminar a los electrones que no sean de valencia y reemplazarlos por un potencial efectivo que los represente. Este potencial se elige de forma que el Hamiltoniano del átomo aislado tenga los mismos auto-valores que los auto-valores de los electrones de valencia en el caso del cálculo electrónico completo. Además, las auto-funciones resultantes no oscilan y varían suavemente hasta que coinciden con la distribución de las funciones asociadas al cálculo electrónico completo. Por lo tanto, todo uso práctico de DFT con funciones de ondas planas implica el uso de pseudo-

potenciales. Esto introduce nuevos parámetros que son utilizados para representar a estos pseudo-potenciales. Los mismos deben ser ajustados para cada método (y para cada elección de funcional) para reproducir la estructura de valencia de cada átomo presente en la simulación.

2.7 Dinámica molecular de Carr-Parrinello

El movimiento de los núcleos es modelado usando las leyes de la mecánica clásica. La extensión de dinámica molecular clásica para incluir primeros principios, está centrada sobre la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).

La energía del estado fundamental de un sistema de electrones que interactúan con núcleos clásicos en posiciones fijas $\{\mathbf{R}_I\}$ puede ser obtenida,

$$\min_{\Psi_0} \langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle = \min_{\{\varphi_i\}} E^{KS}[\{\varphi_i\}] \quad (2.33)$$

buscando el mínimo de la energía de Kohn-Sham,

$$E^{KS}[\{\varphi_i\}] = \int v_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_s[\{\varphi_i\}] + V_{class}[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_{ions}(\mathbf{R}^N) \quad (2.34)$$

que es un funcional explícito de la base de orbitales φ_i de Kohn-Sham que satisfacen,

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \quad \rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2$$

Es posible simplificar la evolución del sistema observando que las partículas interactuantes pueden ser clasificadas entre livianas (electrones) y pesadas (núcleos). Debido a que los núcleos están formados por protones, que tienen la misma carga que los electrones, la relación masa-carga de los núcleos es muy diferente a la de los electrones. Esto trae como consecuencia, que tanto las partículas livianas como las pesadas interactúen con la misma intensidad por unidad de masa, por lo que las partículas livianas se mueven más rápido que las pesadas. Es decir, que el tiempo característico de la dinámica de los electrones es más corto que el de los núcleos.

El problema cuántico/clásico se proyecta sobre un problema puramente clásico de dos componentes, con dos energías de escala separadas a expensas de perder la dependencia explícita con el tiempo del subsistema cuántico dinámico. Esto se logra extendiendo las energías de los orbitales de Kohn-Sham ε_i sobre el espacio \mathbf{R}^N , además de su dependencia con la base $\{\phi_i\}$. En mecánica clásica las fuerzas sobre los núcleos se obtienen de la derivada del Lagrangiano respecto de las posiciones de los núcleos. Lo que sugiere que la derivada de un funcional respecto a los orbitales (que se interpretan como campos clásicos) debe conducir a las fuerzas sobre los orbitales, con un Lagrangiano apropiado.

Carr y Parrinello postularon el siguiente Lagrangiano usando la energía $E^{KS}[\{\phi_i\}, \mathbf{R}^N]$ de Kohn-Sham,

$$L_{CP}[\mathbf{R}^N, \mathbf{R}^N, \{\phi_i\}, \{\phi_i\}] = \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{R}_I^2 + \sum_i \frac{1}{2} \mu \langle \phi_i | \phi_i \rangle - E^{KS}[\{\phi_i\}, \mathbf{R}^N] \quad (2.35)$$

Las correspondientes ecuaciones de Newton se obtienen a partir del mismo.

Las metodologías descritas en este Capítulo han sido extraídas en gran parte de las referencias 21, 23, 24 y 25.

Capítulo 3

Optimización Global

El problema de optimización global es un tema de interés corriente en diversos campos, incluyendo la físico-química (por ejemplo, determinación estructural de clusters, moléculas o plegamiento en proteínas), ingeniería (diseño de circuitos VLSI, optimización industrial, y control de regulación de sistemas) y economía (mantenimiento de bodegas y óptimo transporte, rutas de distribución).¹⁶

En físico-química el interés en métodos eficientes de optimización proviene del problema de encontrar la configuración de menor energía de un sistema molecular. ¿Por qué? Porque por ejemplo, la estructura innata de una proteína está estructuralmente relacionada con el mínimo de la superficie de energía potencial que la representa. En consecuencia, determinar la estructura y propiedades físicas de un sistema molecular está íntimamente relacionado con el mínimo global de su superficie de energía potencial.

3.1 Optimización Global: Características generales

El objetivo en una optimización global es encontrar el mejor elemento posible x definido en un subespacio X que está restringido a ciertos criterios $F = \{f_1, f_2, \dots, f_n\}$. Estos criterios son descriptos mediante expresiones matemáticas, llamadas *función objeto*.

Definición 3.1 (*función objeto*). *Una función Objeto $f : X \rightarrow Y$ es una función matemática sujeta a una optimización.*

La *función objeto* representa una cantidad que nos da la confiabilidad del sistema.¹⁵ Las condiciones óptimas se obtienen cuando la *función objeto* alcanza un extremo global.

Un ejemplo clásico de optimización global es el problema del vendedor viajante (*traveling salesman problem*) que requiere una optimización combinatoria. Dada una lista de N ciudades y el valor medio del costo del viaje entre dos ciudades, se debe planear la ruta del viajante, que pasará por cada una de las ciudades y finalmente retornará al punto de partida, minimizando el costo total. Se quiere entonces encontrar una permutación de las N ciudades, tal que minimice la longitud total de la ruta del viajante.

Todos los métodos conocidos para determinar la ruta óptima requieren un esfuerzo computacional que se incrementa exponencialmente con N , por lo que en la práctica las soluciones sólo pueden ser intentadas sobre problemas que involucran un máximo de poco más de cien ciudades. El problema del vendedor viajante pertenece a una clase NP-completo (*nondeterministic polynomial time complete*) que ha sido exhaustivamente estudiado por más de 20 años. No existe método para la solución exacta con esfuerzo computacional que escale con potencias de N . El término NP-completo es usado para problemas de decisiones, mientras que para la optimización corriente son llamados NP-hard.¹⁷ En particular, para un sistema de N átomos la *función objeto* será una función $3N$ dimensional. Entonces el problema principal que presenta la función potencial de la energía, definida en el espacio multidimensional, es el número de puntos estacionarios que crecerá exponencialmente con el tamaño (ver sección Introducción) haciendo que la búsqueda global se torne compleja.

Generalmente los algoritmos de optimización pueden ser divididos en dos clases: algoritmos deterministas y probabilísticos. Los deterministas son los que suelen usarse con mayor frecuencia siempre y cuando exista una clara relación entre las características de una posible solución y su utilidad en un problema existente. El espacio de búsqueda puede ser eficientemente explorado por ejemplo usando el esquema "divide y conquistarás". Si la relación entre el candidato a solución y su función objeto no son obvias o demasiado complicadas o la dimensionalidad del espacio de búsqueda es muy alta, comienza a tornarse difícil de resolver en forma determinista. Entonces, los algoritmos probabilísticos entran en juego. Por ejemplo, existe una familia de

algoritmos probabilísticos basados en el método de Monte Carlo. Ellos tratan de garantizar una correcta solución mediante una rutina corta. Esto no significa que el resultado obtenido sea incorrecto sino que puede ser que no lleguen a un mínimo global. Por otro lado, es preferible una solución de calidad un poco inferior a la mejor posible que aquella que necesite más de 10^{100} años para ser encontrada.²⁶

La heurística usada en la optimización global es un conjunto de funciones que ayudan a decidir cuáles, de un posible *pool* de soluciones, son las próximas a ser examinadas.

Definición 3.2 (Heurística). *La heurística es la parte del algoritmo de optimización que usa la información común recogida por el mismo para ayudar a decidir qué candidato a solución debe ser el próximo a ser revisado o cómo el próximo individuo puede ser producido.*

Definición 3.3 (Meta-Heurística). *La meta-heurística es una familia de algoritmos aproximados de propósito general que consisten en procedimientos iterativos que guían una heurística subordinada de búsqueda, combinando de forma inteligente distintos conceptos para explorar y explotar adecuadamente el espacio de búsqueda.*

Esta combinación es con frecuencia realizada estocásticamente haciendo uso estadístico del muestreo del espacio de búsqueda, basados sobre un modelo de algún fenómeno natural o proceso físico. Por ejemplo, los algoritmos evolutivos copian el comportamiento de una evolución natural y tratan a las soluciones candidatas como individuos que compiten en un medio ambiente virtual.

3.2 Puntos estacionarios

En mecánica cuántica, los núcleos dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer se mueven sobre la superficie de energía potencial que se obtiene de resolver la ecuación de Schrödinger. Como se explicó en la sección 2.1, es la energía electrónica que depende paramétricamente de las posiciones de los núcleos la que representará el potencial efectivo en el cual los núcleos se

moverán. Será importante entonces clasificar los extremos de la superficie de energía potencial en la búsqueda del mínimo global de un sistema.

3.2.1 Modos Normales

El problema de la dinámica de los núcleos puede ser analizado mediante el cambio de coordenadas a modos normales.

Para una función próxima a un mínimo local $E_e(\mathbf{X})$ podemos expandirla en una serie de Taylor:

$$E_e(\mathbf{X}) \approx E_e(\mathbf{X}^0) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial^2 E_e(\mathbf{X}^0)}{\partial X_\alpha \partial X_\beta} (X_\alpha - X_\alpha^0)(X_\beta - X_\beta^0) \quad (3.1)$$

donde la primera derivada desaparece en la posición de equilibrio \mathbf{X}^0 .

Un análisis de coordenadas normales define los modos vibracionales de la molécula. Dentro de la aproximación armónica el Hamiltoniano nuclear puede escribirse como,

$$\hat{T}_n + E_e(\mathbf{X}) \approx \sum_A^M -\frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \frac{1}{2} (\mathbf{X} - \mathbf{X}^0)^T H(\mathbf{X}^0) (\mathbf{X} - \mathbf{X}^0) \quad (3.2)$$

donde $H_{\alpha\beta}(\mathbf{X}^0) = \partial^2 E_e(\mathbf{X}) / \partial X_\alpha \partial X_\beta$, y se eligió el cero de potencial tal que $E_e(\mathbf{X}^0) = 0$.

Transformando las coordenadas a $\mathbf{q}_t = \mathbf{X}_t \sqrt{M_t}$ donde \mathbf{X}_t es el vector posición del t -ésimo núcleo, se simplifica el operador de energía cinética para dar,

$$\hat{T}_n + E_e(\mathbf{q}) \approx \sum_\alpha^{3N} -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_\alpha^2} + \frac{1}{2} (\mathbf{q} - \mathbf{q}^0)^T H'(\mathbf{q}^0) (\mathbf{q} - \mathbf{q}^0) \quad (3.3)$$

donde $H'_{\alpha\beta}(\mathbf{q}^0) = \partial^2 E_e(\mathbf{q}^0) / \partial q_\alpha \partial q_\beta$ o $H'_{\alpha\beta}(\mathbf{q}^0) = H_{\alpha\beta} / \sqrt{M_\alpha M_\beta}$ y M_α es la masa nuclear correspondiente a la componente q_α . Ambos H y H' son comúnmente referidos a la matriz Hessiana o segunda derivada.

La matriz simétrica H' de $3N \times 3N$, puede ser diagonalizada usando una matriz \mathbf{A} , cuyas columnas son los autovectores de H' ,

$$\sum_\beta^{3N} H'_{\alpha\beta} A_{\beta\gamma} = \omega_\gamma^2 A_{\alpha\gamma} \quad (3.4)$$

$A_{\alpha\gamma}$ con β corriendo de 1 a $3N$ corresponde al γ -ésimo autovector de H' . Como

H' es simétrico \mathbf{A} es ortogonal y $\mathbf{A}\mathbf{A}^T = \mathbf{I}$ o $\sum_{\beta} A_{\alpha\beta} A_{\beta\gamma} = \delta_{\alpha\gamma}$.

Se definen nuevas coordenadas, Q_{γ} , mediante la transformación ortogonal,

$$q_{\alpha} = \sum_{\gamma} A_{\alpha\gamma} Q_{\gamma} \text{ entonces } Q_{\beta} = \sum_{\alpha} A_{\alpha\beta} q_{\alpha}.$$

En términos de estas nuevas variables y moviendo el origen al punto estacionario en cuestión,

$$\frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} H'_{\alpha\beta} q_{\alpha} q_{\beta} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} H'_{\alpha\beta} A_{\alpha\gamma} A_{\beta\delta} Q_{\gamma} Q_{\delta} \quad (3.5)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\alpha\gamma\delta} A_{\alpha\gamma} \omega_{\delta}^2 A_{\alpha\delta} Q_{\gamma} Q_{\delta} = \frac{1}{2} \sum_{\delta} \omega_{\delta}^2 Q_{\delta}^2 \quad (3.6)$$

$$-\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{\partial^2}{\partial q_{\alpha}^2} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma} \frac{\partial^2}{\partial Q_{\beta} \partial Q_{\gamma}} A_{\alpha\beta} A_{\alpha\gamma} \quad (3.7)$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_{\beta} \frac{\partial^2}{\partial Q_{\beta}^2} \quad (3.8)$$

La transformación $Q_{\beta} = \sum_{\alpha} A_{\alpha\beta} \mathbf{X}_{\alpha} \sqrt{M_{\alpha}}$ reduce al Hamiltoniano a una suma de $3N$ osciladores armónicos no acoplados,

$$\hat{T}_n + E_e(\mathbf{Q}) \approx \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \left[-\frac{\partial^2}{\partial Q_{\alpha}^2} + \omega_{\alpha}^2 Q_{\alpha}^2 \right] \quad (3.9)$$

El correspondiente Hamiltoniano clásico es,

$$\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \left[\dot{Q}_{\alpha}^2 + \omega_{\alpha}^2 Q_{\alpha}^2 \right] \quad (3.10)$$

donde \dot{Q}_{α} denota la derivada temporal. La solución tiene la forma,

$$Q_{\gamma} = c_{\gamma} \cos(\omega_{\gamma} t + \varepsilon_{\gamma}) \quad (3.11)$$

y la solución general para el movimiento de alguna coordenada nuclear es,

$$X_{\alpha} = \sum_{\gamma} A_{\alpha\gamma} Q_{\gamma} / \sqrt{M_{\alpha}} = \sum_{\gamma} A_{\alpha\gamma} c_{\gamma} \cos(\omega_{\gamma} t + \varepsilon_{\gamma}) / \sqrt{M_{\alpha}} \quad (3.12)$$

El correspondiente movimiento asociado a una sola coordenada Q_α es llamado modo normal. Una vibración general será una superposición de los $3N$ modos normales. ω debe ser pensada como una frecuencia angular, relacionada a la frecuencia convencional ν , por $\omega = 2\pi\nu$. ω^2 también define la curvatura (segunda derivada) de la coordenada normal correspondiente en algún punto.²⁷

3.2.2 Clasificación de puntos estacionarios

Los puntos más importantes de una superficie de energía potencial son los puntos estacionarios. Un punto estacionario sobre la superficie de energía potencial es una configuración nuclear donde todas las fuerzas son nulas, es decir cada componente del vector gradiente es cero, $\partial V(\mathbf{X})/\partial X_\alpha = 0$ para $1 < \alpha < 3N$. Se vio que si se realiza una expansión de Taylor en torno de estos puntos el potencial en coordenadas normales será,

$$V(\mathbf{Q}) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^{3N} \omega_{\alpha}^2 Q_{\alpha}^2 + o(Q^3) \quad (3.13)$$

donde $\mathbf{Q} = 0$ define los puntos estacionarios y el cero de energía, es decir $V(\mathbf{Q}) = 0$, $o(Q^3)$ denota los términos de orden mayor que son despreciados en la aproximación armónica. La curvatura (segunda derivada) a $\mathbf{Q} = 0$ correspondiente al modo normal α es ω_{α}^2 y estos parámetros determinan la estabilidad de los puntos estacionarios. Un desplazamiento a lo largo de la coordenada normal aumentará o bajará la energía

Las características de algún punto estacionario son determinadas por los autovalores del Hessiano, ω_{α}^2 , en ese punto. El número de autovalores negativos es designado como *índice Hessiano*. Los mínimos son puntos estacionarios con autovalores del Hessiano no negativos: algún desplazamiento resulta en un incremento de la energía potencial y una fuerza de restauración lo vuelve al mínimo.

Murrel y Laidler²⁷ definen un estado de transición como un punto estacionario con un solo autovalor negativo, ω_1^2 . Este autovalor negativo

también corresponde a una fuerza constante negativa y a una frecuencia vibracional imaginaria ya que $\omega_1^2 < 0$. Puntos estacionarios con una o más de una frecuencia imaginaria son los llamados puntos de ensilladura (*saddle*). El teorema de Murrel-Laidler establece que si dos mínimos locales son conectados por un camino que involucra un punto de ensilladura de índice dos o más, siempre existe otro camino que conecta a esos mínimos y que sólo involucra puntos de transición.²⁷

3.3 Métodos de Optimización Global

En la práctica los potenciales que describen enlaces covalentes poseen un paisaje energético (*landscape*) más complejo que aquellos que tratan las interacciones entre átomos vía fuerzas centrales de dos cuerpos como por ejemplo potenciales de Lennard-Jones o Morse. Esto trae como consecuencia un incremento en la dificultad de búsqueda. Implementar técnicas tradicionales, como *Monte-Carlo* o *Simulated Annealing*, para encontrar el mínimo global en este tipo de sistemas fracasan por causa de las altas barreras de energía entre mínimos locales. Esto hace que la simulación quede atrapada en una de las numerosas configuraciones meta estables. Por lo tanto es necesario que el algoritmo de búsqueda pueda *saltar* de un mínimo a otro y permita de esta forma un eficiente muestreo del espacio de fases. Es por esto que la técnica de Algoritmo Genético ha incrementado su uso para encontrar el mínimo global de clusters, es decir para la optimización global de estructuras correspondientes a clusters. El Algoritmo Genético es una técnica de búsqueda basada en el principio de evolución de Darwin. Éste usa operadores que son análogos a los procesos evolutivos de cruzamiento genético, mutación y selección natural para explorar el espacio multidimensional.²⁸

Otra técnica que suele usarse en la búsqueda del mínimo global es el Basing Hopping que transforma el paisaje (*landscape*) energético complejo en una colección de bacines. Explora los mismos mediante saltos, los cuales son conseguidos por movimientos aleatorios *Monte-Carlo* y aceptados o rechazados usando el criterio de *Metrópolis*.¹⁴

Parte III

Implementación

Capítulo 4

Algoritmo Genético Modificado

El método de optimización global, Algoritmo Genético (AG), es una familia de modelos computacionales inspirados en los principios de evolución natural. Un AG puede ser aplicado a un problema particular donde las variables a ser optimizadas (genes) pueden ser codificadas a través de una simple estructura de datos en forma de cadena (cromosoma). Cada cadena representa una posible solución del problema. Los AGs usan operadores que son análogos a los procesos genéticos evolutivos de recombinación, mutación y selección natural con el fin de explorar el espacio multidimensional.

A continuación se da una descripción general de los AGs y una más detallada del Algoritmo Genético Modificado para clusters (MGAC) implementada en esta tesis.

4.1 Características generales de los Algoritmos Genéticos

Una característica importante de los AGs es su eficiente operación en computación paralela. Esto permite que las diferentes regiones del espacio de parámetros sean investigadas simultáneamente. Además la información concerniente a diferentes regiones del espacio es transferida entre cadenas individuales mediante el procedimiento de recombinación, diseminando de esta forma la información genética a través de la población.

El Algoritmo Genético (AG) necesita primero definir una serie finita de parámetros a optimizar $\{p_i\}$ y la *función objeto* $f = f[\{p_i\}]$. Luego el AG buscará el mínimo de esta *función objeto* sobre el espacio de configuración multidimensional, constituido por los parámetros de optimización $\{p_i\}$.

El procedimiento de AG comienza con una población inicial que tiene un total de N_p individuos. Los individuos de la población inicial son generalmente generados al azar mediante la elección inicial de una serie de parámetros a optimizar $\{p_i\}$ en cada uno de ellos. Los miembros de esta población serán luego *evaluados* y se les calculará su valor de *función aptitud* (*fitness*). Evaluar un individuo significa calcular la *función objeto* del mismo y nos da una medida de la calidad con respecto a una serie particular de parámetros; mientras que la *función aptitud* transforma esta medida de calidad en una asignación de oportunidad de reproducción. La *evaluación* de una cadena es independiente de la *evaluación* de otro individuo; sin embargo el *fitness* de un individuo/cadena está siempre definido respecto a los miembros de la población de estudio. Del *pool* de mejores individuos de la población inicial, dos individuos ("padres") son seleccionados para producir la nueva descendencia (la nueva población a evaluar) mediante el proceso de recombinación. Una variedad de reglas de selección pueden ser usadas para elegir las parejas, por ejemplo tomar pares al azar, ponderar los pares mediante su *fitness*, etc. Una vez que los padres son seleccionados uno o mas *chicos* son generados. En la práctica, los AGs pueden converger muy rápido dentro de una región del espacio de configuración en la que tal vez no se halle el mínimo global. Para evitar quedar atrapado en un mínimo local, se produce alguna variación estocástica (*mutación*) en los parámetros $\{p_i\}$ y de esta forma otras áreas del espacio de configuración pueden ser exploradas. Similares a los procesos biológicos naturales, los operadores de recombinación realizan la combinación de genes desde los padres, mientras que los operadores de mutación introducen variaciones en los genes con el fin de alcanzar al posible individuo más fuerte.²⁹ Luego de aplicar los operadores de recombinación y mutación los nuevos individuos son evaluados y se les calcula su *fitness* para decidir si formarán parte de la nueva población o no. Mediante *selección natural*, sólo los mejores individuos sobrevivirán en la nueva población. El procedimiento se repite hasta alcanzar la convergencia o bien hasta alcanzar un número máximo de iteraciones.

4.2 Algoritmo Genético Modificado

La Figura 4.1 muestra el diagrama de flujo del algoritmo MGAC usado para la optimización geométrica de clusters en esta tesis.

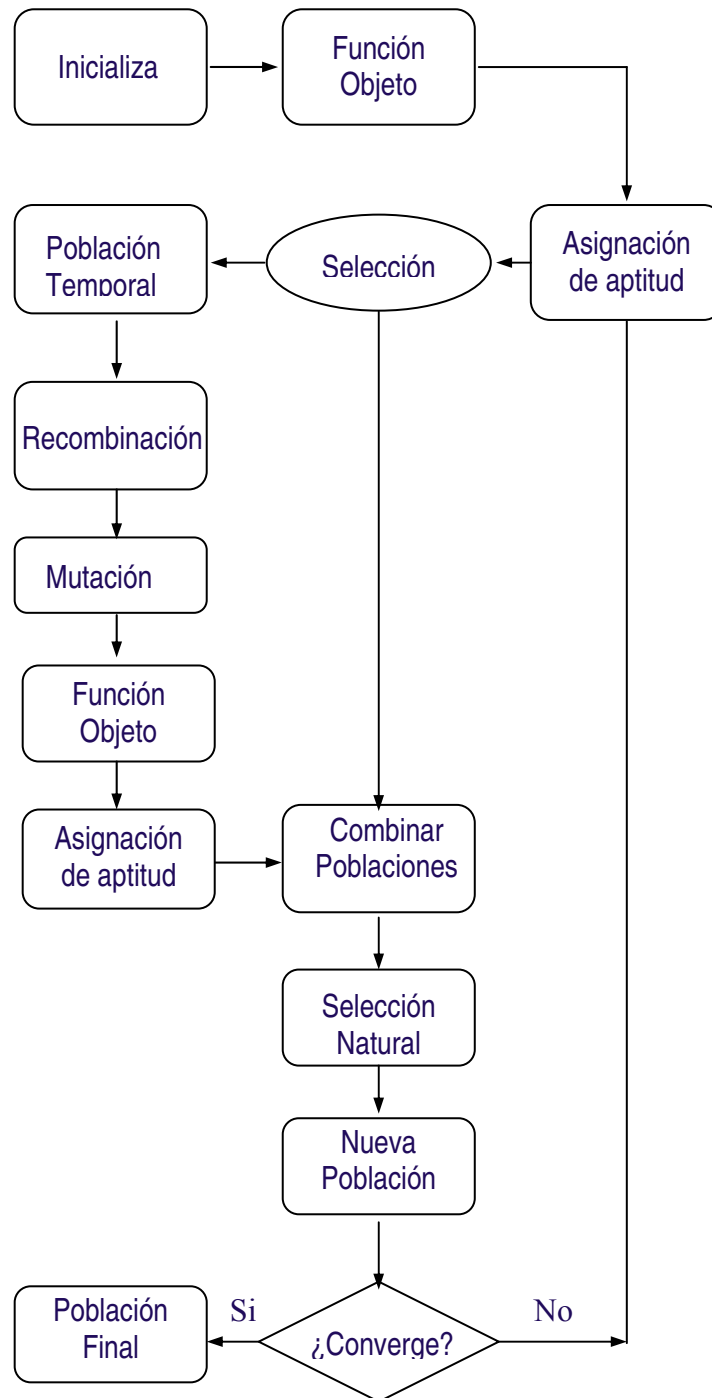


Figura 4.1. Diagrama de flujo del algoritmo, MGAC, usado en esta tesis.

Antes de comenzar a describir cada una de las secciones presentes en el diagrama de flujo de la Figura 4.1 es necesario definir los parámetros propios del problema a optimizar, codificados en el genoma. Se entiende por genoma a la estructura de datos con la que el algoritmo trabaja (cada individuo es un genoma). Está definido como una secuencia de símbolos (bits, números reales, etc.) llamados genes (Figura 4.2). Para el caso de clusters atómicos definir el genoma que contenga suficiente información de la superficie es bastante simple debido a que no hay simetría o periodicidad relacionadas que restrinjan los parámetros en el mismo. El genoma está dado por una cadena que contiene las coordenadas cartesianas de los átomos.

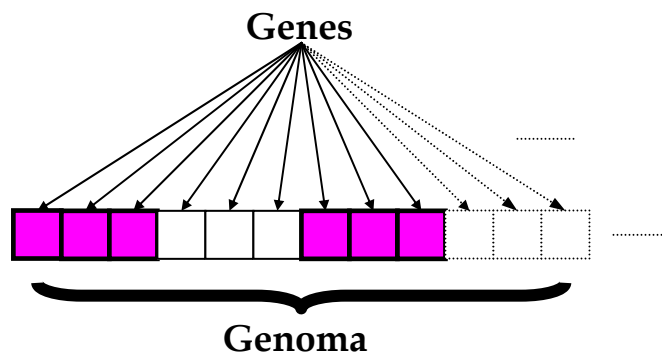


Figura 4.2. Esquema general de un genoma

En las secciones 4.2.1-4.2.3 se da una descripción del tipo de individuo que se quiere obtener y la forma en que se define la unión entre un átomo y grupos de átomos. Esto será fundamental en la generación de la población inicial y en el desarrollo de los operadores aplicados. Luego se especifican las características básicas del Algoritmo Genético Modificado para Clusters (MGAC) implementado en esta tesis.

4.2.1 Clusters: Definición

Los clusters son un arreglo de entre 2 y 10^6 átomos o moléculas. Dentro del cluster los átomos están ubicados de manera tal que la distancia característica (resultante de las interacciones entre átomos) indica conexión

entre átomos. Se descartan de esta forma átomos demasiado próximos, superposición de átomos o bien fragmentos de átomos no conectados en el cluster. Por lo tanto una conformación será solución, si cada átomo está unido por lo menos a un átomo del sistema a través de una distancia que represente conexión entre partículas. La ubicación de átomos en un sistema estará restringida entonces a la condición de conexión.

4.2.2 Conexión entre átomos

Considérese dos átomos, átomo 1 y átomo 2, cuyas distancias características de conexión son d_1 y d_2 respectivamente. Si el átomo 1 está fijo en la posición \mathbf{P}_1 y el átomo 2 está en la posición \mathbf{P}_2 , las posiciones de este último respecto del primero tal que estén conectados serán tantas como puntos de una superficie esférica de radio $\left(\frac{d_1+d_2}{2}\right)$.

$$\|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\|^2 = \left(\frac{d_1 + d_2}{2}\right)^2 \quad (4.1)$$

\mathbf{r}_1 :Posición final del átomo 1

\mathbf{r}_2 :Posición final del átomo 2

Para una dirección arbitraria, estas posiciones serán,

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{P}_1 \quad (4.2)$$

$$\mathbf{r}_2 = \mathbf{P}_2 + x\mathbf{v} \quad (4.3)$$

\mathbf{P}_1 :Posición inicial del átomo 1

\mathbf{P}_2 :Posición inicial del átomo 2

\mathbf{v} :Dirección arbitraria.

x :Desplazamiento necesario para la conexión.

Por lo tanto el átomo 2 debe trasladarse una cantidad x para unirse al átomo 1. Esta cantidad está determinada por la relación,

$$\|(\mathbf{P}_1 - \mathbf{P}_2) - x\mathbf{v}\|^2 = \mathbf{D}_{12}^2 - 2x(\mathbf{D}_{12}\mathbf{v}) + x^2\mathbf{v}^2 \quad (4.1.4)$$

\mathbf{D}_{12} :Diferencia debida a las posiciones de los átomos.

Reemplazando (1.1) en (1.4),

$$\left(\frac{d_1 + d_2}{2}\right)^2 = \mathbf{D}_{12}^2 - 2x(\mathbf{D}_{12}\mathbf{v}) + x^2\mathbf{v}^2 \quad (4.5)$$

Se obtiene una ecuación cuadrática en x :

$$\mathbf{D}_{12}^2 - 2x(\mathbf{D}_{12}\mathbf{v}) + x^2\mathbf{v}^2 - \left(\frac{d_1 + d_2}{2}\right)^2 = 0 \quad (4.6)$$

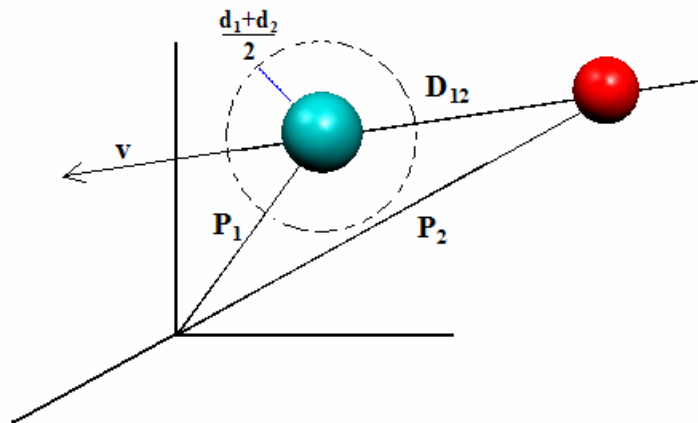


Figura 4.3. Conexión entre átomos definido en esta tesis.

Es sabido que si el discriminante es igual a cero existirá sólo una posición para la cual el átomo 2 esté conectado al átomo 1; si es positivo tendremos dos posiciones de unión y si es negativo no será posible ubicar átomos conectados.

Se eligió la dirección \mathbf{v} dada por las posiciones de los átomos. Si bien hay dos posiciones posibles para ubicar al átomo 2 tal que esté conectado al átomo 1, sólo tendremos en cuenta una de ellas.

4.2.3 Conexión entre un grupo de n átomos y un átomo

Dado un grupo A de n átomos la inserción de un nuevo átomo es equivalente a la unión de una esfera sobre un grupo de esferas cuyos radios se corresponden a la mínima distancia necesaria para mantener átomos conectados. La unión se produce a lo largo de la dirección \mathbf{v} dada por el centro de masa del grupo de átomos y el átomo aislado. A diferencia del caso anterior

este átomo aislado tendrá distintos puntos de unión debido al i -ésimo átomo perteneciente al grupo A.

$$\mathbf{r}_{2i} = \mathbf{P}_2 + x_{2i} \mathbf{v} \quad (4.7)$$

\mathbf{P}_2 :Posición inicial del átomo 2

\mathbf{r}_{2i} :Posición final del átomo 2 respecto al i -ésimo átomo del grupo A.

x_{2i} :Desplazamiento para la conexión del átomo 2 con el i -ésimo átomo del grupo A.

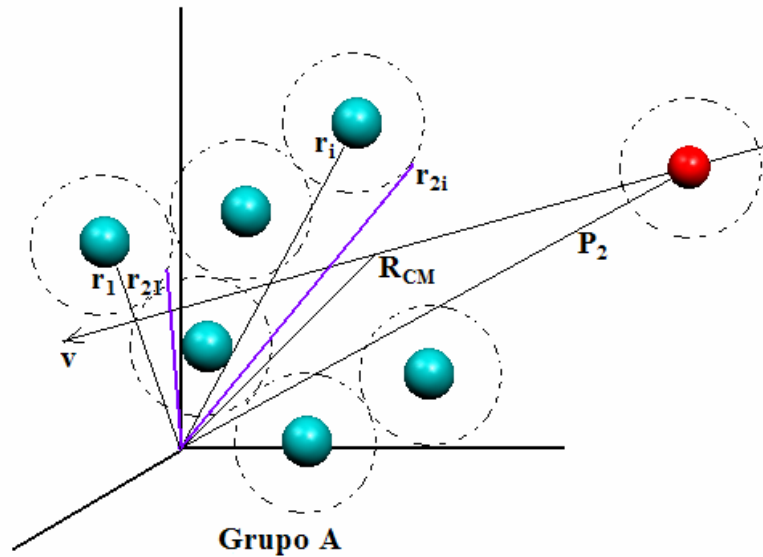


Figura 4.4. Conexión entre un grupo A y átomo definido en esta tesis.

Se debe elegir la máxima posición en la dirección \mathbf{v} para evitar todo tipo de superposición de esferas,

$$\max\{\mathbf{v}r_{2i}\} = \mathbf{v}P_2 + \min\{x_{2i}\} \quad (4.8)$$

Es decir, se debe elegir el mínimo de todos los desplazamientos,

$$x^c = \min\{x_{2i}\} \quad (4.9)$$

4.2.4 Conexión entre grupos de n y m átomos

Si ahora se considera un grupo A de n átomos y un grupo B de m átomos, la unión entre ambos grupos se realiza en la dirección \mathbf{v} determinada por los centros de masa de cada grupo. El j -ésimo átomo del grupo B tendrá un

desplazamiento de conexión x_j^c . El desplazamiento que produzca unión entre ambos grupos será aquel que genere la mínima posición en la dirección v , eso ocurre para $x^c = \min\{x_j^c\}$.

4.2.5 Generación de la población inicial

La noción de conexión descrita en las secciones anteriores debe aplicarse a toda solución o individuo (cluster) que forme una población arbitraria.

Dado el tamaño del cluster (N átomos), una población de N_{pop} individuos podrá generarse al azar para formar la población inicial ("*generación cero*"). Entonces, cada conformación contendrá las coordenadas cartesianas de los átomos y por lo tanto tendrá dimensión $3N$. Además, la elección de las coordenadas de cada átomo deberá ser tal que presente al menos una distancia característica de unión (interacción entre partículas) con algún átomo del sistema. Con este fin, los clusters se construirán a través del criterio de unión entre un grupo de átomos y un átomo descrito previamente.

4.2.6 Función Objeto

Todos los clusters de la población inicial son luego relajados a su mínimo local próximo, mediante la minimización de la energía potencial del cluster en función de sus coordenadas cartesianas usando los programas moleculares MSINDO o CPMD dependiendo del sistema bajo estudio.

4.2.7 Función de Aptitud

La Función de Aptitud (o *fitness*) de una cadena da una medida de su calidad dentro de la población. En esta tesis, el cluster de menor energía tiene el *fitness* más alto y el cluster de energía más alta tiene el *fitness* más bajo.

Hay un gran número de funciones aptitud definidas en el campo de AGs, en especial dos tipos han sido probados exhaustivamente en problemas

estructurales de clusters. Estos son el esquema de selección exponencial definida por,

$$f(V_i) = \exp[-\alpha V_i] \quad (4.10)$$

donde V_i es la energía del cluster i -ésimo y el coeficiente α regula el grado de selección (para valores de α grandes corresponde una fuerte selección). El otro esquema es el lineal sobre el rango de la energía,

$$f(V_i) = \frac{V_{\max} - V_i}{V_{\max} - V_{\min}} \quad (4.11)$$

donde V_{\max} es la máxima energía de la población, mientras que V_{\min} es la energía mínima de la población. El *fitness* de la cadena en cada generación está reescalado para caer dentro de un intervalo definido. El cluster con energía más baja en la población tendrá *fitness* uno (o cercano a uno), el cluster con energía más alta tendrá *fitness* cero (o cercano a cero).

La función *fitness* determina qué clusters son óptimos como padres. Se ha verificado³⁰ que una fuerte selección, donde se elige con mucha más frecuencia a los mejores candidatos respecto a los peores, aumenta la velocidad de convergencia pero disminuye la diversidad de la población. Como ya mencionamos en la sección 4.1, la pérdida abrupta de la diversidad puede causar que el algoritmo converja a una solución no óptima, por no contener la población suficiente información para generar mejores candidatos.

En este trabajo se utiliza el esquema lineal definido en la ecuación (4.11), el mismo es más eficiente, en el sentido que pocas veces el algoritmo converge a una solución poco óptima.³⁰

4.2.8 Selección

Sólo la mitad de la población inicial con *fitness* alto pasa directamente a conformar la población siguiente. La cantidad de individuos faltantes para completar la nueva población se genera de la siguiente forma.

- Se asigna una probabilidad a cada individuo dada por la ecuación:

$$p_i = \frac{f(V_i)}{\sum_j^N f(V_j)} \quad (4.12)$$

donde p_i es la probabilidad asociada al individuo i -ésimo, f es la función de fitness y V_i su energía.

- Se selecciona la mitad de los individuos con la probabilidad asignada en la ecuación (4.12) y se genera una población que será temporal.
- Se define p_c como la probabilidad con que se aplican los operadores de recombinación. Los individuos a ser recombinados, son seleccionados de la población temporal asignando a cada uno un número al azar $\xi \in [0,1]$ y son elegidos aquellos con $\xi < p_c$. Si el número de individuos es par, éstos son recombinados de a pares, en cambio si es impar, se elige un individuo al azar o se descarta a uno de los seleccionados tal que el número total de individuos sea par. Los individuos que fueron recombinados son reemplazados en la población temporal por los resultantes del proceso de recombinación.
- Se define p_m como la probabilidad con la que se efectúa la mutación. Los individuos a ser mutados, son seleccionados de la población temporal asignando a cada uno un número al azar $\xi \in [0,1]$ y son elegidos aquellos con $\xi < p_m$. Los que son elegidos se excluyen de la población temporal y se los muta, para luego ser reincorporados.

La población temporal junto con los individuos de baja energía crearán la siguiente generación y nuevamente se les calculará la energía. Aplicando sucesivamente este procedimiento se obtendrá una evolución que se extenderá hasta que se haya alcanzado el criterio de convergencia. En esta tesis el criterio esta dado por la observación de la diversidad en la última población, si ésta es muy baja entonces se corta el proceso ya que dicha población no podrá conducir a un individuo mejor que al ya encontrado.

4.2.9 Operadores

Existe una gran variedad de operadores definidos para genomas compuestos de números reales²⁸. Por ejemplo los operadores “genéricos” y los operadores “fenotípicos”:

Operadores Genéricos (genotípicos): son aquellos que operan al nivel del genoma. Cortan y pegan los arreglos que conforman a un par de clusters o simplemente promedian sus coordenadas para generar los nuevos individuos. Pueden generar clusters que no son soluciones.

Operadores Físicos (fenotípicos): dan un significado más físico a los procesos de recombinación. Cortan fragmentos que corresponden a regiones significativas provenientes de clusters que fueron optimizados localmente. Pueden generar clusters que no son soluciones.

En la definición de solución de un cluster, se consideró que cada átomo debe estar unido por lo menos a un átomo del sistema a través de una distancia que represente conexión entre partículas. Tanto los operadores “genéricos” como “fenotípicos” pueden generar clusters que no son soluciones (átomos no conectados). Esto trae como consecuencia un aumento en el espacio de búsqueda que incluye conformaciones que son evidentemente “no soluciones”.

Con el fin de evitar esta clase de inconveniente, se propone una serie de nuevos operadores que unan los fragmentos generados por los operadores de recombinación y mutación, teniendo en cuenta las distancias características para la conexión entre partículas. Siempre existirá una óptima posición para unir fragmentos o átomos que impidan la presencia de grupos aislados o la superposición de fragmentos en el mismo cluster.

4.2.9.1 Operadores genéticos implementados

Los nuevos operadores implementados son esencialmente similares a aquellos previamente usados en la literatura^{28,31}. Se incorporó la noción de *conectividad* entre átomos con el fin de restringir la búsqueda a clusters conectados además de acelerar el proceso de optimización local.

4.2.9.2 Operadores Físicos Restringidos (CP)

Estos operadores unen los fragmentos generados por los operadores de recombinación y mutación, teniendo en cuenta las distancias características de las interacciones entre partículas. Siempre existirá una óptima posición para unir fragmentos o átomos que impidan la presencia de grupos aislados o la superposición de fragmentos en el mismo cluster. Estos operadores por lo tanto, conservan diferentes fragmentos significativos dados por los operadores fenotípicos y de forma tal que sus clusters resultantes son soluciones.

Operador de recombinación de un corte

Sistemas homogéneos: Dos individuos A y B, son centrados y rotados al azar. Los átomos que los conforman son ordenados en forma decreciente de acuerdo a su posición en la dirección z. Si los individuos están formados por N átomos se tendrán N índices. Los índices no sólo están asociados a los átomos sino a planos paralelos al plano x-y. Elegir un índice es equivalente a elegir un plano de corte.

Si m_{pos} es el plano de corte elegido al azar, los átomos del individuo A con índices pertenecientes al intervalo $(m_{pos}, N]$ generan el fragmento A' y los átomos con índices $[1, m_{pos}]$ generan el fragmento A''. De la misma forma el individuo B contendrá los fragmentos B' y B''. Se combinan los fragmentos A'' y B', A' y B'' para dar origen a dos nuevos individuos. Combinar grupos no es otra cosa que unir grupos de átomos tal como fue detallado en la sección 4.1

Sistemas heterogéneos: A diferencia de sistemas homogéneos no todos los planos de corte respetan la composición del sistema. Si la cantidad de átomos por elemento, anteriores al plano de corte del individuo A y B, es la

misma en cada uno de ellos. El plano de corte (índice de corte) se almacena para una posterior elección al azar. Este plano de corte conserva la composición. Por lo tanto, la base de índices estará formada sólo por estos planos. Elegido el plano de corte la idea de combinar individuos es similar a la de sistemas homogéneos.

Operador de recombinación de dos cortes

Son similares a los operadores de recombinación de un corte solo que en este caso los planos de corte elegidos al azar serán m_{pos} y m'_{pos} . Los átomos del individuo A con índices pertenecientes al intervalo $[1, m_{pos}]$ y $(m'_{pos}, N]$ generarán el fragmento A' y los átomos con índices $[m_{pos}, m'_{pos}]$ generarán el fragmento A''. De la misma forma el individuo B contendrá los fragmentos B' y B''. Se combinan los fragmentos A'' y B', A' y B'' para dar origen a dos nuevos individuos.

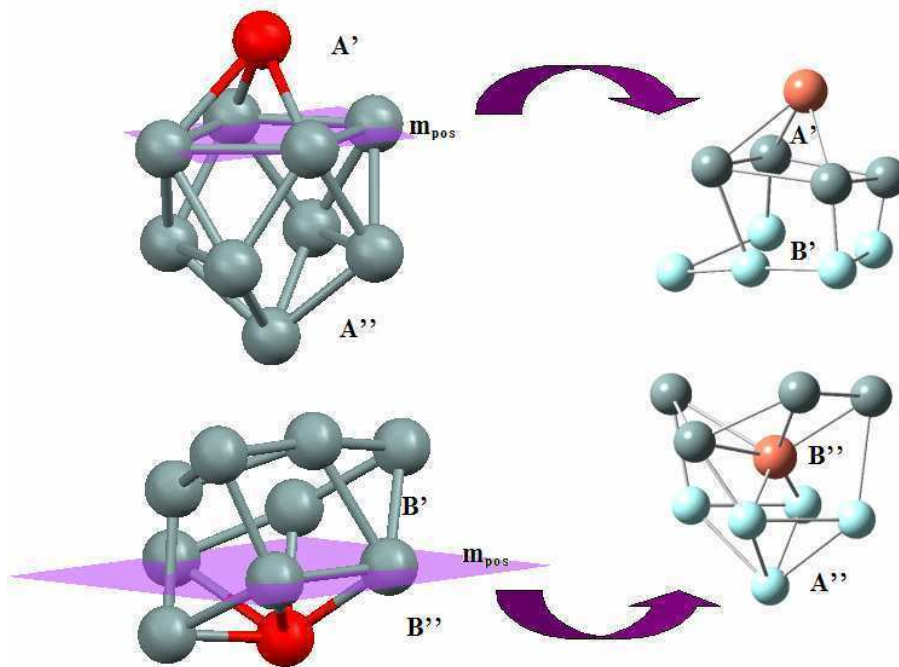


Figura 4.5. Representación del operador de recombinación de un corte implementado en esta tesis.

Operador Tornado de mutación

Un individuo es centrado y los átomos que los conforman son ordenados en forma decreciente de acuerdo a su posición en la dirección z. Al igual que los operadores de recombinación cada índice m_{pos} representa un plano paralelo al plano x-y.

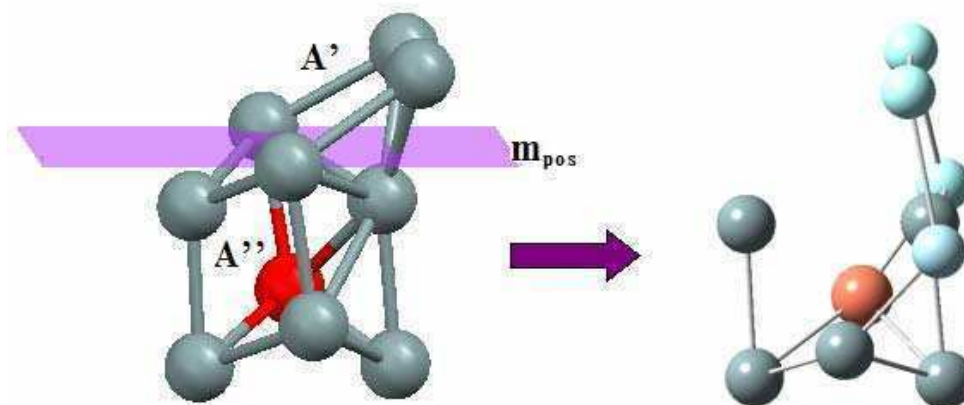


Figura 4.6. Representación del operador Tornado de Mutación implementado en esta tesis. Los átomos en blanco forman el fragmento rotado.

Si m_{pos} es el plano de corte elegido al azar, los átomos con índices pertenecientes al intervalo $(m_{pos}, N]$ generan el fragmento A' y los átomos con índices $[1, m_{pos}]$ generan el fragmento A'' . El fragmento A' es rotado y luego es conectado al fragmento A'' para dar origen a un nuevo individuo.

Operador Gaussiano de mutación

El operador de mutación se aplica sobre un solo individuo, generando uno nuevo. A cada gen se le suma una variable aleatoria con una distribución *gaussiana* centrada en cero, con una dispersión σ que debe ser definida de antemano.

Capítulo 5

Validación de los Operadores Físicos Restringidos

5.1 Introducción

La elección de los operadores genéticos en el método de algoritmo genético (AG) tiene una influencia crítica en la convergencia de los mismos. En general se desea restringir los operadores de manera tal que: (a) todas las estructuras generadas sean estructuras plausibles de clusters y (b) como consecuencia de esta restricción deberían conducir a una convergencia prematura al mínimo global. Desafortunadamente, no hay reglas que predigan la eficiencia de los operadores genéticos y las evaluaciones empíricas requieren experimentos computacionales costosos.

A continuación se examina la convergencia del algoritmo MGAC dependiendo del tipo de operador mediante el análisis de la mínima energía alcanzada para diferentes cálculos. El sistema elegido es el cluster Si_{10} que fue cuidadosamente estudiado previamente.^{34,65,72}

5.2 Metodología

El comportamiento de los operadores descritos anteriormente fue estudiado empleando el programa MGAC. Con este propósito se efectuaron 10 cálculos distintos por cada tipo de operador utilizando 40 generaciones y 25 individuos en cada una de ellas. Se tomó un promedio de la energía mínima alcanzada en cada generación permitiendo examinar la convergencia del algoritmo MGAC. Todos los cálculos de energía fueron realizados con el método semiempírico MSINDO.¹⁸

5.3 Resultados

En la Figura 5.1 puede observarse que la convergencia de los Operadores Físicos Restringidos (CP) es lenta si se la compara con los Operadores Físicos (P) o Genéricos (G). Estos últimos tienen una fuerte caída en las primeras 15 generaciones, luego tienden a estabilizarse al valor de energía $-39,7252$ au. Los CP necesitan más de 25 generaciones para alcanzar esta misma estabilidad.

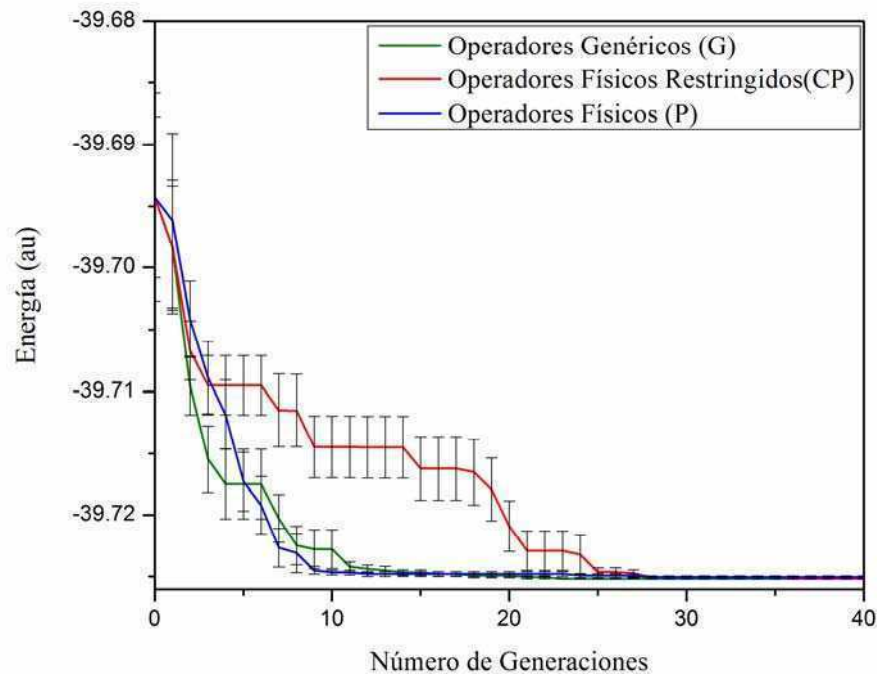


Figura 5.1. Valor medio de la energía mínima alcanzada en cada generación.

P: Operadores Físicos; CP: Operadores Físicos Restringidos; G: Operadores Genéricos. Longitud de enlace Si-Si: 2.34\AA . Se agrega la desviación estándar.

Existe la misma tendencia si en lugar de considerar la Energía vs Generaciones se observa Energía vs Tiempo (ver Figura 5.2). Claramente, son los operadores físicos los que necesitan menos tiempo para llevar a cabo las 40

generaciones. Su contraparte está dada por los operadores CP. Los resultados de la Figuras 5.1 y 5.2 muestran que operadores restringidos, que fueron diseñados para producir solamente soluciones plausibles y mejorar de esta forma la búsqueda global del Algoritmo Genético, tiene el efecto contrario.

La diversidad de la población decrece con respecto a los operadores reportados previamente, lo que hace que el proceso de búsqueda sea mucho más lento de lo que uno esperaba.

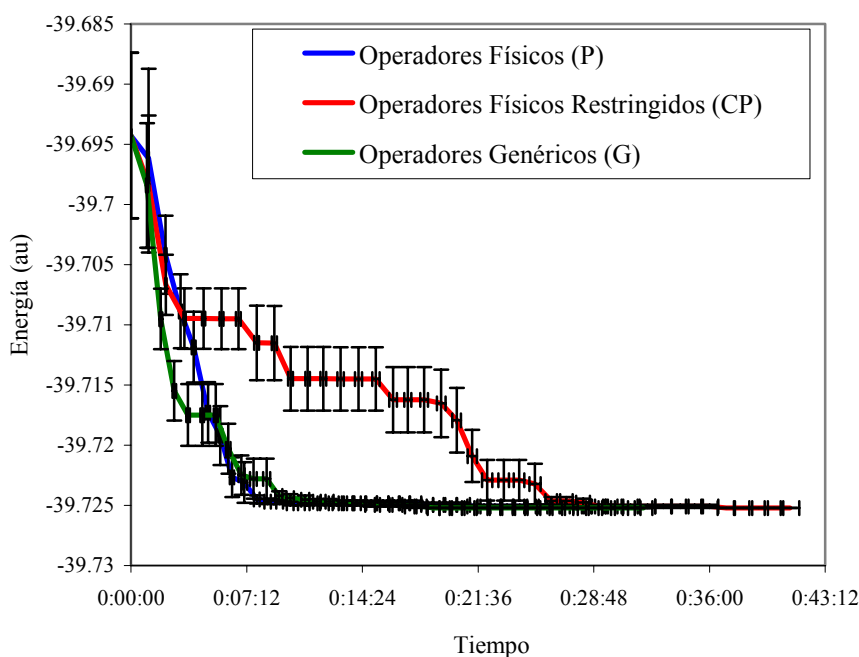


Figura 5.2. Energía mínima media en función del tiempo medio de cada generación. P: Operadores Físicos; CP: Operadores Físicos Restringidos CS; G: Operadores Genéricos. Longitud de enlace Si-Si: 2.34Å. Se agrega la desviación estándar tanto en la energía como en los tiempos.

Sin embargo, si se reduce la longitud de enlace en la determinación de un individuo, es decir se crean individuos conectados compactamente, disminuye el número de generaciones para que los operadores CP alcancen su convergencia. Esto se observa en las Figuras 5.3-5.5 donde la longitud de enlace es 2.0 Å, 1.4 Å y 1.0 Å, respectivamente. Por otra parte, a medida que se va reduciendo la longitud de enlace la región inicial de la superficie de

energía a explorar es de menor energía y en consecuencia esa búsqueda se torna más refinada.

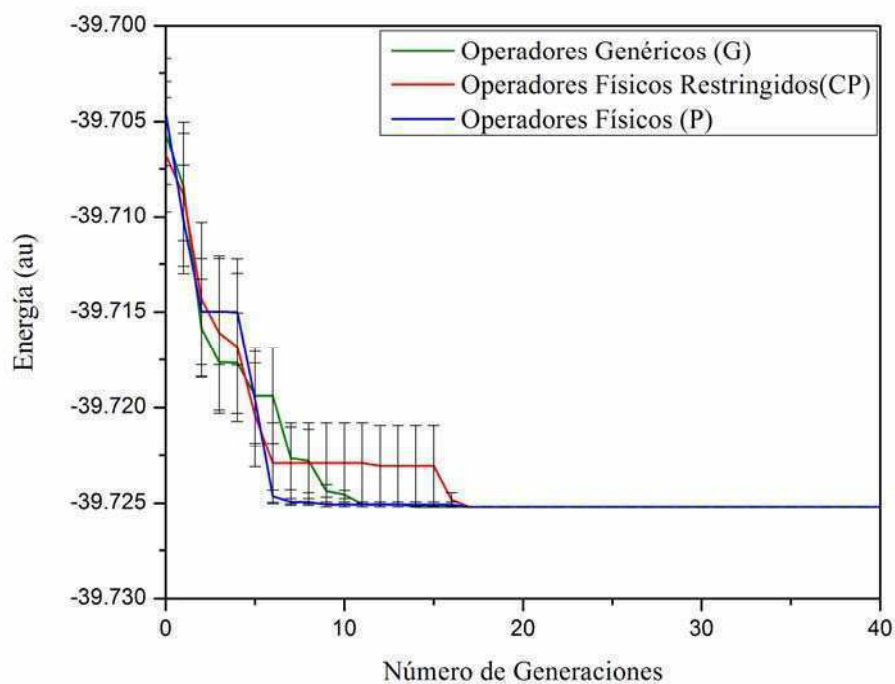


Figura 5.3. Energía mínima media en función del tiempo medio de cada generación. P: Operadores Físicos; CP: Operadores Físicos Restringidos ; G: Operadores Genéricos. Longitud de enlace Si-Si: 2.00 Å. Se agrega la desviación estándar en la energía.

En la Figura 5.3 se observa que la convergencia de los operadores CP pasó de 25 generaciones a 15 generaciones.

Disminuir más la longitud de enlace hace que la convergencia de los operadores CP sea más suave en las Figuras 5.4-5.5 y no abrupta como se observa en la Figura 5.3.

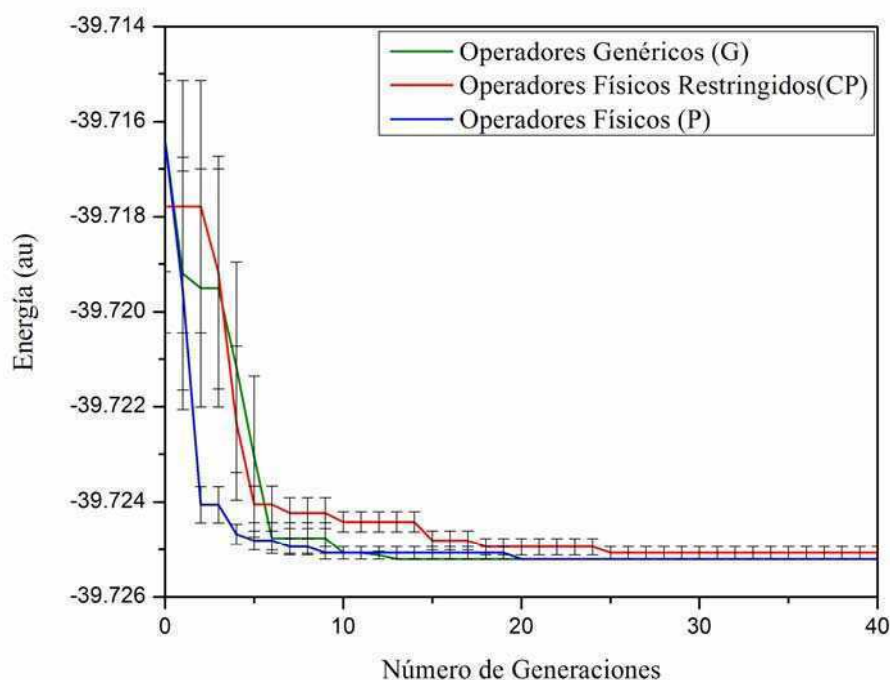


Figura 5.4. Energía mínima media en función del tiempo medio de cada generación. P: Operadores Físicos; CP: Operadores Físicos Restringidos CS; G: Operadores Genéricos. Longitud de enlace Si-Si: 1.40 Å. Se agrega la desviación estándar en la energía.

Si bien la convergencia en ambos casos es más suave, se observa que si se considera una convergencia del orden $1.00E-04$ au entre los operadores P y CP estos últimos presentan nuevamente una convergencia con 10 generaciones más que los operadores P. Es decir que la diferencia entre ambos es similar al caso anterior donde la longitud de enlace fue 2.00 Å.

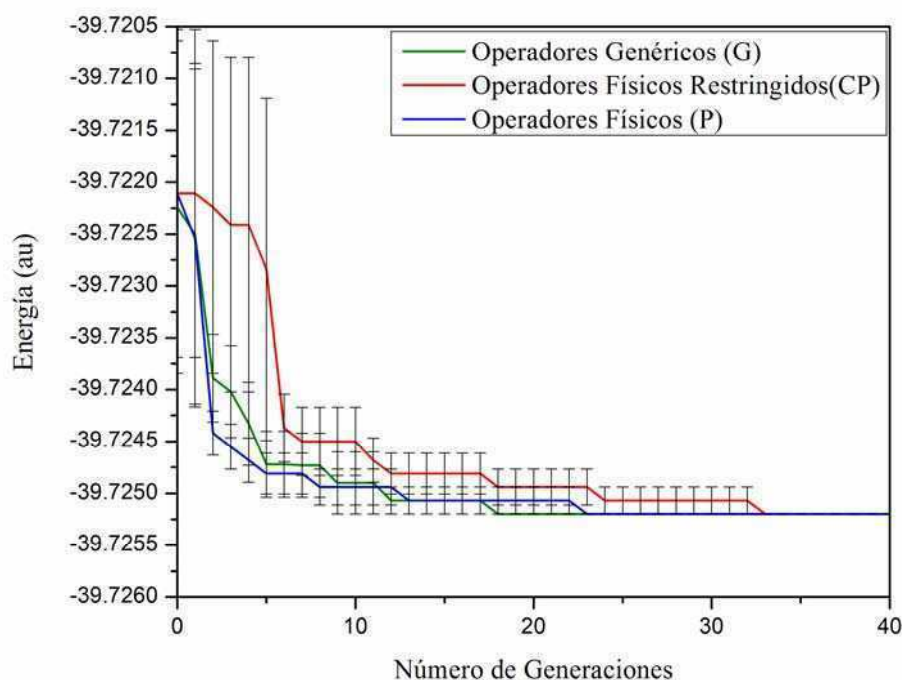


Figura 5.5. Energía mínima media en función del tiempo medio de cada generación. P: Operadores Físicos; CP: Operadores Físicos Restringidos CS; G: Operadores Genéricos. Longitud de enlace Si-Si: 1.00 Å. Se agrega la desviación estándar tanto en la energía como en los tiempos.

5.4 Conclusiones

Se ha estudiado la convergencia de los distintos tipos de operadores para el cluster ampliamente conocido Si_{10} . Los resultados muestran que operadores restringidos, que fueron diseñados para producir solamente soluciones plausibles y mejorar la exploración de la superficie de energía, tienen el efecto contrario. Reducir el espacio de búsqueda a soluciones de estructuras con átomos conectados da como consecuencia una reducción en la diversidad de la población. Afortunadamente este inconveniente puede ser salvado reduciendo la longitud de enlace de cada uno de los individuos a 2.00 Å. Es importante notar que es eficiente la nueva generación de la población inicial, con individuos definidos como *clusters conectados* con longitud de enlace de 2.00 Å, independiente del tipo de operadores que se considera a lo largo de

una evolución. En todos los casos se observa una disminución del número de generaciones para alcanza al mínimo global.

Si bien es cierto que existe una mayor eficiencia del algoritmo con Operadores Físicos, el tener clusters con átomos no conectados da como consecuencia una deficiencia en la optimización local con CPMD. Por lo que estos Operadores serán descartados cuando se emplee CPMD y serán consideradores los Operadores Físicos restringidos.

El algoritmo MGAC converge indistintamente del operador usado.

Capítulo 6

Rendimiento de los Operadores Físicos Restringidos

El estudio de los operadores físicos restringidos puede describirse en dos etapas:

- I Se realiza un estudio sobre la aptitud de los operadores en forma individual y en combinación de a pares de operadores. Para este análisis el cluster elegido fue el Si_{10}^{34} y la población se fijó en 10 individuos. Las generaciones realizadas por el algoritmo MGAC no fueron superiores a 30.
- II Con el fin de observar una correspondencia con el tamaño del sistema y el número de generaciones alcanzadas al converger el algoritmo se eligieron clusters homogéneos Si_n ($n= 6, 8$ y 10)³⁴ y heterogéneos Si_nH ($n=5, 7$ y 9)⁶⁶ formados por igual cantidad de átomos. Estos sistemas se eligieron por haber sido estudiados previamente y porque la estructura del estado fundamental es conocida. La población de cada sistema se fue variando de acuerdo al tamaño del cluster bajo estudio: $N, 2N, 3N, 4N$ y $5N$ con N cantidad de átomos en un sistema.

En cada una de las pruebas el número de cálculos realizados con MGAC/MSINDO es 10.

En las Tablas 6.1 y 6.2 se presentan los resultados del análisis de los operadores individuales y tomados de a pares. En la Tabla 6.1 se observa que el operador de recombinación de dos cortes alcanza la mejor convergencia media en 15 generaciones y su contraparte está dada por el operador *tornado* de mutación donde al algoritmo le toma 39 generaciones para alcanzar la convergencia. La Tabla 6.2 revela que la combinación de operadores de

recombinación con los operadores de mutación da como resultado la no preferencia de alguno de ellos. Cualquier combinación es equi probable y el algoritmo MGAC converge luego de aproximadamente 20 generaciones. Se observa que la combinación *recombinación/mutación* mejora el rendimiento de los operadores de mutación.

Tabla 6.1. Convergencia media alcanzada por cada operador aplicado al cluster Si_{10} . Se realizaron 10 cálculos con MGAC/MSINDO.

Operadores	Convergencia media	σ
recombinación		
<i>un corte</i>	17	2
<i>dos cortes</i>	15	1
mutación		
<i>Tornado</i>	39	7
<i>Gausiano</i>	25	3

Tabla 6.2. Convergencia media alcanzada por los pares de operadores aplicado al cluster Si_{10} . Se realizaron 10 cálculos con MGAC/MSINDO.

Operador	Convergencia media	σ
<i>recombinación de un corte</i> <i>Tornado</i>	20	5
<i>recombinación de un corte</i> <i>Gausiano</i>	20	6
<i>recombinación de dos cortes</i> <i>Tornado</i>	21	6
<i>recombinación de dos cortes</i> <i>Gausiano</i>	21	2

En la Tabla 6.3 se reporta el número de generaciones en función del tamaño de la población de cada sistema elegido. Para sistemas chicos tanto homogéneos como heterogéneos, el tamaño de la población es invariante frente a la convergencia del algoritmo MGAC. En los sistemas homogéneos medianos se observa que cuando el tamaño de la población aumenta se necesitan más generaciones para que el algoritmo converja. Es decir, el número de generaciones es proporcional al tamaño de la población. Por el contrario los sistemas heterogéneos no muestran una tendencia definida.

Tabla 6.3. Convergencia media alcanzada por los pares de operadores aplicado al cluster Si_{10} . Se realizaron 10 cálculos con MGAC/MSINDO.

Tamaño de la Población	Sistemas estudiados			
	Si_6		Si_5H	
	Generación convergida	σ	Generación convergida	σ
N	5	2	24	2
$2N$	6	2	22	5
$3N$	6	2	25	4
$4N$	5	1	25	5
$5N$	6	1	24	2
	Si_8		Si_7H	
	Generación convergida	σ	Generación convergida	σ
N	11	2	76	10
$2N$	12	1	84	18
$3N$	13	2	96	12
$4N$	14	2	90	7
$5N$	15	3	98	5

Continuación Tabla 6.3

Tamaño de la Población	Sistemas estudiados			
	Si ₉		Si ₁₀ H	
	Generación convergida	σ	Generación convergida	σ
N	28	9	68	6
$2N$	39	7	71	27
$3N$	39	9	77	6
$4N$	46	8	80	13
$5N$	48	7	79	3

Resumiendo, la aptitud de los operadores combinados de a pares es la misma en todos ellos, no importa los tipos de operadores involucrados. Si bien los operadores de recombinación trabajando en forma individual alcanzan una convergencia más rápida que combinados, es preferible tomarlos en conjunto con los de mutación para evitar el problema de convergencia prematura. En cuanto a la convergencia y su relación con el tamaño y el tipo de sistema involucrado, es claro que para clusters mixtos el número de generaciones necesarias para alcanzar dicha convergencia deberá ser mayor que el de los cluster puros. En los sistemas homogéneos existe una correspondencia entre el tamaño de la población y convergencia, ambos son proporcionales. Por el contrario se tendrá que tener cuidado a la hora de elegir el tamaño de población de los sistemas heterogéneos.

Es importante destacar que en todos los casos, independientemente del tamaño de la población, se llegó a los respectivos isómeros de menor energía conocidos para cada sistema.

Capítulo 7

Selección de isómeros

El análisis de la dinámica evolutiva de un cálculo de MGAC para un determinado sistema permite identificar a aquellos individuos cuya estructura será sometida a un estudio más riguroso. El registro del progreso en una simulación se obtiene por la construcción de un gráfico que represente la energía mínima, máxima y energía promedio de una población dada, en función del número de generaciones.

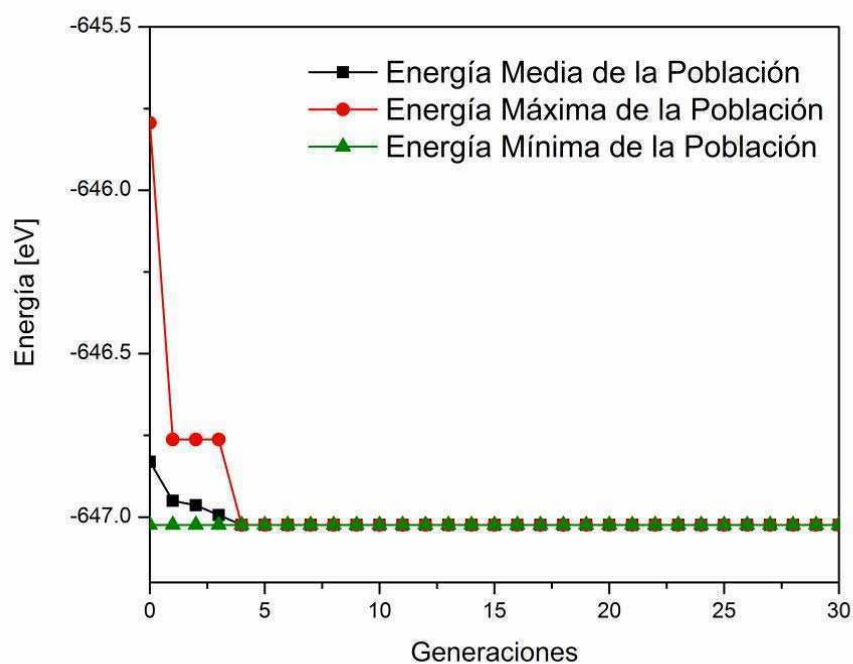


Figura 7.1. Evolución de la población del cluster Si_6

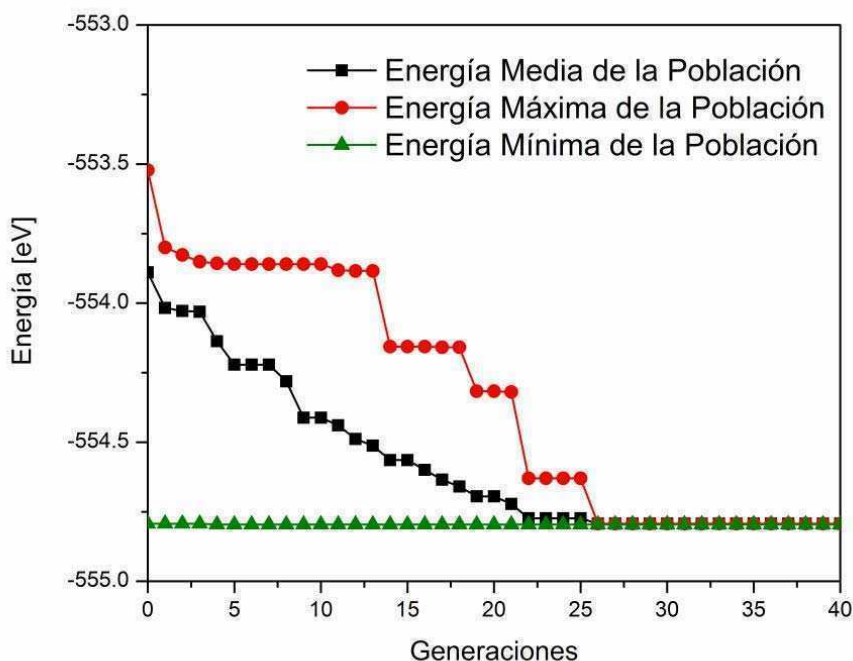


Figura 7.2. Evolución de la población del cluster Si₅H

Para las Figuras 7.1 y 7.2 se observa que desde el inicio se detecta al individuo más apto. La energía mínima se mantiene sin modificación todo el tiempo, lo que indica que inicialmente se generaron muy buenos candidatos. La diferencia entre ambos está en la diversidad de la población. Para el cluster Si₆ la rápida convergencia, en sólo cuatro generaciones, da como consecuencia poca diversidad. Por el contrario para el cluster Si₅H se observan varios plató, dando lugar a una mayor cantidad de isómeros distintos a ser analizados.

Si bien en principio estos gráficos permitieron ayudar a saber si una población estaba convergida o no, a medida que se adquirió experiencia con los distintos sistemas fue preferible observar a los individuos de la última generación. Si la diversidad en la población es muy baja, es decir si en una población de diez individuos hay siete iguales y tres distintos, la población no logra encontrar o generar un candidato mejor que los que ya tiene. Un mayor número de generaciones resultará en una pérdida de recursos computacionales.

En esta tesis se seleccionaron no sólo los isómeros de menor energía, sino también a aquellos que estuviesen dentro de un intervalo de alrededor 0.1 eV respecto al mínimo global.

La selección de los isómeros requiere un procedimiento más minucioso que aquel que brinda el comportamiento de una evolución. Si se observa en detalle los individuos generados a lo largo de un cálculo de MGAC, se descubre que existen estructuras que se repiten en forma reiterada por lo que a la hora de seleccionarlos será necesario filtrarlas para eliminar las repetidas.

7.1 Filtrado de estructuras

Como fue mencionado anteriormente existen individuos que se repiten a lo largo de la evolución de una población. Para poder seleccionar los mejores individuos conviene eliminar los individuos repetidos y construir una base de datos con estructuras que estén ordenadas en forma ascendente en energía y cuyas geometrías sean distintas.

En principio el *pool* de estructuras de referencia (las cuales formarán parte de la base de datos resultante) está vacío, y se va llenando a medida que se comparan las geometrías entre sí.

Para ello se toma el primer isómero y se lo introduce directamente al *pool* de referencia. El segundo requiere en principio que su energía esté dentro del intervalo $[E_{ref} - E_b, E_{ref} + E_b]$ (siendo E_{ref} energía del isómero de referencia y E_b parámetro que permite dar flexibilidad a la comparación). Si el cluster de comparación no es igual al de referencia, se lo agrega a la colección (*pool*) de referencia.

Se pasa al siguiente cluster de comparación y se repite el proceso realizado para el segundo isómero.

Finalmente, si todos los isómeros fueron comparados el filtro se detiene, dando como resultado una base de clusters de referencia que tienen diferentes geometrías.

7.2 Comparación de estructuras

Si se quiere comparar dos clusters es necesario que ambos se encuentren descritos por un único sistema de referencia. Como consecuencia

se requiere identificar las posiciones atómicas similares entre cada cluster. Para llevar a cabo la comparación se construyen tablas que contengan las distancias entre primeros vecinos y los átomos correspondientes a dichas distancias. Sólo se incluirán en la tabla aquellos átomos cuyas distancias al cuadrado sean menores o iguales que,

$$(1 + vdw_tolerance)^2 \left(\frac{vdw_1 + vdw_2}{2} \right)^2$$

siendo *vdw_tolerance* el parámetro que establece el tamaño de la tabla, *vdw₁* y *vdw₂* radios de Van der Waals de los átomos a los que se quiere tomar la distancia.

Las distancias entre primeros vecinos son comparadas para todos los átomos de los isómeros de referencia y comparación. A cada átomo de la referencia se lo intenta asociar con uno de comparación con la condición de que coincidan en sus distancias dentro de cierta tolerancia y en el tipo de átomos a primeros vecinos. Cada átomo de la referencia es por lo tanto identificado con alguno de comparación en el caso que la asociación sea posible para todos los átomos.

Una vez que los átomos son identificados, las geometrías se alinearán mediante una rotación hallada por W. Kabsch³² y se les calculará su RMS. Sólo aquellas estructuras que tengan un RMS menor que 0.1 Å serán consideradas iguales.

Parte IV

Resultados y Discusiones

Capítulo 8

MGAC usando Teoría del Funcional de la Densidad

Se implementa una interfase entre el MGAC y CPMD³³ para la predicción de geometrías de clusters usando Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). CPMD³³ es un programa que realiza en forma muy eficiente DFT utilizando ondas planas y pseudo-potenciales. El mismo presenta una paralelización muy eficiente permitiendo la reducción del tiempo de cómputo en clusters de computadoras.

8.1.1 Introducción

MGAC es una técnica de búsqueda de estructuras basada sobre las ideas de evolución biológica de Darwin (ver Capítulo 4). MGAC busca la conformación del cluster de mínima energía conociendo sólo la composición química del mismo. Para la evaluación y optimización local de las estructuras de cada cluster se optó en una primera etapa por la utilización de un método semi-empírico (MSINDO¹⁸). Esta elección se basó en el hecho que MSINDO¹⁸ presenta una gran precisión en el cálculo de energía en tiempos menores que los métodos *ab-initio* (ver Capítulo 2). A esta implementación del programa se la llamó MGAC/MSINDO.³⁴

Los cálculos realizados con MGAC/MSINDO³⁴ demostraron ser precisos para varios sistemas (por ejemplo clusters de silicios) cuando se los comparó con los resultados de otras metodologías. Sin embargo, en otros sistemas MGAC/MSINDO presentó ciertas discrepancias con resultados tomados de la literatura.³⁵ Algunas de éstas se debieron a que fueron halladas nuevas estructuras, mientras que otras fueron resultado de errores sistemáticos introducidos por el MSINDO.¹⁸

Con el fin de resolver este inconveniente se implementó una nueva versión del programa llamada MGAC/CPMD.

8.1.2 Implementación del MGAC/CPMD

La evaluación de la función objeto del algoritmo genético MGAC, es decir la minimización local de la energía usando el método DFT, requiere una gran cantidad de tiempo de cómputo y esto es un factor limitante sobre el tamaño del sistema que puede ser tratado por MGAC/CPMD. Para mitigar este inconveniente se usa el esquema de paralelización del AG. En este esquema se cuenta con la evaluación simultánea de energía de individuos pertenecientes a una misma población en cada generación. Lamentablemente, este nivel de paralelización solamente permite que el tiempo de ejecución sea independiente del tamaño de la población. En el caso ideal cuando el número de procesadores es igual al número de individuos que son evaluados por cada generación, el tiempo de cómputo por generación es igual al tiempo de evaluación de cada individuo. Luego, alcanzar el mejor rendimiento, cuando se usa esta estrategia, estará dada por el tiempo necesario que requiere la minimización local de la energía de un cluster usando el método DFT. El mayor inconveniente que presenta la utilización del DFT es que los tiempos de cómputo son varias veces superiores respecto a la utilización de semi-empíricos o potenciales empíricos. Además, este tiempo rápidamente se incrementa con el tamaño del cluster atómico. Para reducir el tiempo de ejecución es necesario ejecutar la minimización local de energía también en forma paralela. La única forma de abordar este problema es aprovechando las posibilidades de cálculo en paralelo que ofrece CPMD³³. Se utilizó un segundo nivel de paralelización dada por la implementación propia del CPMD³³, ver Figura 8.1.1

Con este diseño de paralelización es posible evaluar la energía en paralelo de varios clusters simultáneamente.

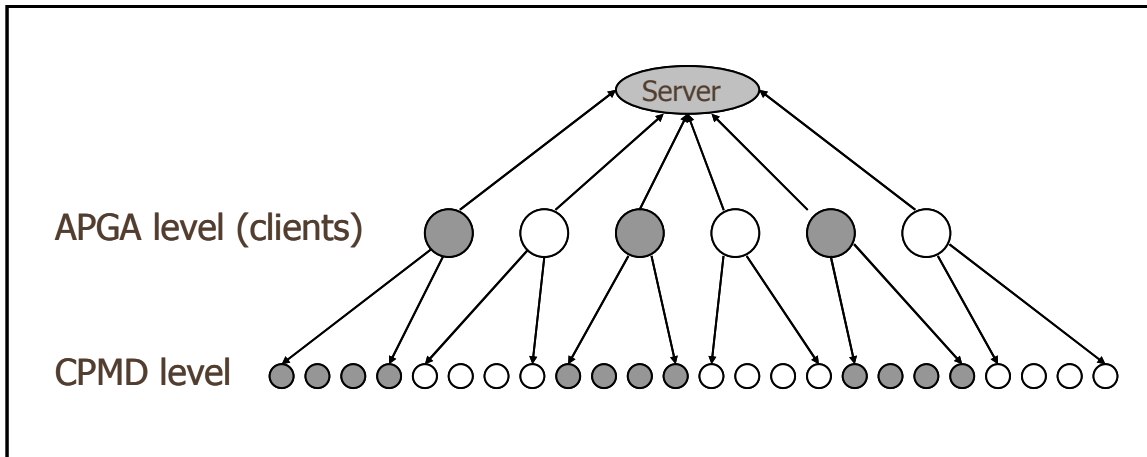


Figura 8.1.1. Esquema del los dos niveles de paralelización implementados en MGAC/CPMD.

8.1.3 Análisis de CPMD

En esta clase de aplicación, la precisión con que se calcula la energía no es prioritaria, sino el hecho de conocer cual conformación tiene mayor o menor energía respecto a otra. A esto se lo conoce como el problema de "ordenar" apropiadamente. Es posible entonces reducir la dificultad del cómputo tal que introduzca errores al cálculo de las energías sin que se altere el orden entre ellas. Es decir, ¿cuáles son los parámetros adecuados para los que CPMD³³ sea lo suficientemente preciso como para *ordenar* correctamente las diferentes geometrías de los clusters propuestos?

En principio, los únicos dos parámetros que controlan la precisión del CPMD³³ son: la energía cinética de corte permitida a las funciones de onda plana (E_{cut}) y el tamaño de la celda donde se representa la densidad electrónica dado normalmente por la constante de red (l).

La complejidad numérica del cálculo depende del número de ondas utilizado para el mismo. Este número está dado aproximadamente por la relación,

$$N_{PW} = \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad (8.1)$$

donde $\Omega = l^3$ es el volumen de la celda.

Con el fin de elegir los parámetros $\{E_{cut}, l\}$ adecuados para la optimización de las geometrías pero que contemple el tiempo computacional, se estudió el efecto sobre la energía total al cambiar $\{E_{cut}, l\}$.

Fijados los parámetros de celda y energía de corte E_{cut} , se procedió a la elección del nivel de aproximación de la Teoría del Funcional de la Densidad y los pseudo-potenciales para cada átomo.

8.1.4 Elección de parámetros en CPMD

Convergencia para la Energía Total vs. E_{cut}

Los sistemas seleccionados para este análisis fueron clusters atómicos Si_9 , Si_{18} y Si_{36} . Se partió de un tamaño de celda elegido de la siguiente forma: a la máxima dimensión del cluster se le adiciona 5 Å.

Cada uno de los sistemas fue tratado como un "sistema aislado" (desacoplamiento de imágenes electrostáticas al resolver las ecuaciones de Poisson) en donde a la función de onda se la trata con condiciones de contorno periódicas. Esto permite su representación a través de ondas planas dentro de la celda definida. El pseudo-potencial elegido fue SG_LDA, el cual es distribuido junto con el CPMD junto con el funcional de correlación e intercambio LDA.³³

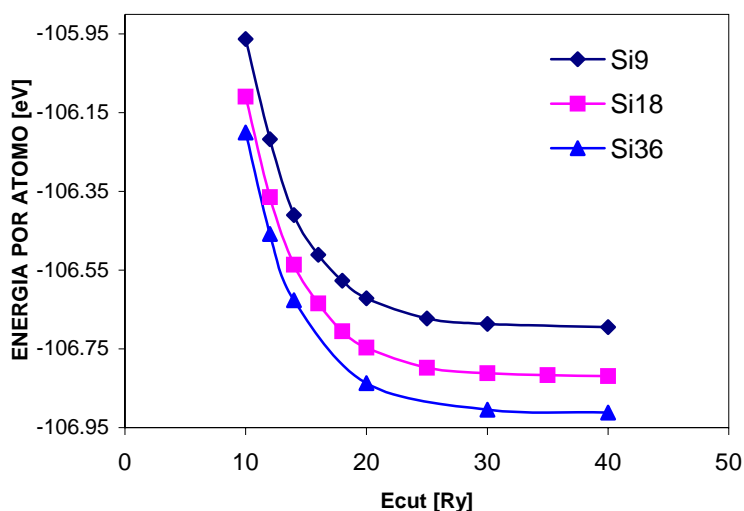


Figura 8.1.2. Energía por unidad de átomo vs. E_{cut} .

La energía de cada uno de los sistemas alcanzó la convergencia en 30 Ry. E_{cut} superiores a este valor dieron diferencias de energías próximas a 0.01eV.

Convergencia para la Energía Total vs. l

Usando 30 Ry de E_{cut} se comenzó a agrandar la celda para simular un sistema aislado. Este incremento se llevó a cabo hasta observar que las fluctuaciones en la energía del sistema en estudio no fuesen significativas. La estabilidad se alcanzó luego de adicionar 7 Å a la extensión de cada uno de los sistemas, ver Figura 8.1.3.

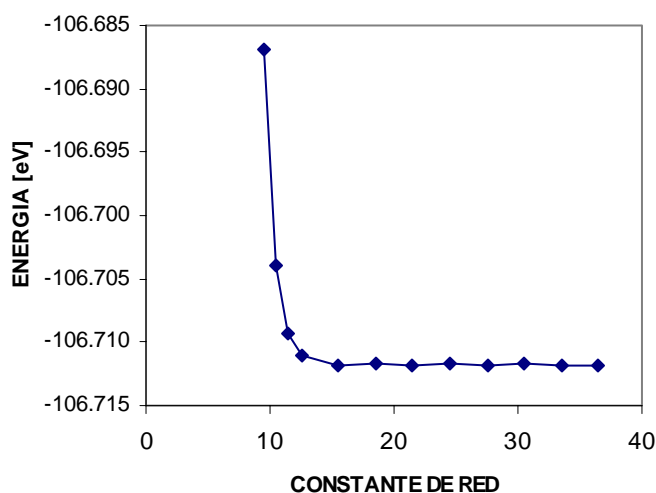


Figura 8.1.3. Energías vs. l para el caso Si₉ con E_{cut} 30 Ry.

Energía E_{cut} necesaria para un ordenamiento correcto

Teniendo en cuenta los parámetros $\{E_{cut}, l\}$ calculados anteriormente, se buscó determinar cuan precisa debía ser la elección de la energía E_{cut} tal que no afectase la geometría ni el ordenamiento energético de los isómeros. Para ello se eligieron los 3 primeros isómeros de menor energía del cluster de Si₉ hallados con el MGAC/MSINDO³⁴ y se realizaron optimizaciones para cada una de las geometrías con valores de E_{cut} inferiores a 30 Ry. Se observó que si bien CPMD³³ ordena los isómeros en forma distinta a MGAC/MSINDO,³⁴ el orden se mantiene para cada una de las optimizaciones. Además las estructuras

obtenidas para cada uno de los isómeros no cambian sustancialmente respecto a la estructura del isómero calculado con E_{cut} 30 Ry.

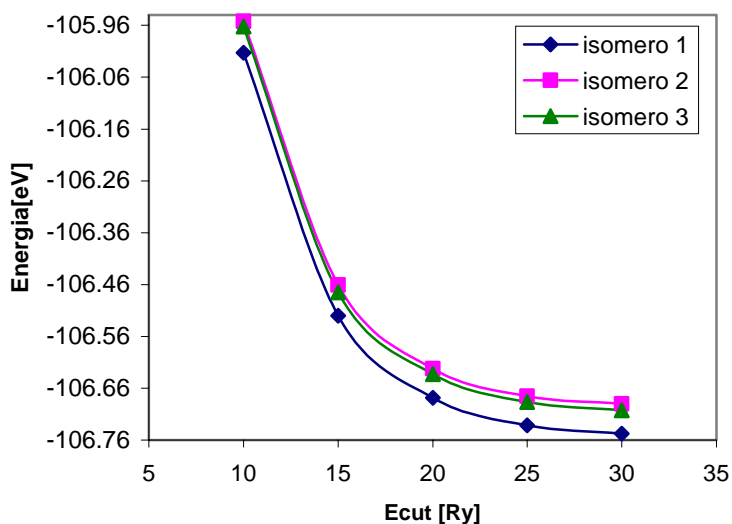


Figura 8.4: Orden vs. E_{cut}

8.1.5 CPMD proceso de validación

Para validar la idoneidad de utilizar las diferentes combinaciones de funcionales de correlación e intercambio y pseudo-potenciales disponibles en el programa CPMD se usó una serie de sistemas H, H₂, Si, Si₂, SiH, SiH₂, SiH₃ y SiH₄ como puntos de referencia. Para cada sistema se calcularon los parámetros de optimización geométrica, la energía de enlace y las frecuencias vibracionales tomando todas las combinaciones posibles de funcional de correlación e intercambio y pseudo-potencial disponibles en el código CPMD.

A continuación se listan los pseudo-potenciales y funcionales de correlación e intercambio empleados en el proceso de validación.

Tabla 8.1.1. Pseudo-potenciales (PP) y funcionales de correlación e intercambio empleados en el proceso de validación.

PP	Funcional		
GO	LDA		
"	BLYP	GO	= Goedecker ³⁶
SG	LDA	SG	= Original Goedecker paper ³⁶
"	BLYP	MT	= Martins-Trouiller ³⁷
MT	LDA	LDA	= Local Density Approximation (Perdew-Zunger) ³⁶
"	BLYP	BP	= Becke-Perdew Gradient Corrected ³⁸
"	BLYP	BLYP	= Becke-Lee-Yang-Parr Gradient Corrected ^{38,39}
"	BP	PBE	= Perdew-Burke-Ernzerhof Gradient Corrected ⁴⁰
"	PBE	RevPBE	= revised PBE ^{40,41}
"	REVPBE	HCTH	= Hamprecht-Cohen-Tozer-Handy Gradient Corrected ⁴²
"	NCTH	OLYP	= OPTX of Handy + LYP ^{39,43}
"	OLYP		

Los parámetros de los sistemas estudiados y sus respectivas fuentes son citados en la Tabla 8.1.2: G, E y F denotan los parámetros geométrico, energía de enlace y frecuencias vibracionales respectivamente. Todos los valores fueron extraídos de la base de datos CCCDBD⁴⁴ incluyendo los valores experimentales.

Tabla 8.1.2. Sistemas estudiados en el proceso de validación y sus fuentes experimentales.

Cluster	Fuentes Experimentales
H	--
H ₂	G ⁴⁵ , E ⁴⁶ , F ⁴⁵
Si	--
Si ₂	G ⁴⁵ , E ⁴⁷ , F ⁴⁸
SiH (Silylidyne)	G ⁴⁵ , E ⁴⁷ , F ⁴⁵
SiH ₂ (Silicon dihydride)	G ⁵⁵ , E ⁴⁷ , F ^{45,48}
SiH ₃ (Silyl)	G ⁴⁹ , E ³ , F ^{45,48,55}
SiH ₄ (Silane)	G ^{50,7} , E ⁴⁸ , F ⁵¹

En la Tabla 8.1.3 se observa que los parámetros calculados por CPMD dependen principalmente del tipo de pseudo-potencial (PP) utilizado. Métodos con funcionales mejor aproximados no compensan la deficiencia del PP. La combinación funcional/pseudo-potencial de mejor rendimiento es BLYP/GO en los cuatro parámetros geométricos calculados. Si bien B3LYP/6-311G* es el que mejor aproxima las distancias de enlace con sus valores experimentales (tiene un RMS de 0.020 Å), BLYP/GO tiene un RMS de 0.025 Å. En todos los casos de ángulos de enlace, BLYP/GO tiene un RMS de 0.58°, MP4/6-311G*, el método que mejor aproxima tiene un RMS de 0.56°. Para las energías de enlace, BLYP/GO tiene un RMS de 0.088 eV y la mejor de ellas con BLYP/6-311G* es 0.045 eV. Finalmente las frecuencias vibracionales presentan un RMS de 59cm⁻¹ con BLYP/GO y 35 cm⁻¹ con B3LYP/6-311G*.

Tabla 8.1.3. RMS (desviación cuadrática media) de los parámetros geométricos y las frecuencias vibracionales con una energía de corte $E_{\text{cut}} = 32 \text{ Ry}$.

Método	RMS(Re) [Å]	ΔAngl [°]	RMS(Eb) [eV]	RMS(Freq) [cm-1]
BLYP/GO	0.025	0.58	0.088	59
LDA./GO	0.030	1.23	0.298	92
BLYP/MT	0.134	1.46	0.340	270
BP/MT	0.122	1.78	0.281	245
HCTH/MT	0.129	1.79	0.573	263
LDA/MT.	0.111	2.34	0.159	248
OLYP/MT	0.116	1.70	0.287	223
PBE/MT	0.120	1.89	0.338	239
revPBE /MT	0.123	1.70	0.363	238
BLYP/6-311G* ^a	0.038	0.88	0.045	38
B3LYP/6-311G* ^a	0.020	0.89	0.062	35
MP2FC/6-311G* ^a	0.008	0.67	0.382	80
MP4/6-311G* ^a	0.030	0.56	0.319	41
QCISD(T)/6-311G* ^a	0.032	0.57	0.311	38
CCSD(T)/6-311G* ^a	0.033	0.57	0.306	41

^a Datos sacados de la base de datos NIST⁴⁴

Si ahora se considera una base de ondas planas más pequeña dada por 16 Ry, el mejor rendimiento para todos los parámetros calculados con la

combinación funcional/pseudopotencial sigue siendo BLYP/GO. Incluso para algunos parámetros geométricos se observan mejores resultados.

BLYP/GO tiene un RMS de 0.046 Å para las distancias de enlace, un RMS de 0.53° para los ángulos de enlace y un RMS de 0.04 eV para las energías de enlace. Las frecuencias vibracionales presentan un RMS de 102 cm⁻¹ (ver Tabla 8.1.4).

Tabla 8.1.4. RMS (desviación cuadrática media) de los parámetros geométricos y las frecuencias vibracionales con una energía de corte $E_{cut} = 16$ Ry.

Método	RMS(Re) [Å]	RMS(Angl) [°]	RMS(Eb) [eV]	RMS(Freq) [cm-1]
BLYP/GO	0.046	0.53	0.04	102
LDA./GO	0.052	1.50	0.22	162
BLYP/MT	0.147	1.52	0.54	313
BP/MT	0.136	1.78	0.25	294
HCTH/MT	0.140	1.72	0.54	283
LDA/MT.	0.125	2.48	0.31	301
OLYP/MT	0.129	1.66	0.34	267
PBE/MT	0.133	1.90	3.82	287
revPBE /MT	0.135	1.77	3.85	286
BLYP/6-311G*	0.038	0.88	0.05	38
B3LYP/6-311G*	0.020	0.89	0.06	35
MP2FC/6-311G*	0.008	0.67	0.38	80
MP4/6-311G*	0.030	0.56	0.32	41
QCISD(T)/6-311G*	0.032	0.57	0.31	38
CCSD(T)/6-311G*	0.033	0.57	0.31	41

8.1.6 Conclusiones

Se hizo un análisis de los parámetros necesarios para el cálculo de energía con CPMD en sistemas estudiados en la Ref. 34 y sistemas cuyos parámetros geométricos están documentados en la base de datos del NIST⁴⁴.

Los resultados hallados para la energía de corte, E_{cut} indican que no necesariamente debe ser aquel para el cual se observa convergencia en la energía total del sistema, sino que puede ser inferior a ese valor ya que no afectaría demasiado ni el *ordenamiento* ni la optimización de su geometría.

La comparación del análisis de pseudopotenciales y funcionales de correlación con datos experimentales y cálculos mejor aproximados muestra que la calidad de los resultados depende principalmente del tipo de PP utilizado. Los métodos con mejores funcionales no logran salvar las deficiencias.

La combinación BLYP/GO da uno de los mejores rendimientos para clusters Si_nH estudiados.

Cada vez que se quiera usar MGAC/CPMD será necesario realizar este tipo de análisis para CPMD.

Optimización Global de estructuras

Si_nH , $n=4-10$, usando MGAC/CPMD

En esta Sección se muestra que es posible llevar a cabo optimizaciones globales con métodos más sofisticados que los semi-empíricos. Se realiza la búsqueda global con la implementación en paralelo del Algoritmo Genético y Teoría del Funcional de la Densidad presente en el código Carr-Parinello (CPMD), para el cálculo de energía de clusters atómicos. Los resultados muestran que la aproximación permite encontrar muchas estructuras que no fueron reportados previamente. Y en muchos casos estas nuevas estructuras presentan energías menores que las ya conocidas. MGAC/CPMD a pesar de demandar un gran costo computacional provee resultados confiables.

8.2.1 Introducción

Como fue mencionado en el Capítulo 1, la determinación y entendimiento de los factores que gobiernan la estructura de clusters de silicio de tamaño mediano son importantes debido a que son utilizados en el diseño y fabricación de dispositivos microelectrónicos. De particular interés son los clusters binarios de hidrógeno y silicio presentes en amorfos de silicios hidrogenados ($\alpha\text{-Si:H}$) y silicios porosos. El hidrógeno juega un papel importante en estos sistemas como el efecto Staebler-Wronski⁵² y la fotoluminiscencia, respectivamente. Para entender estos fenómenos es importante estudiar como la adición de un átomo de hidrógeno afecta la estructura electrónica local y geometría en estos sistemas.⁵³

Dado que sistemas amorfos y microcristales de silicio ($\alpha\text{-Si}$, $\mu\text{-Si}$, respectivamente) son difíciles de tratar computacionalmente, los efectos causados por la adición de hidrógeno pueden ser estudiados mediante el

cálculo de propiedades electrónicas y estructurales sobre pequeños clusters de silicio hidrogenado.

Prasad⁵³, *colaboradores*^{54,55,56,57,58,59}, y Yang y *colaboradores*⁶⁰, contribuyen a una completa bibliografía en la determinación de estructuras de clusters de silicio hidrogenados. Debido a las limitaciones computacionales los autores también limitan sus cálculos usando minimizaciones locales cuando utilizan Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) en el cálculo de energía o bien métodos aproximados para el cálculo de energía en una búsqueda global. Ésta es la primera vez que se usa algoritmo genético (AG) para la búsqueda global junto con Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) en el cálculo de energía.

Se reporta el uso de algoritmo genético paralelo (MGAC) para predecir las estructuras de clusters compuestos de silicio e hidrógeno Si_nH ($n=4-10$).

8.2.2 Metodología

El objetivo de MGAC es, dada una composición, la búsqueda de conformaciones de clusters tal que minimicen la energía. En la Sección 8.1 se discutió la implementación entre MGAC y CPMD³³ para determinar las geometrías de clusters usando Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).

Teoría del Funcional de la Densidad

El uso del método DFT para el cálculo de energía local hizo necesario analizar diferentes funcionales de correlación e intercambio junto con pseudo-potenciales y comparar estos resultados con aquellos que empleen métodos que consideren correlación correlación (ver sección 8.5). Basado en este análisis se eligió el funcional de correlación e intercambio de Beck y Lee, Yang y Parr^{61,62} combinado con el pseudo-potencial de Goedecker.^{63,64} Los cálculos para clusters con átomos de cuatro a siete átomos fueron hechos usando una energía de corte (E_{cut}) de 32 Ry, mientras que los cálculos para clusters más grandes fueron realizados considerando un radio de corte de 16 Ry. En la sección 8.5 se muestra que un radio de corte de 16 Ry es suficiente para obtener resultados confiables y por otra parte permiten reducir los costos

computacionales respecto del radio de corte de 32 Ry. Para evitar los efectos de borde debido al tamaño finito de la celda introducido por las condiciones periódicas usadas por el código CPMD, la longitud de la celda fue definida como el tamaño correspondiente a la dimensión más grande del cluster sumando 4 Å sobre cada lado.

Aspectos computacionales

Se aplica la implementación detallada en la sección 8.2. La Tabla 8.2.1 muestra los parámetros y tiempos de cálculos de los isómeros estudiados a partir de MGAC/CPMD.

Tabla 8.2.1. Parámetros y tiempos computacionales usados en el cálculo de estructuras de clusters atómicos de Si_nH usando el método de búsqueda global MGAC y CPMD para el cálculo de energía local. Notar que los cálculos para $n=4-7$ fueron hechos usando una energía de corte de 32 Ry, mientras que para $n=8-10$ la energía de corte fue de 16 Ry.

Sistema	Individuos en la población	Número de procesadores			Tiempo transcurrido por generación ^a	Número de generaciones
		Nivel 1	Nivel 2	Total		
Si_4H	10	4	10	40	1.5	10
Si_5H	10	5	15	75	2	15
Si_6H	15	5	20	100	2	15
Si_7H	15	7	25	175	2	20
Si_8H	20	5	25	125	2	30
Si_9H	30	5	35	175	1.5	55
Si_{10}H	30	5	43	215	1.5	50

^a El tiempo transcurrido por generación esta en horas.

8.2.3 Resultados

Estructuras de clusters Si_nH

En la Tabla 8.2.2 se presentan las energías de enlace, distancia promedio Si-Si, Si-H, y los gaps de energía ϵ_α y ϵ_β para todos los clusters de Si_nH encontrados por el método MGAC/CPMD. En la Figura 8.2.1 se muestran las estructuras correspondientes a los clusters de Si_nH ($n=4-10$). Si se comparan las estructuras de la Figura 8.2.1 con las encontradas con Prasad, colaboradores⁵³⁻⁵⁹ y Yang⁶⁰ se puede elucidar que la aproximación MGAC/CPMD

permite encontrar un mayor número de estructuras que no fueron obtenidas previamente. Las mismas están en *italic* en la Tabla 8.2.2. En muchos casos las nuevas estructuras corresponden a isómeros de menor energía que los reportados en la literatura.⁵³⁻⁵⁹

Tabla 8.2.2. Energía de enlace E_b , longitud de enlace promedio Si-Si, Si-H, gaps de energía ϵ_α y ϵ_β , modo más alto vibracional para todos los clusters de Si_nH encontrados por el método MGAC/CPMD. La entradas resaltadas corresponden a aquellas encontradas por el método MGAC/CPMD y que no fueron reportadas antes en la bibliografía.⁵³⁻⁵⁹

Isómeros	E_b [eV]	Longitud de Enlace [Å]		α -Gap [eV]	β -Gap [eV]	Frecuencias [cm^{-1}]
		Si-Si	Si-H			
Si_4H -a ^{a,b}	2.742	2.344	1.511	1.674	1.971	2064
Si_5H -a ^b	2.901	2.389	1.491	1.197	2.126	2223
Si_5H -b ^{a,b}	2.869	2.425	1.501	0.672	2.701	2167
Si_5H -c ^{a,b}	2.847	2.497	1.730	1.038	2.186	1338
Si_6H -a ^b	3.006	2.480	1.506	0.953	2.212	2325
Si_6H -b ^a	2.982	2.416	1.502	1.344	1.543	2327
Si_6H -c	2.962	2.484	1.498	1.567	1.085	2146
Si_7H -a	3.032	2.522	1.425	1.602	1.611	2454
Si_7H -b ^{a,b}	3.024	2.513	1.507	1.071	2.554	2416
Si_7H -c	2.994	2.518	1.519	1.818	1.075	2011
Si_7H -d	2.991	2.467	1.499	1.584	1.524	2108
Si_7H -e	2.979	2.475	1.503	0.814	1.398	2288
Si_8H -a ^b	3.056	2.472	1.529	0.672	1.687	2136
Si_8H -b ^a	3.050	2.525	1.531	1.192	1.171	2088
Si_8H -c	3.044	2.514	1.537	0.832	1.483	2106
Si_8H -d	3.042	2.517	1.530	1.346	1.122	2112
Si_8H -e	3.042	2.517	1.530	1.341	1.124	2092
Si_9H -a ^b	3.100	2.488	1.530	0.970	1.360	2110
Si_9H -b	3.099	2.496	1.529	0.973	1.367	2177
Si_9H -c	3.099	2.508	1.528	1.289	1.308	2327
Si_9H -d	3.098	2.495	1.526	1.117	1.155	2365
$Si_{10}H$ -a ^a	3.173	2.515	1.533	1.408	1.366	2020
$Si_{10}H$ -b	3.172	2.486	1.524	1.165	1.466	2443
$Si_{10}H$ -c	3.171	2.504	1.522	1.257	1.455	2445
$Si_{10}H$ -d	3.166	2.506	1.517	1.397	0.979	2429

^a Reportados por Prasad y colaboradores⁵³⁻⁵⁹

^b Reportados Yang y colaboradores⁶⁰

La inspección del cálculo de frecuencias indica que todas las estructuras son estables.



(a) 2.742



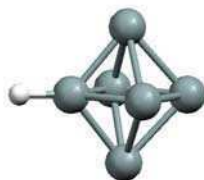
(a) 2.901



(b) 2.869



(c) 2.847



(a) 3.006



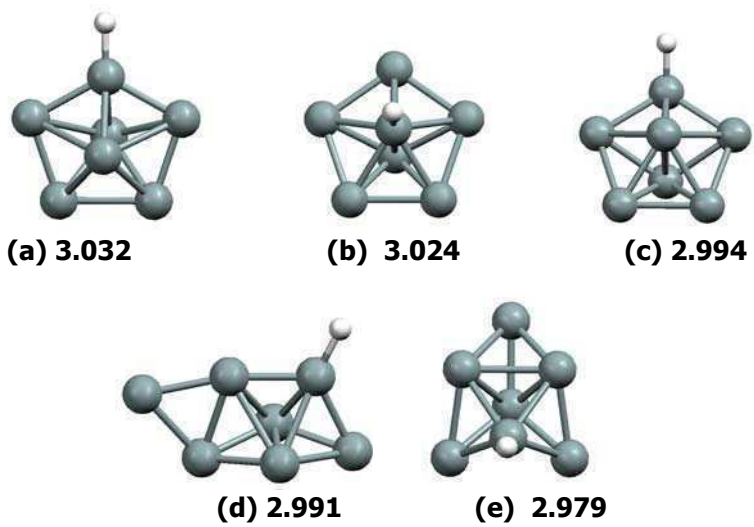
(b) 2.982



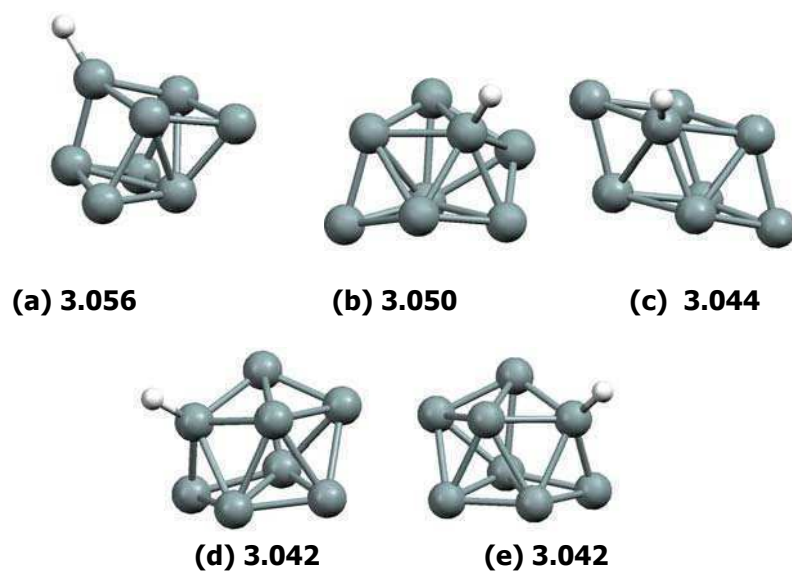
(c) 2.962

Figura 8.2.1. Se reportan los mejores isómeros encontrados por MGAC/CPMD. Las energías de enlace están indicadas en eV.

Si₇H



Si₈H



Continuación de la Figura 8.2.1

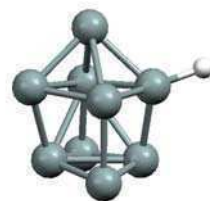
Si₉H



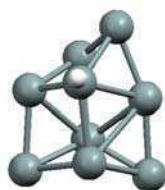
(a) 3.100



(b) 3.099

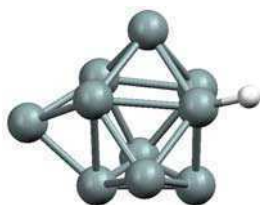


(c) 3.099

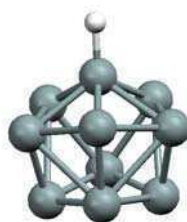


(d) 3.098

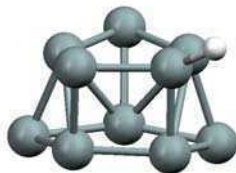
Si₁₀H



(a) 3.173



(b) 3.172



(c) 3.171



(d) 3.166

Continuación de la Figura 8.2.1

Si se observan las frecuencias más altas de cada uno de los sistemas, en su mayoría corresponden a un modo que representa principalmente al desplazamiento del hidrógeno junto con un leve desplazamiento del silicio al que se encuentra unido. Las frecuencias son del orden de 2000cm^{-1} al igual que la hallada experimentalmente para el sistema SiH (2042cm^{-1} , Ref.⁴⁴). Si₅H (c) es el único que presenta dos enlaces con el hidrógeno y como consecuencia este modo vibracional está ausente.

El Si₄H corresponde a cuatro átomos de silicio formando un rombo y el átomo de hidrógeno unido a uno de los átomos de silicio. De la comparación de la longitud de enlace Si-Si con aquellos encontrados en la Ref. 65 para el Si₄, se ve que los mismos se reducen en 0.08 \AA debido a la adición del átomo de hidrógeno. El Si₄H encontrado por MGAC/CPMD está de acuerdo con lo reportado en las Ref.53-59.

Para el Si₅H se encontraron los tres isómeros de menor energía que se muestran en la Fig 8.2.1: Si₅H-a se corresponde con la nueva estructura reportada por Yang *y colaboradores*⁶⁰ empleando cálculos *all electron* a nivel DFT. Los cuatro átomos de silicios no unidos al hidrógeno definen un ángulo diedro de 142° . La longitud de enlace promedio Si-Si es de 2.389 \AA y la longitud de enlace Si-H es de 1.491 \AA . Si₅H-b y Si₅H-c corresponden a aquellos reportados por Balamurugan y Prasad⁵⁸, pero en el caso Si₅H-c, que presenta un átomo de hidrógeno unido a dos silicios no es el más estable de acuerdo con lo reportado por Yang *y colaboradores*.⁶⁰ Si bien la longitud de enlace promedio Si-Si coincide con aquella reportada en la Ref. 65 para el Si₅, los ángulos de enlace y ángulos diedros cambian en aproximadamente 5° , debido a la presencia del átomo de hidrógeno.

Para el Si₆H-a la longitud de enlace Si-H es de 1.506 \AA , el hidrógeno y los cuatro átomos de silicio están en un plano, y los dos silicios restantes están uno por encima y el otro por debajo yaciendo en un plano ortogonal formado por los cuatro átomos de silicio. La longitud de enlace Si-Si es de 2.480 \AA . El correspondiente isómero Si₆ muestra una longitud de enlace promedio de 2.434 \AA y un ángulo diedro de 24° en lugar de los cuatros silicios en un plano. Si₆H-b coincide con el reportado por Balamurugan y Prasad.⁵⁸ Con una energía 0.02 eV

más alta, se encuentra que el isómero $\text{Si}_6\text{H}-c$ difiere del $\text{Si}_6\text{H}-b$ en el sitio en el que se inserta el átomo de hidrógeno.

$\text{Si}_7\text{H}-a$ y $\text{Si}_7\text{H}-c$ son nuevos isómeros, con estructuras muy similares al $\text{Si}_7\text{H}-b$, reportada por Balamurugan y Prasad.⁵⁸ Un pentágono de silicios caracteriza a estos isómeros, y los mismos difieren solamente en la inserción del átomo de hidrógeno. $\text{Si}_7\text{H}-d$ y $\text{Si}_7\text{H}-e$ son también nuevos isómeros reportados en este trabajo. La estructura de silicios puros presente en los isómeros a, c y e fue informada previamente⁶⁵, sin embargo los mismos presentan una longitud de enlace promedio Si-Si reducida en 0.03 Å debido a la presencia del átomo de hidrógeno.

Se encontraron cinco configuraciones estables para el Si_8H : el isómero $\text{Si}_8\text{H}-a$ fue informado por Yang y colaboradores⁶⁰, el isómero $\text{Si}_8\text{H}-b$ fue hallado previamente por Balamurugan y Prasad⁵⁸ y los isómeros $\text{Si}_8\text{H}-c$, $\text{Si}_8\text{H}-d$ son nuevas estructuras producidas por MGAC/CPMD. La longitud de enlace Si-H es de 1.529 Å para el isómero a, 1.531 Å para el b, 1.537 Å para el c, 1.530 Å para el d y el e, los cuales son imágenes especulares el uno con el otro. Las correspondientes longitudes de enlace promedio Si-Si son 2.472 Å, 2.525 Å, 2.514 Å, y 2.517 Å, respectivamente. Comparando las estructuras con los Si de la Ref.65 se observa que la adición de un átomo de hidrógeno incrementa la simetría de los mismos.

Se hallaron cuatro isómeros para el Si_9H ; la estructura $\text{Si}_9\text{H}-a$ y $\text{Si}_9\text{H}-b$ son estructuras espejos la una de la otra. Yang y colaboradores⁶⁰ también informaron este isómero. La longitud de enlace promedio es del orden de 2.50 Å, y la distancia Si-H va entre 1.526 Å y 1.529 Å. Si se comparan las estructuras de silicio con aquellos Si_9 de la Ref. 65 se puede concluir que las longitudes de enlace Si-Si son más cortas en 0.05 Å y pueden ser asociados a aquellos Si_9 .

Se informan cuatro isómeros para el Si_{10}H ; el estado fundamental es el mismo que el encontrado por Balamurugan y Prasad⁵⁸; la longitud de enlace promedio es de 2.515 Å para el isómero $\text{Si}_{10}\text{H}-a$, 2.486 Å para el isómero $\text{Si}_{10}\text{H}-b$, y 2.505 Å para $\text{Si}_{10}\text{H}-c$ y $\text{Si}_{10}\text{H}-d$. Las correspondientes longitudes de enlace Si-H son 1.533 Å, 1.524 Å, 1.522 Å, y 1.517 Å, respectivamente.

Si bien los resultados están de acuerdo con las configuraciones de pequeños clusters de Si_nH halladas en búsquedas previas, se han encontrado un mayor número de nuevos isómeros en los clusters más grandes estudiados aquí. Esto indica que la búsqueda global será importante en clusters de mayor tamaño. Notar que en los isómeros más estables el hidrógeno está unido a un átomo de silicio y sobre la periferia del cluster puro de silicio. El Hidrógeno prefiere enlazarse tanto con átomos de Silicio altamente coordinados como con átomos de Silicio de baja coordinación. El primer caso puede ser atribuido a la alta electronegatividad del átomo de Hidrógeno comparada con la del átomo de Silicio mientras que el segundo se debe a la presencia de enlaces “pendientes” propios del cluster de silicio.^{53,60}

8.2.4 Conclusiones

En este trabajo se ha demostrado claramente que es posible, usando fuentes computacionales corrientes, realizar una búsqueda global de estructuras de clusters atómicos medianos mediante el método de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Los resultados muestran que este procedimiento es más confiable que aproximaciones previas basadas sobre una mayor aproximación del cálculo de energía y/o el espacio de búsqueda restringido. La habilidad de MGAC/CPMD de encontrar a los mejores isómeros que aquellos previamente encontrados es una clara justificación para su uso a pesar del costo computacional adicional necesario para los cálculos de energía. La búsqueda global se incrementa con el tamaño del cluster. El diseño MGAC/CPMD permite tomar ventajas del uso de grandes centros de cómputo haciendo posible grandes cálculos mediante el uso de cómputos en paralelo.

Transición de la absorción exo a endo del átomo de Cu en clusters de CuSi_n ($n=6, 8$ y 10)

El cobre es una impureza común en la manufactura de dispositivos de silicio, que altera las propiedades electrónicas de semiconductores de silicio. Varios autores han postulado que existe una transición de la absorción exo a endo del átomo de Cu en clusters de Si_n y muestran que para n mayor que 9 es posible encontrar clusters endohédricos. En esta Sección se muestra a partir de una búsqueda global y mediante el uso de MGAC/CPMD, que para $n > 10$ se detectan clusters endohédricos. Además se demuestra que la implementación MGAC/CPMD permite hallar este tipo estructuras no encontradas previamente por la implementación MGAC/MSINDO.

8.3.1 Introducción

El silicio es un material importante en dispositivos electrónicos, y los clusters de silicio son de gran interés en *nano-materiales*, en la fabricación de circuitos integrados y celdas solares. Las propiedades electrónicas de estos dispositivos pueden ser influenciadas por la presencia de impurezas de metales de transición, siendo los contactos de metal-silicio y su manipulación controlada, elementos esenciales en ingeniería microelectrónica.^{66,67} Luego, clusters de *metal de transición-silicio* son importantes en el diseño de *nano-dispositivos*.

La síntesis de *nano-estructuras* a partir del ensamblaje de clusters requiere de la obtención de bloques constructores que se caractericen por ser químicamente estables y que interactúen débilmente el uno con el otro. Si bien átomos de silicio y carbono pertenecen al Grupo IV-A de la Tabla Periódica, las

estructuras geométricas de sus clusters son diferentes. Clusters de silicio de tamaño mediano forman estructuras compactas tridimensionales mientras que clusters de carbono privilegian las estructuras planas o lineales. Esta diferencia se debe a que los átomos de silicio privilegian la coordinación correspondiente a la hibridación sp^3 en lugar de la sp^2 y que, por el contrario, los átomos de carbono prefieren la hibridación sp , sp^2 o sp^3 . Clusters de silicio, son químicamente reactivos debido a los "enlaces pendientes" o bien electrones de valencia desapareados y como consecuencia las *cajas* de silicio resultan ser inestables. Una forma posible de estabilizar estas *cajas* es que encapsulen un átomo de metal.^{12,68}

En 1987 Beck⁶⁹ fue el primero en observar clusters estables heterogéneos de tamaño mediano de metal de transición (MT)- Si_n con MT=Cr, Mo, W, $n = 16-18$. En su análisis sobre el espectro de masa del $CuSi_n$ muestra que el producto más intenso es debido al $CuSi_{10}$, que no hay reacción cobre-silicio en productos que contienen menos de seis átomos de silicio así como tampoco se observan productos con más de un átomo de Cu.⁷⁰ Además, Andriotis y colaboradores⁷¹ mostraron que nanotubos de silicio pueden ser estabilizados cuando se encapsula una cadena lineal de átomos de metales de transición.

Recientemente K. Koyasu et. al.⁶⁸ generaron clusters binarios MSi_n (M=Sc, Y, Lu, Ti, Zr, Hf, V, Nb y Ta) mediante un método de doble vaporización-láser. En el mismo, barras de Si y metal de transición (M) son vaporizadas en forma independiente por medio de láseres de doble frecuencia Nd^{3+} :YAG. Se emplean pulsos de gas de He supersónico para recombinar y enfriar la vaporización de los metales (atomizados) producida por estos láseres. Con válvulas de alta presión fijan la misma a 100atm, presión necesaria para la formación efectiva de estos clusters MSi_n . Para analizar la estabilidad electrónica midieron el espectro fotoelectrónico de los MSi_n^- y hallaron los HOMO-LUMO Gaps y las energías verticales principales (VDE). Estas últimas se relacionan con la afinidad electrónica (EA) de las especies neutras. Además, para obtener información sobre la estructura geométrica de los clusters binarios, midieron la reactividad de absorción de vapor de agua de los mismos por medio de un

Tubo Reactor de Flujo (FTR). El vapor de agua es diluido con 1.5 atm de gas He e inyectado dentro del FTR. El cluster binario se mezcla con el gas reactante pulsado al FTR y reacciona con la molécula reactante. Se realizan mediciones con el espectrómetro de masa (TOF) antes y después de la reacción, y se determina a partir de los mismos la absorción reactiva relativa. La reactividad de los Si_n es generalmente menor a la de los metales de transición, la reactividad es sensible a la ubicación del metal (M), alta o baja reactividad corresponde a un átomo de metal exterior o interior, respectivamente. Se espera que los M@Si_n tipo *cajas* no muestren reactividad y que el umbral en el tamaño del cluster para la reactividad indique entonces un cambio de estructura hacia las de tipo *cajas*.

Predecir y caracterizar estructuras *metal de transición-silicio* es relevante en la investigación *nano-tecnológica*. El estudio de propiedades electrónicas de clusters de *metal de transición-silicio* está aún en su fase preliminar. Varios autores^{68,72} han postulado que existe una transición de absorción *exo* a *endo* del átomo de Cu al cluster de Si_n y muestran que para $n > 9$ es posible encontrar clusters endohédricos. Desafortunadamente no hay búsqueda global que confirme esta observación.

En este Capítulo se determinan las estructuras y estabilidad relativa de la serie de clusters CuSi_n ($n=6, 8$ y 10). Se hace un análisis de la reactividad de los isómeros más estables de cada sistema y uno más detallado de los isómeros tipo caja. Se analizan las propiedades electrónicas de los diferentes isómeros encontrados por el método MGAC/CPMD y se calculan sus frecuencias vibracionales con el fin de discriminar estados de transición (TS) de aquellas estructuras que corresponden a mínimos globales de energía.

8.3.2 Metodología

Con el fin de encontrar los isómeros, CuSi_n ($n=6, 8$ y 10) más estables se emplea la metodología MGAC^{73,74} que utiliza algoritmo genético paralelo (AG).

CPMD, proceso de validación: MGAC se combina con la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) en la minimización local de la energía (dado por el código CPMD³³). Se usa el pseudopotencial de Goedecker y *colaboradores*⁶⁴,

y el funcional de correlación de intercambio *PBE* (Perdew-Burke-Ernzerhof)⁷⁵ con una energía de corte de 100 Ry y una celda de longitud 8 Å mayor a la máxima longitud del tamaño del cluster. Estos parámetros fueron determinados siguiendo el procedimiento descrito en la Sección 8.4 de este Capítulo. El pseudo-potencial fue elegido luego de comparar el rms (la desviación cuadrática media) entre datos experimentales y predichos de longitud de enlace, energías de enlace y frecuencias vibracionales para el Si₂, Cu₂ y SiCu. Se utilizaron diferentes funcionales de correlación de intercambio implementados en el código CPMD y métodos *all electron*. Los resultados de esta comparación se presentan en la Tabla 8.3.1, que muestra la combinación GO/PBE como mejor aproximación a DFT y que es comparable con las aproximaciones *all electron* consideradas en la comparación.

Tabla 8.3.1. Rms entre parámetros geométricos experimentales y calculados de distancias de equilibrio (**Re**), energía de enlace (**E_b**), y frecuencias vibracionales (**Freq**) para los sistemas Si₂, Cu₂ y SiCu con **E_{cut}**=100 Ry.

Método	Re [Å]	E _b [eV]	Freq [cm ⁻¹]
PBE/GO	0.070	0.301	53
BP/GO	0.070	0.277	56
LDA/GO	0.098	0.547	62
B3LYP/GEN	0.040	0.162	16
LCGTO-LSD	0.020	0.520	49
LCGTO-GGA	0.050	0.180	60
Cálculos			
All electron			
B3LYP/6-311+G(d)	0.043	0.217	19
MP4(6s,5p,3d,1f)	0.019	0.149	2
QCISD/6-311+G(d)	0.038	0.420	16
QCISD(T)/6-311+G(d)	0.045	0.463	5
CASSCF/CASPT2	0.010	0.265	56
CASSCF/CASPT2+DK	0.081	0.058	64

Aspectos computacionales: El número de generaciones necesarias para alcanzar la convergencia fue entre 15 y 200, y el número total de procesadores empleados fue de 49 a 98. Estos parámetros se especifican en la Tabla 8.3.2.

Tabla 8.3.2. Parámetros computacionales y tiempos de ejecución usados en el cálculo de estructuras de clusters atómicos CuSi_6 , CuSi_8 y CuSi_{10} usando MGAC para la búsqueda global y CPMD para la optimización local y cálculo de energía. Los cálculos fueron hechos con una energía de corte (*cutoff*) de 100 Ry.

Sistema	Individuos en la población	Número de procesadores			Tiempo por por generación ^a	Número de Generaciones
		Level 1	Level 2	Total		
CuSi_6	14	7	7	49	24.00	15
CuSi_8	14	7	14	98	28.52	22
CuSi_{10}	10	5	16	80	9.00	200

^aEl tiempo está dado en horas. El tiempo de ejecución total de una búsqueda completa es el tiempo por generación por el número de generaciones necesarias para alcanzar la convergencia.

Análisis de Reactividad: Como se menciona en la introducción, estructuras de baja reactividad son esenciales a la hora de ser empleadas como bloques constructores. Con el fin de identificar estos bloques constructores, Hiura y colaboradores¹² confinaron clusters ionizados, con moléculas de SiH_4 y observaron que la proporción de WSi_nH_x^+ decrece cuando n se incrementa. En particular cuando $n \geq 10$, el cluster WSi_nH_x^+ crece muy lentamente y con $n > 12$ el cluster WSi_nH_x^+ es raramente encontrado aún para largos tiempos de reacción. Es decir, el cluster pierde reactividad con las moléculas de silano (SiH_4) cuando n alcanza 12. La abundancia relativa de WSi_nH_x^+ medida por el espectrómetro de masas da una medida de cuán reactivo es el cluster WSi_n^+ con moléculas de silano. Lightstone⁷⁶ y colaboradores hallaron que la energía absorbida por el cluster M_4S_6^+ que reacciona con moléculas $n\text{CO}$ se relaciona con el espectro de masa del producto. Mayor abundancia relativa implica mayor energía de absorción en valor absoluto y en consecuencia el cluster será más reactivo.

En base a estos resultados obtenidos se analiza la reactividad de los isómeros más estables junto con los clusters ***Cu@Si₁₀-h*** y ***Cu@Si₁₀-l*** de dos formas distintas:

- i) Mediante un análisis de cargas naturales.
- ii) Mediante el análisis de la energía de absorción $E_{abs} = E(CuSi_nH^+) - E(CuSi_n)$ definida como la energía que absorbe el cluster $CuSi_n$ al agregarse un protón (H^+). Sólo se consideran para este estudio los clusters $CuSi_{10-a}$, ***Cu@Si_{10-h}*** y ***Cu@Si_{10-l}***

Para este tipo de análisis se adiciona un protón (H^+) a los $CuSi_{10}$ citados, sin modificar su geometría, y las estructuras se optimizan localmente a nivel de teoría B3LYP/6-31+G*.

En este trabajo los cálculos de polarizabilidad, momentos de inercia, frecuencias e incluso los cálculos para el análisis de reactividad fueron realizados con el programa molecular Gaussian.⁷⁷

8.3.3 Resultados y discusión

CuSi₆ y *CuSi₈*: Las Figuras 8.3.1a y 8.3.1b muestran los seis isómeros de menor energía para los sistemas $CuSi_6$ y $CuSi_8$ respectivamente. Sus energías de enlace están dentro de los 0.040 eV entre el isómero más estable y el isómero en cuestión. Solamente $CuSi_6-a$, $CuSi_6-b$ y $CuSi_8-a$ fueron reportadas previamente.⁷²

En líneas generales se observa que los isómeros del $CuSi_6$ presentan a los clusters Si_6-a ³⁵ y Si_6-b ³⁵ como unidad fundamental, donde el Cu fue adicionado en la periferia de los mismos. Sin embargo, los isómeros del $CuSi_8$ presentan como isómeros de menor energía a aquellos formados por un Si_9-a ³⁵ o un Si_9-b ³⁵ donde un átomo de Si fue sustituido por un átomo de Cu o bien al Si_8-a ³⁵ al que se le adicionó un átomo de Cu. Notar que el $CuSi_6-e$ y $CuSi_6-f$ son imágenes especulares la una de la otra. En ninguno de los sistemas se encontraron isómeros tipo caja.

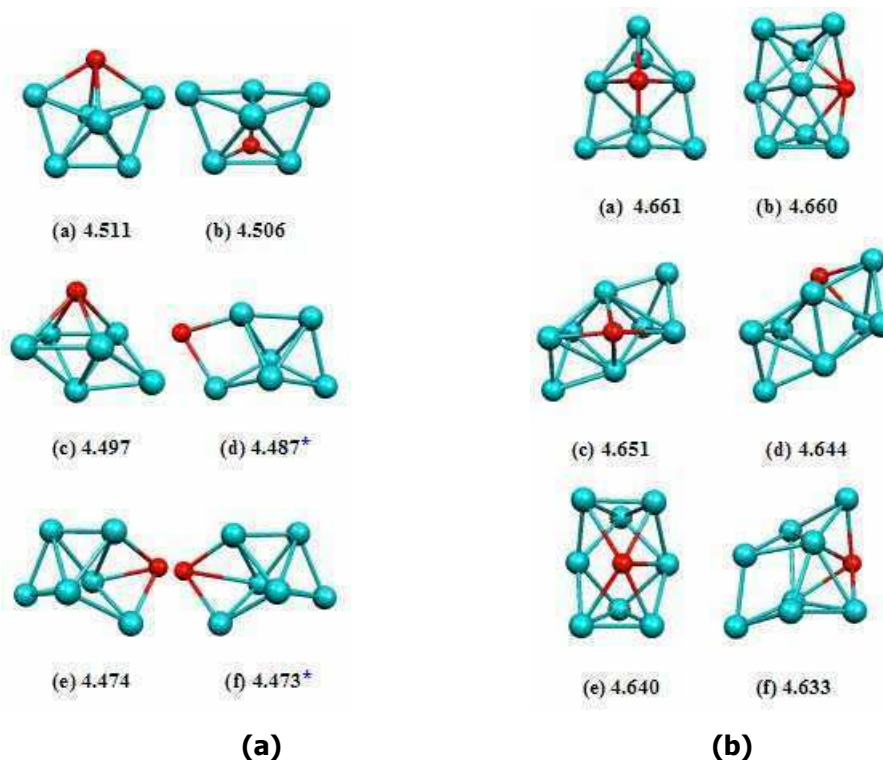


Figura 8.3.1. a) CuSi_6 , b) CuSi_8 . Se presentan las estructuras obtenidas por MGAC/CPMD y sus energías de enlace por átomo. Las energías están en eV obtenidas a partir de las energías de Si de -101.319 eV y energías del Cu de -1289.34 eV. Los estados de transición son indicados con un asterisco.

Se observa que la estructura CuSi_6 -b es similar a la CuSi_6^+ reportada por Gruene y *colaboradores*.⁷⁸ La Figura 8.3.2a muestra el espectro vibracional para el CuSi_6 -b calculado a nivel de teoría B3LYP/6-31+G*. Su modo principal de vibración en 450 cm^{-1} se corresponde con el modo principal de vibración en 430 cm^{-1} del catión CuSi_6^+ , lo que significa que efectivamente es el mismo isómero.

El espectro vibracional calculado del CuSi_8 -b muestra una tendencia próxima al del CuSi_8^+ medido por Gruene y *colaboradores*.⁷⁸ Los cuatro modos vibracionales calculados y medidos experimentalmente son: 250 cm^{-1} , 310 cm^{-1} , 360 cm^{-1} y 440 cm^{-1} ; y 275 cm^{-1} , 325 cm^{-1} , 350 cm^{-1} , $400\text{-}450 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Sin embargo, la estructura dada en esta cita bibliográfica es distinta a la del CuSi_8 -b. Nuevamente se ha encontrada una nueva estructura cuyo espectro vibracional teórico reproduce mejor al espectro vibracional experimental que la predicha en la Ref. 78 para el CuSi_8^+ .

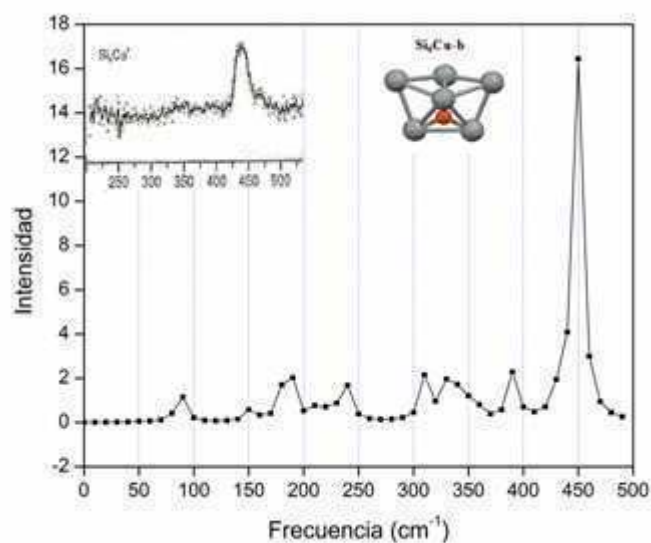
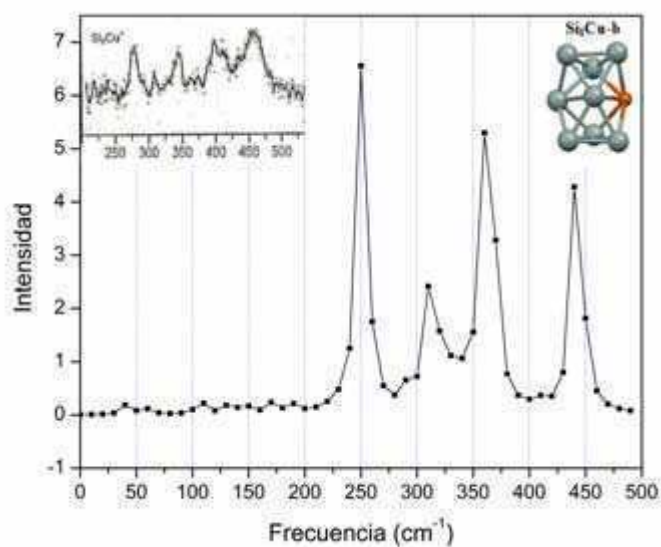


Figura 8.3.2a Espectro vibracional para el CuSi₆-b calculado al nivel de teoría B3LYP/6-31+G*. En la parte superior se encuentra el espectro experimental medido en la Ref. 78.



(b)

Figura 8.3.2.b Espectro vibracional para el CuSi₈-b calculado al nivel de teoría B3LYP/6-31+G*. En la parte superior se encuentra el espectro experimental medido en la Ref. 78.

CuSi₁₀: En la Figura 8.3.3, se reportan los doce isómeros de menor energía cuyas energías de enlace se encuentran dentro de los 0.057 eV relativos al isómero (a) de menor energía.

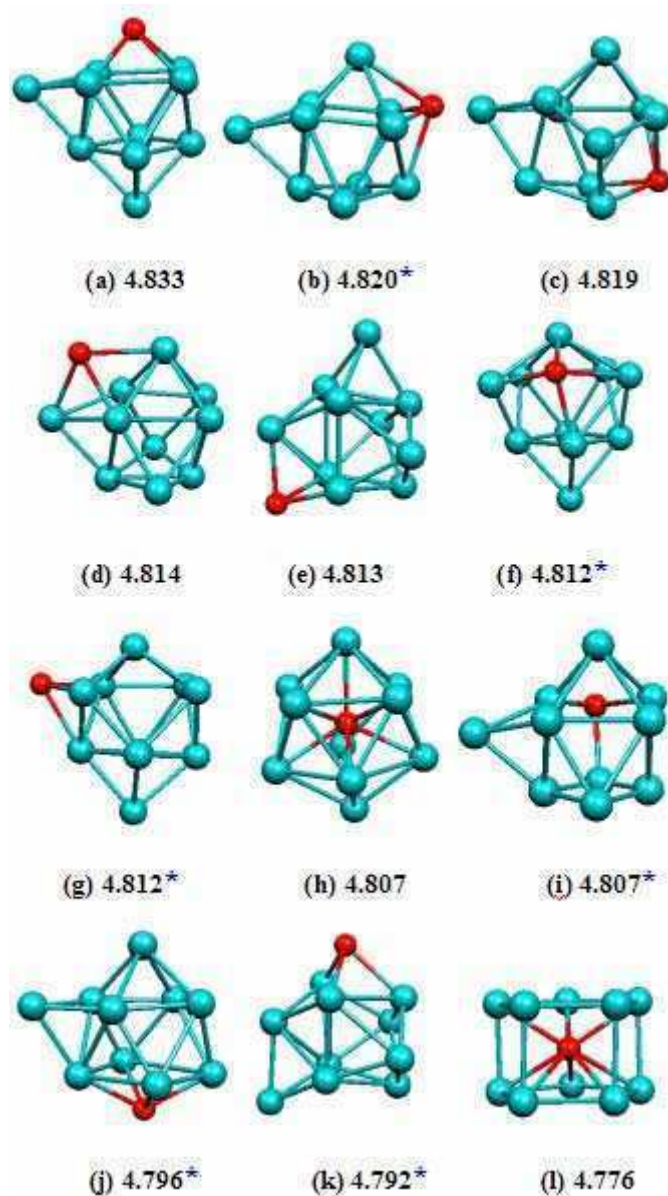


Figura 8.3.3. Se presentan las estructuras obtenidas por MGAC/CPMD y sus energías de ligadura por átomo. Las energías están en eV obtenidas a partir de las energías de Si de -101.319 eV y energías del Cu de -1289.34 eV. Los estados de transición (TS) son indicados con asteriscos.

Al igual que en los sistemas anteriores, muchos de los isómeros presentan como unidad fundamental a un cluster puro de silicios correspondiente al isómero de menor energía Si_{10}^{72} , o bien clusters puros de silicios, Si_{11}^{72} en el cual un átomo de Si fue sustituido por un átomo Cu. Sin embargo en este sistema y como consecuencia de esta búsqueda global se observan dos estructuras tipo caja cuyas energías de enlace son más bajas en tan sólo 0.007 eV para el $Cu@Si_{10}$ -h y 0.038 eV para el $Cu@Si_{10}$ -l respecto del sistema de menor energía.

En 1991 R. B. King⁷⁹ propuso un modelo topológico, basado en los electrones de valencia del átomo de Si y del átomo de Cu, para el cluster $Cu@Si_{10}$ en el cual el metal de transición fue colocado en el centro de un poliedro Si_{10} de simetría D_{4d} . Sin embargo, la optimización local del isómero $Cu@Si_{10}$ -h imponiendo la simetría D_{4d} no converge a un estado estable.

En 1973 Jahn Teller⁸⁰ probó que una molécula poliatómica no lineal no puede tener una configuración nuclear de equilibrio (un mínimo de energía) que corresponda a orbitales moleculares degenerados. Como los orbitales degenerados surgen de la simetría de la geometría, el teorema de Jahn Teller da como consecuencia una estructura de menor simetría de aquella que se podría esperar. Se cree que esta es una de las razones por la que no fue posible hallar la estructura D_{4d} propuesta por R. B. King.⁷⁹

Recientemente Hossain *y colaboradores*⁸¹ observaron que la estructura $Cu@Si_{10}$ -l, también hallada por MGAC/CPMD, es más estable que aquella reportada por R. B. King. No obstante, si se optimizan localmente los isómeros $Cu@Si_{10}$ -h y $Cu@Si_{10}$ -l al mismo nivel de teoría que Hossain et. al., B3LYP/6-31+G*, $Cu@Si_{10}$ -l es de menor energía que $Cu@Si_{10}$ -h en sólo 0.044 eV.

En la Tabla 8.3.2 se presentan las energías de incrustación (EE), el potencial de ionización vertical (VIP), la afinidad electrónica vertical (VEA), los gaps ϵ_{α} y ϵ_{β} para los $CuSi_n$ encontrados por el método MGAC/CPMD. La energías de incrustación (EE) de un átomo de Cu dentro o fuera del cluster Si_n se define como $EE = E[Si_n] + E[Cu] - E[CuSi_n]$, donde $E[Si_n]$ es la energía del isómero más estable Si_n (Si_6 y Si_8 de la Ref. 34, Si_{10} de la Ref. 72). EE es la

energía necesaria para remover un átomo de Cu del CuSi_n ó bien el incremento de energía debido al agregar un átomo de Cu al sistema Si_n .

Tabla 8.3.2. Se presentan las energías de incrustación (**EE**), el potencial de ionización vertical (**VIP**), la afinidad electrónica vertical (**VEA**), los gaps ϵ_α y ϵ_β para el CuSi_n encontrados por el método MGAC/CPMD. Las estructuras son presentadas en las Figuras 1 y 2. La notación en *italic* corresponde a aquellos isómeros encontrados por el método MGAC/CPMD que no fueron reportados antes en la literatura.⁷²

Isomero	EE (eV)	VIP(eV)	VEA(eV)	ϵ_α gap (eV)	ϵ_β gap (eV)
CuSi₆-a	2.857	7.156	2.301	1.035	1.399
CuSi₆-b	2.824	6.922	2.094	1.207	1.392
<i>CuSi₆-c</i>	2.757	6.929	2.142	1.194	1.174
<i>CuSi₆-d</i>	2.689	7.009	2.308	1.165	1.585
<i>CuSi₆-e</i>	2.595	6.943	2.281	1.218	1.490
<i>CuSi₆-f</i>	2.588	6.806	2.138	1.319	1.279
CuSi₈-a	3.533	7.001	2.652	0.757	1.269
<i>CuSi₈-b</i>	3.523	7.111	2.465	1.112	1.540
<i>CuSi₈-c</i>	3.443	6.887	2.427	0.696	1.336
<i>CuSi₈-d</i>	3.382	6.807	2.382	0.979	1.490
<i>Si₈Cu-e</i>	3.345	6.943	2.293	1.374	0.885
<i>CuSi₈-f</i>	3.279	6.893	2.498	0.897	0.956
CuSi₁₀-a	2.269	6.557	2.338	1.395	1.377
<i>CuSi₁₀-b</i>	2.120	6.385	2.358	1.298	0.965
<i>CuSi₁₀-c</i>	2.114	6.340	2.278	1.682	1.081
<i>CuSi₁₀-d</i>	2.057	6.203	2.060	1.982	0.754
CuSi₁₀-e	2.044	6.172	2.187	1.777	0.798
<i>CuSi₁₀-f</i>	2.035	6.701	2.265	1.445	1.217
CuSi₁₀-g	2.031	6.729	2.379	1.346	1.211
<i>Cu@Si₁₀-h</i>	1.977	6.570	2.321	1.938	0.780
CuSi₁₀-I	1.976	6.256	2.179	1.719	0.830
<i>CuSi₁₀-j</i>	1.858	6.958	2.753	0.895	1.392
CuSi₁₀-k	1.812	6.545	2.516	0.909	1.171
Cu@Si₁₀-l	1.634	6.759	2.702	0.262	0.967

En ella se muestra que la EE presenta la misma tendencia que VEA, resultado esperable ya que VEA no es otra cosa que la energía necesaria para

agregar un electrón al sistema, y la EE es la energía necesaria para agregar un átomo de Cu. La configuración electrónica del átomo de Cu es $Ar[3d^{10}4s^1]$ por lo que tiene un electrón en la capa de valencia.

La energía de incrustación (EE) de los sistemas $CuSi_6$ y $CuSi_{10}$ es más chica que la energía de incrustación del $CuSi_8$ en alrededor de 0.8 eV y 1.3 eV, respectivamente. Esto indica la eficiente eliminación del átomo de Cu en ambos sistemas de acuerdo con lo publicado por Jaeguer y colaboradores⁸², quienes en sus experimentos de fotodisociación detectaron, para los sistemas $CuSi_6^+$ y $CuSi_{10}^+$, gran abundancia de clusters Si_6^+ y Si_{10}^+ .

En la Tabla 8.3.3 se muestran los IPs y EAs, verticales y adiabáticos de los isómeros más estables correspondientes a los sistemas $CuSi_n$ y Si_n . Estudios experimentales realizados por Kishi y colaboradores⁸³ revelan que existe un paralelismo entre los potenciales de ionización (IP) de clusters Si_nNa ($n=4-11$) y la afinidad electrónica (EA) correspondiente a los clusters Si_n . Sin embargo esta correlación no se observa en los clusters $CuSi_n$ ($n=4-10$) (ver Tabla 8.3.3). Esto puede atribuirse al tipo de interacción *metal-átomos de silicio*, en los primeros es únicamente iónica y en los últimos es una mezcla de interacción iónica covalente.⁸⁴ Sólo existe una tendencia similar de la afinidad electrónica adiabática (AEA) entre clusters de $CuSi_n$ y sus correspondientes Si_n igual a la que fue hallada por Xiao y colaboradores.⁷²

Tabla 8.3.3. Se muestran los IPs y EAs, verticales y adiabáticos de los isómeros más estables correspondientes a los sistemas $CuSi_n$ y Si_n .

Adiabático		IP		EA	
n	Si_n	$CuSi_n$	Si_n	$CuSi_n$	
6	7.449	6.967	2.018	2.407	
8	7.084	6.815	2.226	2.814	
10	7.763	6.075	2.215	2.724	
Vertical		IP		EA	
n	Si_n	$CuSi_n$	Si_n	$CuSi_n$	
6	7.146	7.156	1.922	2.301	
8	7.413	7.006	1.757	2.652	
10	7.856	6.557	1.971	2.338	

Tabla 8.3.4. Se presentan las polarizabilidades por átomo (α/m), el módulo del momento de inercia relativo al componente del momento de inercia máximo (I/I_c), y longitud de enlace Si-Si y Si-Cu para el CuSi_n . La notación en *italic* corresponde a aquellos isómeros encontrados por el método MGAC/CPMD que no fueron reportados antes en la literatura.⁷²

Isómeros	$\alpha/m[\text{au}]$	I/I_c	Longitud de enlace	
			Si-Si[Å]	Si-Cu[Å]
CuSi₆-a	34.184	1.352	2.492	2.372
CuSi₆-b	35.069	1.430	2.439	2.323
<i>CuSi₆-c</i>	<i>35.122</i>	<i>1.540</i>	<i>2.475</i>	<i>2.399</i>
<i>CuSi₆-d</i>	<i>36.472</i>	<i>1.375</i>	<i>2.436</i>	<i>2.254</i>
<i>CuSi₆-e</i>	<i>36.261</i>	<i>1.375</i>	<i>2.448</i>	<i>2.452</i>
<i>CuSi₆-f</i>	<i>36.031</i>	<i>1.406</i>	<i>2.463</i>	<i>2.341</i>
CuSi₈-a	33.554	1.590	2.474	2.363
<i>CuSi₈-b</i>	<i>33.618</i>	<i>1.452</i>	<i>2.477</i>	<i>2.398</i>
<i>CuSi₈-c</i>	<i>34.041</i>	<i>1.390</i>	<i>2.504</i>	<i>2.352</i>
<i>CuSi₈-d</i>	<i>34.115</i>	<i>1.415</i>	<i>2.479</i>	<i>2.341</i>
<i>Si₈Cu-e</i>	<i>34.208</i>	<i>1.534</i>	<i>2.472</i>	<i>2.432</i>
<i>CuSi₈-f</i>	<i>34.313</i>	<i>1.391</i>	<i>2.491</i>	<i>2.429</i>
CuSi₁₀-a	32.735	1.566	2.493	2.349
<i>CuSi₁₀-b</i>	<i>32.620</i>	<i>1.561</i>	<i>2.461</i>	<i>2.338</i>
<i>CuSi₁₀-c</i>	<i>32.698</i>	<i>1.578</i>	<i>2.447</i>	<i>2.317</i>
<i>CuSi₁₀-d</i>	<i>32.480</i>	<i>1.537</i>	<i>2.517</i>	<i>2.365</i>
CuSi₁₀-e	32.784	1.536	2.513	2.232
<i>CuSi₁₀-f</i>	<i>32.162</i>	<i>1.541</i>	<i>2.486</i>	<i>2.308</i>
CuSi₁₀-g	32.085	1.573	2.507	2.310
<i>Cu@Si₁₀-h</i>	<i>31.280</i>	<i>1.677</i>	<i>2.580</i>	<i>2.352</i>
CuSi₁₀-I	32.542	1.403	2.480	2.333
<i>CuSi₁₀-j</i>	<i>32.393</i>	<i>1.560</i>	<i>2.492</i>	<i>2.309</i>
CuSi₁₀-k	32.863	1.571	2.502	2.268
Cu@Si₁₀-l	33.780	1.568	2.475	2.440

Pouchan y colaboradores⁸⁵ mostraron que existe una relación entre la polarizabilidad y el tipo de estructura de los clusters Si_n , compacta, *oblada* (*oblate*) o *alargadas* (*prolate*). Los clusters más *alargados* son más fáciles de polarizar. Se entiende por *alargado* a aquella estructura que tiene forma de pelota de rugby o cigarrillo y por *oblada* a la que tiene forma de plato o disco. Si a , b y c son los ejes principales de inercia una estructura será idealmente compacta si las tres componentes del momento inercia \mathbf{I} son muy similares, es decir si $I_a \approx I_b \approx I_c$. Por el contrario será completamente prolada si

$I_a \ll I_b \approx I_c$ o completamente oblada si $I_a \approx I_b \ll I_c$. La relación del módulo del momento de inercia y la componente del momento de inercia máximo $|I|/I_c$ dará una idea de cuan compacta u *oblada* es la estructura.

En la Tabla 8.3.4 se presenta el módulo del momento de inercia relativo al componente del momento de inercia máximo (I/I_c), la polarizabilidad y el valor medio de las longitudes de enlace Si-Si y Si-Cu. En la mayoría de los casos no hay relación evidente entre la polarizabilidad y la forma del isómero, aunque se observa una marcada diferencia en el isómero más compacto **Cu@Si₁₀-h**, (I/I_c) = 1.677, con una polarizabilidad de 31.280 au.

En la Figura 8.3.4 se presentan las cargas *naturales* calculadas para los isómeros más estables de cada sistema y los isómeros tipo caja hallados. El átomo de Cu actúa como un "donor" de electrones en los sistemas más estables tal como observaron Xiao y colaboradores⁷². Las cargas negativas se sitúan alrededor del átomo de Cu que presenta una carga positiva. Incluso el isómero **Cu@Si₁₀-l** presenta cargas negativas en la periferia pero de un orden de magnitud menor que los isómeros más estables. Sin embargo el cluster **Cu@Si₁₀-h** hallado en esta tesis, presenta solo cargas positivas rodeando al átomo de Cu con carga negativa. Estos resultados sugieren que si se acerca un protón (H⁺) a los clusters con cargas negativas en la periferia, éste podrá ser "absorbido" fácilmente, permitiendo la "reacción" de dicho protón con el cluster. Por el contrario, la reacción del protón con el cluster **Cu@Si₁₀-h** será más difícil debido a la presencia de las cargas positivas en la superficie del mismo.

Respecto al análisis energético de absorción de los isómeros CuSi₁₀-a, Cu@Si₁₀-h y Cu@Si₁₀-l se observa que existe una marcada diferencia entre la energía absorbida por el isómero Cu@Si₁₀-h y los isómeros restantes (ver Figura 8.3.5). Esta diferencia es de aproximadamente 1.0 eV. Se espera que en este caso el espectrómetro de masa que mida al producto Cu@Si₁₀H⁺ (reactante: Cu@Si₁₀-h) presente menor intensidad comparada con las de los productos CuSi₁₀H⁺ (reactante: CuSi₁₀-a) y Cu@Si₁₀H⁺ (reactante: Cu@Si₁₀-l). Es decir, se confirmaría la baja reactividad del Cu@Si₁₀-h.

Estos resultados permiten tomar al isómero Cu@Si₁₀-h como posible bloque constructor ya que el mismo es mucho menos reactivo que el Cu@Si₁₀-l.

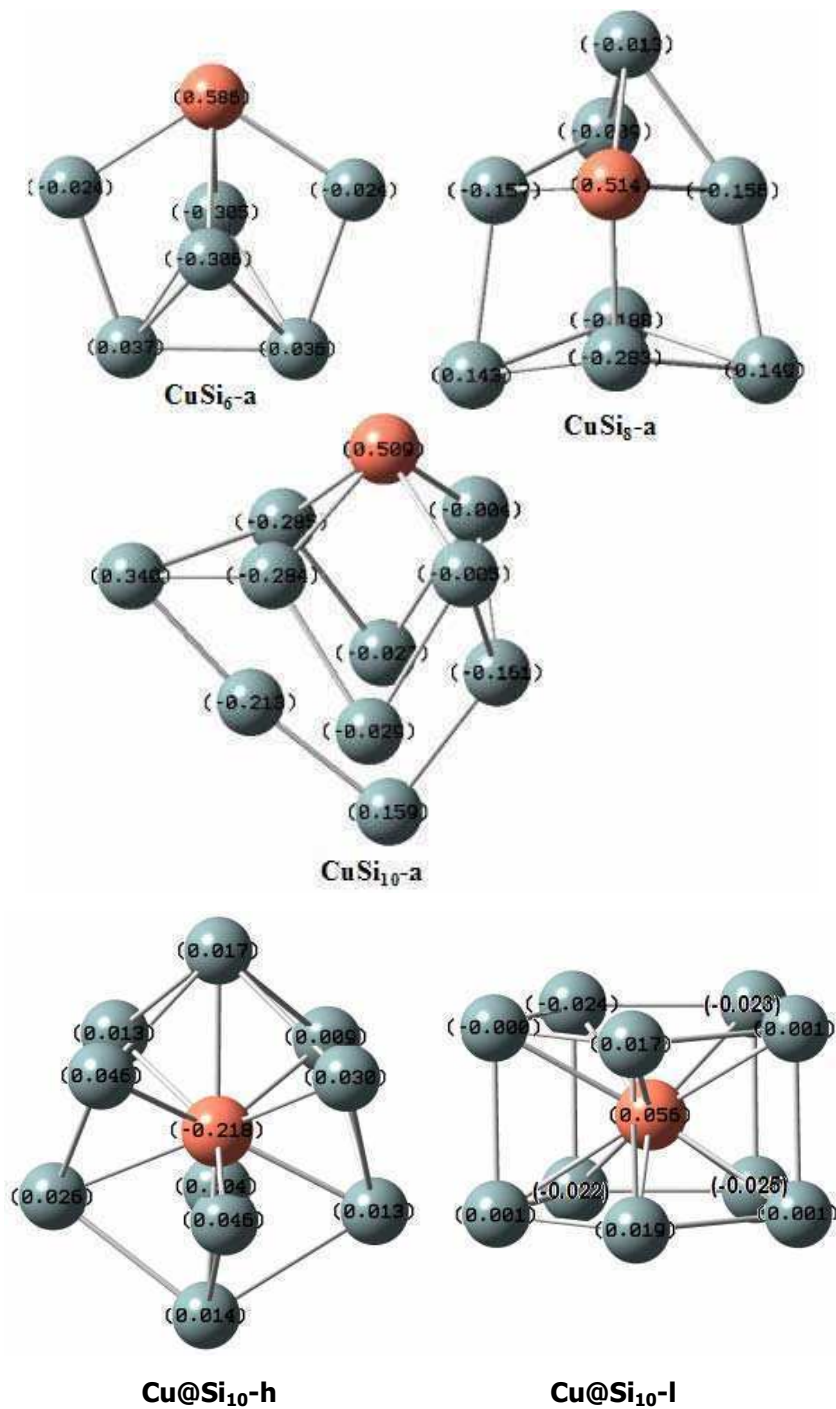


Figura 8.3.4. Se presentan las cargas *naturales* calculadas para los isómeros más estables de cada sistema junto con los isómeros Cu@Si₁₀-h y Cu@Si₁₀-l.

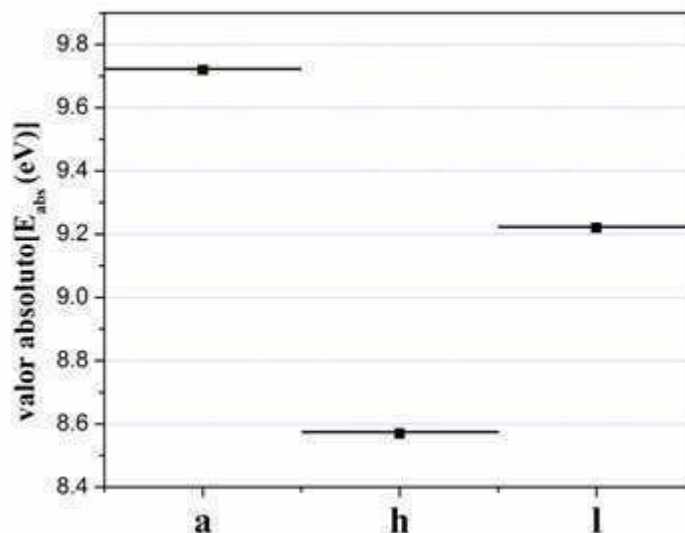


Figura 8.3.5 . Se muestra el valor absoluto de la energía de absorción del protón (H^+) sobre los clusters $CuSi_{10}$ -a, $Cu@Si_{10}$ -h y $Cu@Si_{10}$ -l, respectivamente.

8.3.4 Conclusiones

En este Capítulo, usando el método MGAC/CPMD con la aproximación GO/PBE para el cálculo de energía se mostró que la búsqueda GA no encuentra ningún cluster endohédrico para $CuSi_n$ con $n < 8$, pero si aparece para $n=10$.

Para el sistema $CuSi_8$ se encuentra un nuevo isómero cuyo espectro vibracional coincide con uno hallado experimentalmente y al que le fue asignada una estructura errónea.

Se confirma la baja reactividad de clusters tipo *caja* comparados con aquellos cuyos átomos de metal están ubicados en la periferia de los clusters puros de silicio. Se encuentra una estructura nueva de esta clase, ***Cu@Si₁₀-h***. Es importante destacar la llamativa diferencia que presenta su polarizabilidad con el resto de los isómeros y cuan compacta es la misma. Será importante realizar un estudio más profundo sobre este isómero ya que posiblemente pueda usarse como bloque constructor de posibles *nanotubos* dopados con dicho metal.

Capítulo 9

Predicción teórica de estructuras y propiedades electrónicas de clusters atómicos Si_6O_m ($m=1-11$)

El costo computacional obtenido en los cálculos previos junto con el interés en sistemas más grandes, hacen necesaria la búsqueda de posibles fragmentos en sistemas medianos que sirvan como bloques constructores de sistemas más grandes.

En este Capítulo se buscan las estructuras más estables de clusters de óxido de silicio usando MGAC/MSINDO. Las mejores estructuras encontradas fueron luego optimizadas a nivel de Teoría del Funcional de la Densidad. Se informan las mejores geometrías halladas, las energías de enlace, los Gaps, energías de disociación para aquellos canales de fragmentación más estables y polarizabilidades. Particularmente se hace un análisis de estabilidad, a nivel geométrico y mediante energía de fragmentación, de ciertos motivos que aparecen en forma reiterada en varias estructuras halladas por MGAC/MSINDO.

9.1 Introducción

Sílice (SiO_2) es un material importante, uno de los más abundantes sobre la Tierra.⁸⁶ Sus *nano*-partículas son interesantes debido a su relevancia en aplicaciones tecnológicas, dispositivos microelectrónicos y ópticos.^{87,88} El amorfo de sílice es uno de los principales materiales en la fibra óptica.⁸⁹ Entender entonces la relación entre las estructuras de clusters de sílice y sus propiedades físico-químicas es uno de los tópicos significativos en la ciencia de materiales.⁹⁰

Desde que El-Shall y colaboradores⁹¹ observaron fotoluminiscencia "hacia el azul" en clusters de sílice, diferentes autores trataron de relacionar esta observación experimental con el tamaño del Gap HOMO-LUMO.⁹² Los clusters de sílice muestran fotoluminiscencia debido a que sus estructuras son particularmente diferentes a la del material sólido.⁹³ Además, Nayak y colaboradores⁹⁴ estudiaron las estructuras y propiedades de $(\text{SiO}_2)_n$ ($n=1-6$) y Si_3O_n ($n=1,3,4$) con métodos *ab initio*, concluyendo que la fotoluminiscencia y la dependencia de las propiedades ópticas con el tamaño de estos sistemas podría estar atribuido a los defectos del oxígeno.

La estructura y propiedades de los clusters de óxido de silicio han sido estudiados tanto desde el punto de vista experimental^{95,96,97,98} como teórico^{99,100,101}. Wang y colaboradores,⁹⁶ midieron espectros fotoelectrónicos para algunos clusters aniónicos de óxidos de silicio proveyendo información sobre sus propiedades electrónicas. El grupo de Chelikowsky⁹⁹ encontró que anillos torzonados de Si_4O_4 y Si_5O_5 son más estables que los anillos planos. D. Zhang y colaboradores¹⁰², demostraron que clusters formados por anillos de dos y tres miembros (2MR y 3MR) son energéticamente más favorables que aquellos formados sólo por 2MR o 3MR lo que indica la disponibilidad de estos clusters como bloques constructores de nuevos materiales. Los experimentos muestran que los nanoalambres (SiNW) pueden ser obtenidos por evaporación termal o ablación láser de polvo de silicio junto con SiO o SiO_2 . Sin embargo los SiNWs no crecen a partir del material puro de SiO_2 . Como consecuencia de la alta producción de *nanoalambres* (SiNW) a partir de vapor de SiO, Wang y colaboradores¹⁰³ estudiaron la segregación Si_nO_n desde diversos motivos. Observaron que los agregados de silicio actúan como nucleación para promover el crecimiento de la *nanoestructura*. Es importante notar que los silicatos están presentes en todo el espacio circumestelar e interestelar. Incluso, los silicatos son los principales componentes de sistemas estelares jóvenes. Sin embargo los procesos por los cuales se produce la formación son aún poco entendidos. La especie dominante en astronomía molecular es la molécula SiO, y los mismos se aglomeran para formar silicatos ricos en oxígeno. Reber y colaboradores.¹⁰⁴ demostraron que la formación de silicatos desde moléculas SiO puede proceder

también por la conducción química SiO_2 en motivos $(\text{SiO})_n$ o bien por el enriquecimiento secuencial de oxígeno en los clusters Si_nO_m durante los procesos de crecimiento.

En este Capítulo se realiza la búsqueda de estructuras Si_6O_m ($m=1-11$) en la hipersuperficie de energía empleando Algoritmo Genético Modificado(MGAC).^{73,74} En un intento por entender mejor las propiedades electrónicas en la formación de estos clusters, se estudian dos series: i) Si_6O_m ($m= 1-6$), que pueden pensarse como pequeños clusters de Si_n a los cuales se le va sumando pequeños fragmentos de óxidos de silicio y ii) Si_6O_m ($m= 7-11$), clusters ricos en oxígeno, los cuales muestran que los más estables son aquellos con átomos de silicio altamente coordinados. Particularmente se hace un análisis de estabilidad, a nivel geométrico y mediante energía de fragmentación, de los sistemas nMRs ($n=2,3$ y 4) presentes en las estructuras estudiadas.

9.2 Metodología

Con el fin de determinar los isómeros más estables se usa MGAC descrito en el Capítulo 4. Limitaciones computacionales hacen inaccesible metodologías *ab initio* o Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) en la búsqueda extensiva de MGAC. Se adopta el semi-empírico MSINDO^{18,19}, al igual que en la búsqueda exitosa para clusters de silicio¹⁰⁵ para evaluar la energía de clusters en la búsqueda global. MGAC fue corrido cinco veces con diferentes semillas para cada uno de los sistemas estudiados, empleando en cada una de ellas una población de 60 individuos. La convergencia alcanzada va desde 60 a 500 generaciones. Los mejores isómeros seleccionados por MGAC/MSINDO fueron nuevamente optimizados a nivel de Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) usando el funcional de correlación de intercambio B3LYP, y la base 6-311G(2d). Se calcularon las frecuencias vibracionales de las estructuras optimizadas con el fin de verificar que fuesen mínimos locales. Todos los cálculos de propiedades fueron realizados con el programa molecular Gaussian.⁷⁷

9.3 Resultados y discusión

En las Figuras 9.1 a 9.5 se muestran las estructuras de los cinco isómeros más estables de los clusters Si_6O_m ($m=1-11$) obtenidos por MGAC/MSINDO y seguido por la optimización local a nivel B3LYP/6-311G(2d). Además se presentan en las mismas sus correspondientes energías de enlace por átomo respecto del isómero más estable de cada sistema. Las energías están en eV y están basadas en las energía atómica del Si de -7847.211 eV y la energía del oxígeno de -2036.020 eV. Los isómeros recuadrados son aquellos que fueron reportados previamente en la literatura.¹⁰⁶

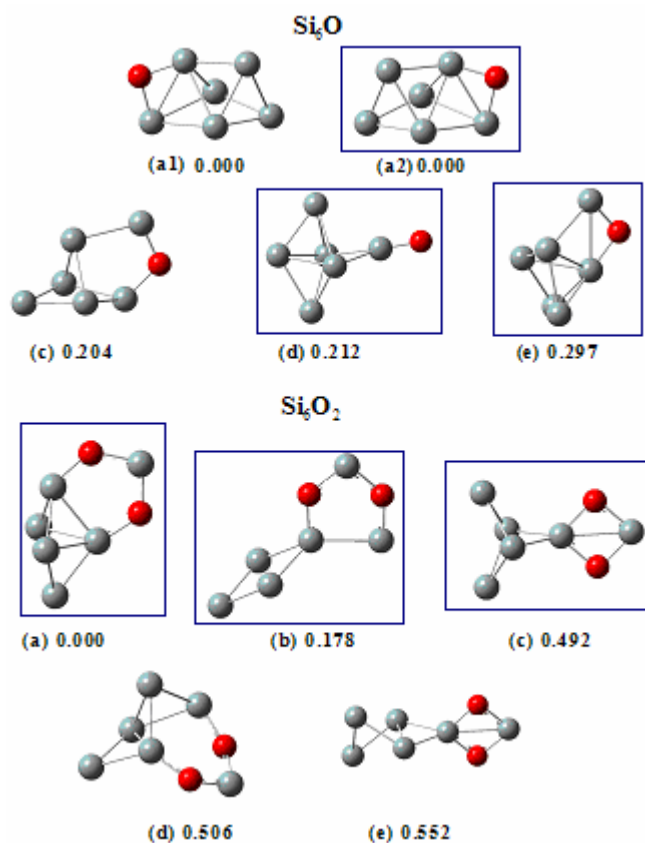


Figura 9.1. Estructuras optimizadas para los cinco isómeros de menor energía correspondientes a los sistemas Si_6O y Si_6O_2 obtenidas al nivel de teoría B3LYP/6-311G(2d). Las energías de enlace en eV están basadas en la energía del átomo de

silicio -7847.211 eV y energía atómica del oxígeno -2036.020 eV. Las estructuras recuadradas son las que fueron reportadas en la literatura.¹⁰⁶

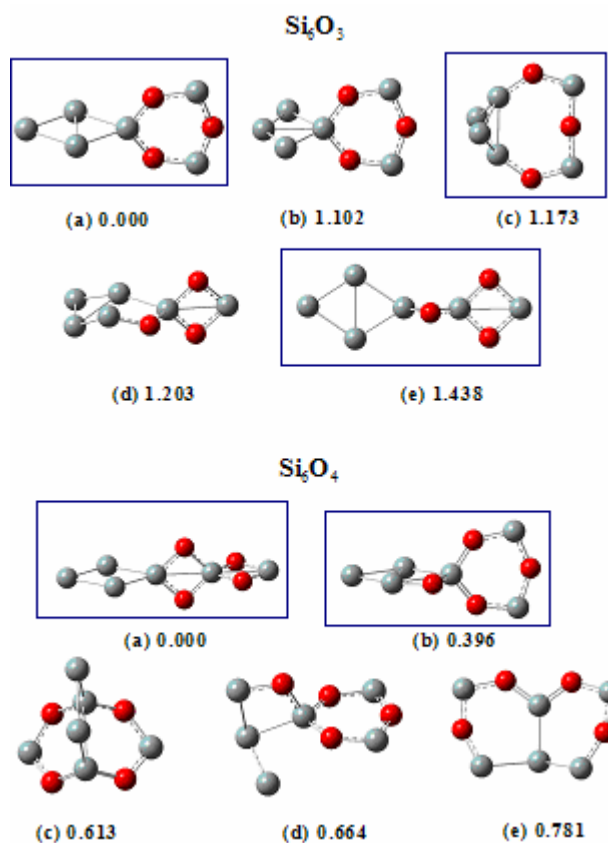


Figura 9.2. Estructuras optimizadas para los cinco isómeros de menor energía correspondientes a los sistemas Si_6O_3 y Si_6O_4 obtenidas al nivel de teoría B3LYP/6-311G(2d). Las energías de enlace en eV están basadas en la energía del átomo de silicio -7847.211 eV y energía atómica del oxígeno -2036.020 eV. Las estructuras recuadradas son las que fueron reportadas en la literatura.¹⁰⁶

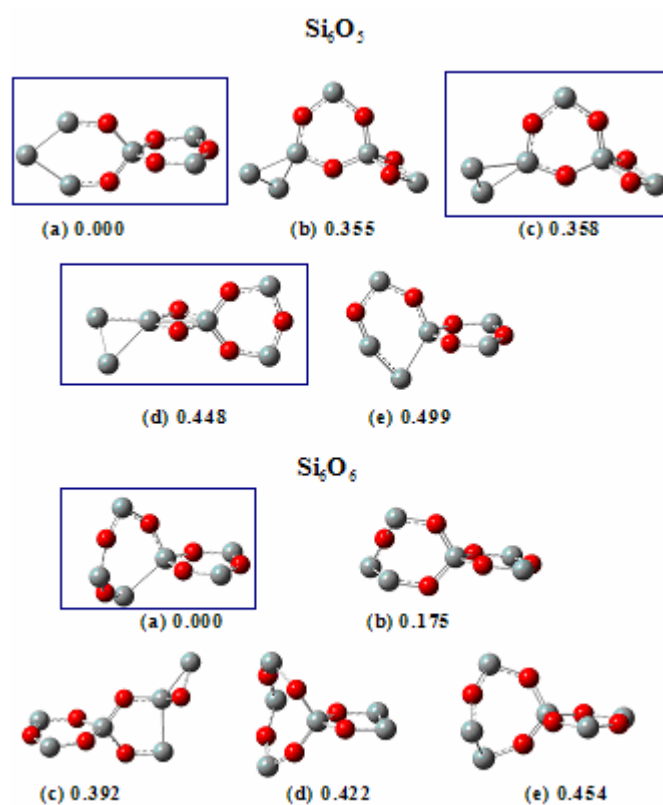


Figura 9.3. Estructuras optimizadas para los cinco isómeros de menor energía correspondientes a los sistemas Si_5O_5 y Si_6O_6 obtenidas al nivel de teoría B3LYP/6-311G(2d). Las energías de enlace en eV están basadas en la energía del átomo de silicio -7847.211 eV y energía atómica del oxígeno -2036.020 eV. Las estructuras recuadradas son las que fueron reportadas en la literatura.¹⁰⁶

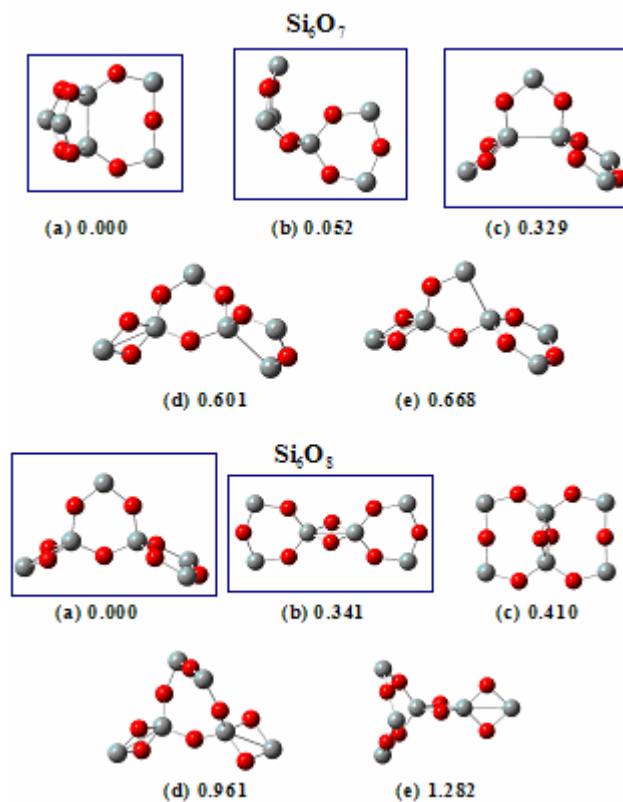


Figura 9.4. Estructuras optimizadas para los cinco isómeros de menor energía correspondientes a los sistemas Si_6O_7 y Si_6O_8 obtenidas al nivel de teoría B3LYP/6-311G(2d). Las energías de enlace en eV están basadas en la energía del átomo de silicio -7847.211 eV y energía atómica del oxígeno -2036.020 eV. Las estructuras recuadradas son las que fueron reportadas en la literatura.¹⁰⁶

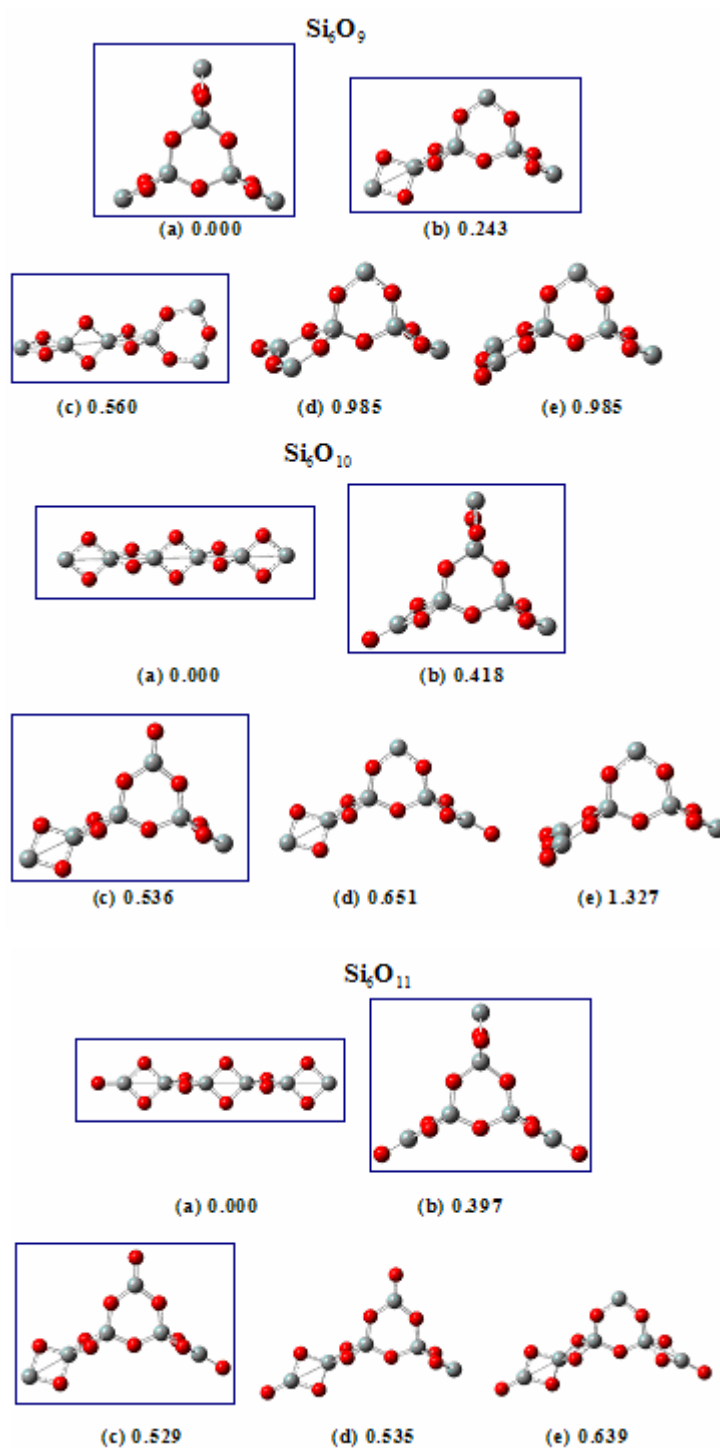


Figura 9.5. Estructuras optimizadas para los cinco isómeros de menor energía correspondientes a los sistemas Si_6O_9 , Si_6O_{10} y Si_6O_{11} obtenidas al nivel de teoría B3LYP/6-311G(2d). Las energías de enlace en eV están basadas en la energía del átomo de silicio -7847.211 eV y energía atómica del oxígeno -2036.020 eV. Las estructuras recuadradas son las que fueron reportadas en la literatura.¹⁰⁶

Si bien se han encontrado nuevas estructuras como el isómero $\text{Si}_6\text{O-a1}$, que es un estereo isómero del $\text{Si}_6\text{O-a2}$ (es decir es la imagen especular del $\text{Si}_6\text{O-a1}$) en la mayoría de los casos las estructuras están de acuerdo con aquellas reportadas por Zang y colaboradores.¹⁰⁶ Los clusters ricos en silicio tienden a estar formados por dos fragmentos, uno de clusters puro de silicios y el otro de óxidos de silicio, Si_2O_2 (2MR, anillos de dos miembros), Si_3O_3 (3MR, anillos de tres miembros) o Si_4O_4 (4MR, anillos de cuatro miembros).¹⁰⁷ Por el contrario clusters ricos en oxígeno prefieren la combinación híbrida de 2MR y 3MR.

En la Tabla 9.1 se informan desviaciones cuadráticas medias (rms) entre los parámetros geométricos 2MR, 3MR, 4MR presentes en las geometrías halladas con los respectivos nMRs propuestos por Chelikowsky.⁹⁹ Los rms de distancias de enlace y ángulos son de alrededor de 0.02 Å y 3°, respectivamente, en motivos 2MR o 3MR. Las mayores distorsiones se encuentran en los ángulos, como sucede por ejemplo para el caso 3MR presente en el sistema $\text{Si}_6\text{O}_{11-b}$ (5.3°), y para el 2MR de los sistemas Si_6O_8 y $\text{Si}_6\text{O}_{11-d}$ (2.9°). En estos sistemas, todos los átomos de oxígeno que forman al fragmento en cuestión muestran uniones hipervalentes. Sin embargo estas distorsiones son pequeñas si se las compara con aquellas que van desde 9.9° a 11.8° para el 4MR presente en Si_6O_6-d , Si_6O_7-b y Si_6O_8-e clusters. Clusters ricos en silicio Si_6O_2 , Si_6O_4 y también Si_6O_6 y Si_6O_7 , presentan el motivo Si_3O_2 . En la Tabla 9.1 se incluyen los rms entre los parámetros geométricos de este motivo y el reportado por L. Wang y colaboradores.⁹⁷ En este caso los rms de las distancias de enlace y ángulos son de alrededor de 0.05 Å y 4°, respectivamente. En consecuencia, se puede decir que los motivos 2MR y 3MR son los que preservan sus distancias de enlace y sus ángulos en los diferentes sistemas en los que se encuentran presentes. Además cada vez que el sistema cuente con la cantidad de silicios y oxígenos necesarios para formar los motivos 2MR y 3MR, estas combinaciones aparecen presentes. Esta observación está de acuerdo con lo señalado por D. Zhang y colaboradores.¹⁰², “*Los clusters híbridos 2MR y 3MR pueden ser considerados estructuras energéticamente favorables como modelos estructurales de nanoclusters de sílice*”

Tabla 9.1. RMs entre este trabajo y los 2MR, 3MR, 4MR de por Chelikowsky.⁹⁹ y el cluster Si₃O₂ reportado por L. Wang y colaboradores.⁹⁷

Sistema	Fragmento	RMS		Sistema	Fragmento	RMS	
		Distancia[Å]	Ángulo[°]			Distancia[Å]	Ángulo[°]
Si ₆ O ₂ -a	Si ₃ O ₂	0.048	3.5	Si ₆ O ₆ -c	Si ₃ O ₃	0.023	3.3
Si ₆ O ₂ -b	Si ₃ O ₂	0.020	3.4		Si ₃ O ₂	0.032	4.9
Si ₆ O ₂ -c	Si ₂ O ₂	0.006	0.4	Si ₆ O ₆ -d	Si ₄ O ₄	0.020	10.6
Si ₆ O ₂ -e	Si ₂ O ₂	0.015	0.8		Si ₃ O ₂	0.090	3.3
				Si ₆ O ₆ -e	Si ₃ O ₃	0.022	3.8
Si ₆ O ₃ -a	Si ₃ O ₃	0.013	2.5				
Si ₆ O ₃ -b	Si ₃ O ₃	0.007	2.2	Si ₆ O ₇ -b	Si ₃ O ₃	0.020	3.5
Si ₆ O ₃ -d	Si ₂ O ₂	0.022	1.4		Si ₄ O ₄	0.018	9.9
Si ₆ O ₃ -e	Si ₂ O ₂	0.023	1.3	Si ₆ O ₇ -c	Si ₂ O ₂	0.020	1.3
					Si ₃ O ₃	0.018	3.3
Si ₆ O ₄ -a	Si ₂ O ₂ -primero	0.030	2.2		Si ₃ O ₂	0.061	2.8
	Si ₂ O ₂ -segundo	0.032	1.9	Si ₆ O ₇ -d	Si ₂ O ₂	0.027	1.7
Si ₆ O ₄ -b	Si ₃ O ₃	0.018	3.4		Si ₃ O ₃	0.029	4.1
Si ₆ O ₄ -c	Si ₃ O ₂	0.028	5.3		Si ₃ O ₂	0.017	3.7
Si ₆ O ₄ -d	Si ₃ O ₃	0.013	2.6	Si ₆ O ₇ -e	Si ₂ O ₂	0.029	1.8
					Si ₃ O ₃	0.012	2.8
Si ₆ O ₅ -a	Si ₃ O ₃	0.025	3.6		Si ₃ O ₂	0.031	5.1
Si ₆ O ₅ -b	Si ₂ O ₂	0.031	1.9				
	Si ₃ O ₃	0.028	3.5	Si ₆ O ₈ -a	Si ₂ O ₂	0.028	1.8
Si ₆ O ₅ -c	Si ₂ O ₂	0.030	1.9		Si ₃ O ₃ -primero	0.036	4.5
	Si ₃ O ₃	0.029	3.2		Si ₃ O ₃ -segundo	0.025	3.6
Si ₆ O ₅ -d	Si ₂ O ₂	0.026	1.8	Si ₆ O ₈ -b	Si ₂ O ₂	0.035	2.9
	Si ₃ O ₃	0.028	3.7		Si ₃ O ₃ -primero	0.027	3.3
Si ₆ O ₅ -e	Si ₃ O ₃	0.013	2.5		Si ₃ O ₃ -segundo	0.027	3.3
				Si ₆ O ₈ -c	Si ₂ O ₂	0.032	2.7
Si ₆ O ₆ -a	Si ₃ O ₃	0.009	2.8	Si ₆ O ₈ -d	Si ₂ O ₂ -primero	0.028	1.8
Si ₆ O ₆ -b	Si ₃ O ₃	0.021	3.1		Si ₂ O ₂ -segundo	0.027	1.8
	Si ₃ O ₂	0.070	4.2	Si ₆ O ₈ -e	Si ₂ O ₂ -primero	0.034	2.7
					Si ₂ O ₂ -segundo	0.032	1.8
					Si ₄ O ₄	0.024	11.8

Continuación de la Tabla 9.1.

Sistema	Fragmento	RMS		Sistema	Fragmento	RMS	
		Distancia[Å]	Ángulo[°]			Distancia[Å]	Ángulo[°]
Si ₆ O ₉ -a	Si ₂ O ₂ -primero	0.032	2.0	Si ₆ O ₁₀ -d	Si ₂ O ₂ -primero	0.035	2.0
	Si ₂ O ₂ -segundo	0.032	2.0		Si ₂ O ₂ -segundo	0.038	2.7
	Si ₂ O ₂ -tercero	0.032	2.0		Si ₂ O ₂ -tercero	0.036	2.5
	Si ₃ O ₃	0.046	5.1		Si ₃ O ₃	0.041	4.6
Si ₆ O ₉ -b	Si ₂ O ₂ -primero	0.037	2.7	Si ₆ O ₁₀ -e	Si ₂ O ₂	0.033	2.0
	Si ₂ O ₂ -segundo	0.032	1.9		Si ₃ O ₃ -primero	0.045	4.3
	Si ₂ O ₂ -tercero	0.031	2.2		Si ₃ O ₃ -segundo	0.040	4.9
	Si ₃ O ₃	0.038	4.3				
Si ₆ O ₉ -c	Si ₂ O ₂ -primero	0.038	2.8	Si ₆ O ₁₁ -a	Si ₂ O ₂ -primero	0.036	2.4
	Si ₂ O ₂ -segundo	0.037	2.6		Si ₂ O ₂ -segundo	0.040	2.7
	Si ₂ O ₂ -tercero	0.034	2.0		Si ₂ O ₂ -tercero	0.040	2.7
	Si ₃ O ₃	0.030	3.7		Si ₂ O ₂ -cuarto	0.039	2.7
Si ₆ O ₉ -d	Si ₃ O ₃ -primero	0.037	4.7		Si ₂ O ₂ -quinto	0.037	2.1
	Si ₃ O ₃ -segundo	0.037	3.9	Si ₆ O ₁₁ -b	Si ₂ O ₂ -primero	0.036	2.5
	Si ₂ O ₂	0.031	1.8		Si ₂ O ₂ -segundo	0.036	2.5
			Si ₂ O ₂ -tercero		0.039	2.3	
Si ₆ O ₉ -e	Si ₃ O ₃ -primero	0.037	4.6	Si ₃ O ₃	0.049	5.3	
	Si ₃ O ₃ -segundo	0.037	3.9	Si ₆ O ₁₁ -c	Si ₂ O ₂ -primero	0.038	2.1
	Si ₂ O ₂	0.031	1.9		Si ₂ O ₂ -segundo	0.039	2.8
			Si ₂ O ₂ -tercero		0.037	2.5	
Si ₆ O ₁₀ -a	Si ₂ O ₂ -primero	0.035	2.0		Si ₃ O ₃	0.048	4.7
	Si ₂ O ₂ -segundo	0.038	2.6		Si ₆ O ₁₁ -d	Si ₂ O ₂ -primero	0.036
	Si ₂ O ₂ -tercero	0.039	2.6	Si ₂ O ₂ -segundo		0.040	2.9
	Si ₂ O ₂ -cuatroth	0.038	2.6	Si ₂ O ₂ -tercero		0.039	2.3
	Si ₂ O ₂ -quinto	0.035	2.0	Si ₃ O ₃		0.047	4.7
			Si ₆ O ₁₁ -e	Si ₂ O ₂ -primero		0.036	2.5
Si ₆ O ₁₀ -b	Si ₂ O ₂ -primero	0.036		2.5	Si ₂ O ₂ -segundo	0.040	2.9
	Si ₂ O ₂ -segundo	0.035		2.1	Si ₂ O ₂ -tercero	0.036	2.4
	Si ₂ O ₂ -tercero	0.035		2.1	Si ₃ O ₃	0.042	4.7
	Si ₃ O ₃	0.047	5.2				
Si ₆ O ₁₀ -c	Si ₂ O ₂ -primero	0.035	2.0				
	Si ₂ O ₂ -segundo	0.035	2.8				
	Si ₂ O ₂ -tercero	0.036	2.2				
	Si ₃ O ₃	0.046	4.6				

En la Figura 9.6, se informa la relación entre el módulo del momento de inercia y su máxima componente en función de m (número de átomos de oxígeno) de los isómeros más estables de cada sistema. La mayoría son *alargados* (ie. tienen forma de pelota de rugby o cigarrillo), excepto para el isómero Si₆O₇-a, que es más compacto y el isómero Si₆O₉-a, que es *oblate* (ie.

tiene forma de plato o disco). Para $m \geq 4$, se observa que las estructuras más estables presentan algunos átomos de silicio con número de coordinación cuatro hacia los oxígenos, excepto para los sistemas Si_6O_6 y Si_6O_7 , que presentan átomos de silicio con número de coordinación tres hacia átomos de oxígeno y una coordinación hacia un átomo de silicio. Los silicios prefieren formar la hibridización sp^3 con los átomos de oxígeno; esto confirma lo mencionado por R.Q. Zhang y colaboradores.¹⁰⁷

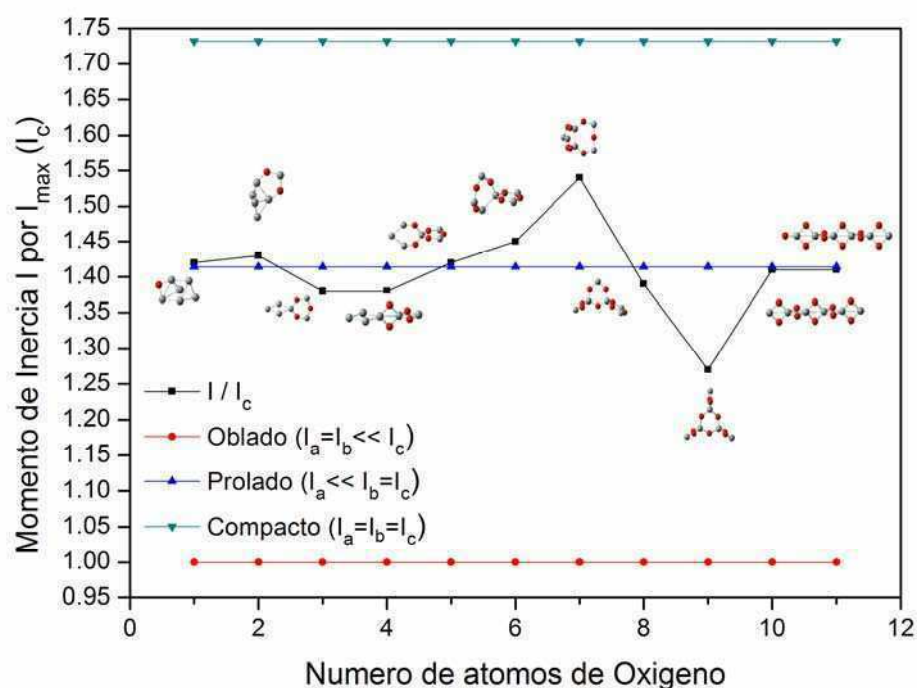
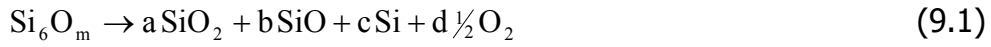


Figura 9.6. Relación entre el módulo del momento de inercia y su máxima componente (I_c) en función del número de átomos de oxígeno para los isómeros más estables de cada sistema Si_6O_m .

Se analizó también la energía de enlace por átomo ($BE/\text{átomo}$) para los isómeros más estables, en función del número de átomos de oxígeno. De acuerdo a las observaciones de Reber y colaboradores¹⁰⁴ los óxidos de silicio podrían disociarse en SiO y SiO_2 . Se privilegia entonces la existencia de canales

de disociación para los sistemas Si_6O_m que contengan a ambas moléculas junto con átomos de silicio y oxígeno.



Esta disociación requiere una energía,

$$\text{BE} = E(\text{Si}_6\text{O}_m) - aE(\text{SiO}_2) - bE(\text{SiO}) - cE(\text{Si}) - d\frac{1}{2}E(\text{O}_2) \quad (9.2)$$

Se quiere determinar los coeficientes a , b , c y d para cada m tal que el valor absoluto de BE se minimice. La conservación de la masa nos dice que

$$\begin{aligned} a + b + c &= 6 & a &= m - 6 - d + c \\ &\Rightarrow & & \\ 2a + b + d &= m & b &= 12 - m + d - 2c \end{aligned} \quad (9.3)$$

Reemplazando (9.3) en (9.2),

$$\begin{aligned} \text{abs}[\text{BE}] &= m(E(\text{SiO}_2) - E(\text{SiO}) - \frac{1}{2}E(\text{O}_2) + \frac{1}{2}E(\text{O}_2)) \\ &\quad - d(E(\text{SiO}_2) - E(\text{SiO}) - \frac{1}{2}E(\text{O}_2)) \\ &\quad + c(E(\text{SiO}_2) - 2E(\text{SiO}) + E(\text{Si})) \\ &\quad - 6(E(\text{SiO}_2) - 2E(\text{SiO}) + E(\text{Si}) - E(\text{Si})) \\ &\quad - E(\text{Si}_6\text{O}_m) \end{aligned} \quad (9.4)$$

Definiendo $E_x = E(\text{SiO}_2) - 2E(\text{SiO}) + E(\text{Si})$; $E_y = E(\text{SiO}) + \frac{1}{2}E(\text{O}_2) - E(\text{SiO}_2)$ la expresión (9.4) queda,

$$\text{abs}[\text{BE}] = -(m-d)E_y - (6-c)E_x + 6E(\text{Si}) + m\frac{1}{2}E(\text{O}_2) - \text{Si}_6\text{O}_m \quad (9.5)$$

Como $E_x, E_y > 0$, $6E(\text{Si}) + m\frac{1}{2}E(\text{O}_2) - \text{Si}_6\text{O}_m > 0$, minimizar $\text{abs}[\text{BE}]$ implica c y d lo mas chicos posibles sujetos a la condición a , b , c y d valores naturales.

Si $m \leq 6$, necesariamente $c \neq 0$ y $d=0$, como $a = m - 6 + c \geq 0 \Rightarrow c = 6 - m$ y $a = 0$. Por el contrario si $6 < m \leq 12$, $c=0$ y $d=0 \Rightarrow a = m - 6$ y $b = 12 - m$. Finalmente si $m > 12$ necesariamente $c=0$ y $d=m-12 \Rightarrow a = 6$ y $b = 0$. Resumiendo,

$$m \leq 6 \rightarrow a = 0 \quad b = m \quad c = 6 - m \quad d = 0$$

$$6 < m \leq 12 \rightarrow a = m - 6 \quad b = 12 - m \quad c = 0 \quad d = 0 \quad (9.6)$$

$$12 < m \rightarrow a = 6 \quad b = 0 \quad c = 0 \quad d = m - 12$$

En la Figura 9.7 se representan las tendencias de los canales de disociación propuestos, para las estructuras más estables de cada sistema en función del número de átomos de oxígeno.

$$BE_I = [E(\text{Si}_6\text{O}_m) - mE(\text{SiO}) - (6 - m)E(\text{Si})] / m \quad m \leq 6 \quad (9.7)$$

$$BE_{II} = [E(\text{Si}_6\text{O}_m) - (m - 6)E(\text{SiO}_2) - (12 - m)E(\text{SiO})] / m \quad 6 < m \leq 12$$

donde E es la energía total de la molécula indicada entre paréntesis. Se observa que para clusters ricos en silicio es fácil disociar en fragmentos del tipo SiO y átomos de Si (BE_I). Por el contrario, clusters ricos en oxígeno prefieren fragmentarse en varias piezas de SiO y SiO₂ (BE_{II}). BE_I disminuye con m y aumenta el número de piezas SiO. BE_{II} crece con m , mostrando un aumento en el número de moléculas SiO₂ y disminución en el número de fragmentos SiO. Esto es una evidencia adicional de que SiO es más estable que SiO₂. Como consecuencia en la Figura 9.7 se observa que Si₆O₆ es el isómero menos estable.

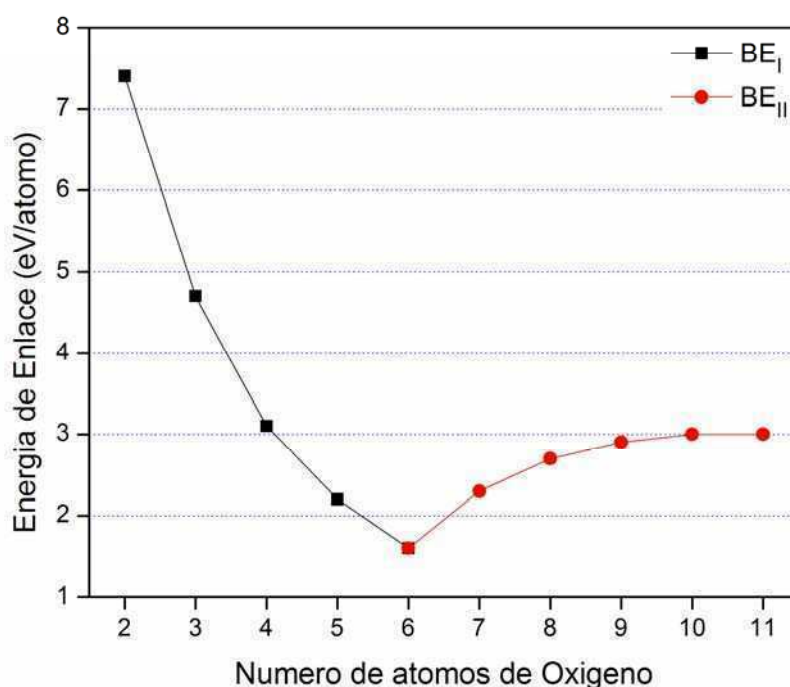


Figura 9.7. Energías de enlace por átomo de oxígeno de los canales de disociación propuestas en la ecuación (9.7).

Se estudiaron algunos caminos de fragmentación y sus correspondientes energías de fragmentación de las estructuras más estables de la serie Si_6O_m ($m=1-11$). Básicamente se eligieron canales que contuvieran a los motivos nMR ($n=2, 3$ y 4) y Si_3O_2 presentes en los clusters Si_6O_m ($m=1-11$) con sus correspondientes clusters de silicio Si_n ($n=2-5$). Además se tomaron canales de fragmentación cuyos productos de fragmentación fuesen las moléculas SiO y SiO_2 .

Se define entonces la energía del camino de fragmentación $Si_6O_m \rightarrow Si_kO_l + Si_{6-k}O_{m-l}$ como $FE = E(Si_kO_l) + E(Si_{6-k}O_{m-l}) - E(Si_6O_m)$, sus valores se muestran en la Tabla 9.2.

Las geometrías empleadas en algunos productos de fragmentación Si_kO_l y $Si_{6-k}O_{m-l}$ para evaluar las FEs fueron reportadas previamente por Reber y colaboradores¹⁰⁴ y W. C. Lu y colaboradores.⁶

Si_6O , Si_6O_2 y Si_6O_3 : Se observa que clusters ricos en silicio se segregan en pequeños clusters puros de silicio, Si_5 , Si_4 y Si_3 y óxidos SiO , Si_2O_2 y Si_3O_3 ,

respectivamente. Estos canales están de acuerdo con lo estudiado por Zang y colaboradores¹⁰².

Si₆O₄: En este caso el canal de fragmentación más favorable es $Si_6O_4 \rightarrow Si_3 + Si_3O_4$ pero su FE es solamente 0.04 eV más chica que la correspondiente a la disociación $Si_6O_4 \rightarrow Si_3O_3 + Si_3O$. El fragmento Si₃O₃ (3MR) está presente en este canal de fragmentación favorable.

Si₆O₅ y *Si₆O₆*: Ambos casos contienen al Si₃O₃ como producto de fragmentación en el canal más favorable. Por otra parte las energías de los correspondientes canales de fragmentación con SiO como fragmento, $Si_6O_5 \rightarrow Si_5O_4 + SiO$ y $Si_6O_6 \rightarrow Si_5O_5 + SiO$, son más altos en 0.383 eV y 0.894 eV respecto a los mínimos de FE, 2.177 eV y 0.729 eV, respectivamente.

Si₆O₇ to *Si₆O₉*: El camino de fragmentación más favorable es $Si_6O_m \rightarrow SiO + Si_5O_{m-1}$. Además, Si₆O₇ y Si₆O₈ muestran como disociación favorable $Si_2O_2 + Si_4O_5$ y $Si_2O_2 + Si_4O_6$ respectivamente. El fragmento 2MR está presente en ambos canales.

Si₆O₁₀ y *Si₆O₁₁*: En ambos casos los nuevos caminos de fragmentación propuestos presentan FEs más altas que las calculadas por Zang y colaboradores.¹⁰⁶ Nuevamente los caminos favorables contienen al producto SiO.

Tabla 9.2. Energías de Fragmentación (FE) y canales de fragmentación para los isómeros más estables de los sistemas Si_6O_m ($m=1-11$).

Si_6O_m	$\rightarrow \text{Si}_k\text{O}_l$	$+ \text{Si}_{6-k}\text{O}_{m-l}$	FE (eV)	Si_6O_m	$\rightarrow \text{Si}_k\text{O}_l$	$+ \text{Si}_{6-k}\text{O}_{m-l}$	FE (eV)
Si_6O	Si_5^a	SiO	1.512	Si_6O_7	SiO	Si_5O_6^b	1.629
	Si_4^a	Si_2O^b	2.793		Si_2O_2	Si_4O_5^b	2.088
	Si_3	Si_3O^b	3.838		Si_3O_3	Si_3O_4^b	2.196
Si_6O_2	Si_4^a	Si_2O_2	1.520	Si_6O_8	Si_4O_4	Si_2O_3^b	4.149
	Si_3	Si_3O_2	3.466		Si_3O_2	Si_3O_2	5.122
	Si_5^a	SiO_2^b	3.806		SiO ₂	Si_5O_5^b	5.435
Si_6O_3	SiO	Si_5O_2	2.466	Si_6O_9	SiO	Si_5O_7^b	2.569
	Si_3	Si_3O_3	2.642		Si_2O_2	Si_4O_6^b	3.327
	Si_4^a	Si_2O_3^b	3.297		Si_3O_3	Si_3O_5^b	4.447
	Si_3O	Si_3O_2	4.223		SiO ₂	Si_5O_6^b	4.817
Si_6O_4	Si_3	Si_3O_4^b	2.403	Si_6O_{10}	Si_4O_4	Si_2O_4^b	6.593
	Si_3O	Si_3O_3	2.443		Si_3O_2	Si_3O_6^b	7.510
	Si_3O_2	Si_3O_2	3.639		SiO	Si_5O_8^b	3.124
	Si_2	Si_4O_4	3.915		Si_2O_2	Si_4O_7^b	4.612
	Si_4^a	Si_2O_4^b	4.636		SiO ₂ ^b	Si_5O_7^b	4.742
Si_6O_5	Si_3O_3	Si_3O_2	2.177	Si_6O_{11}	Si_4O_5^b	Si_2O_4^b	5.443
	SiO	Si_5O_4^b	2.560		Si_3O_3	Si_3O_6^b	5.821
	Si_4O_4	Si_2O^b	2.774		Si_4O_4	Si_2O_5^b	10.423
	Si_2	Si_4O_5^b	2.992		SiO	Si_5O_9^c	3.606
	Si_3	Si_3O_5^b	3.867		SiO ₂ ^b	Si_5O_8^b	4.475
	Si_4^a	Si_2O_5^b	8.693		Si_3O_5^b	Si_3O_5^b	4.713
Si_6O_6	Si_3O_3	Si_3O_3	0.729	Si_6O_{11}	Si_4O_6^b	Si_2O_4^b	4.845
	Si_2O_2	Si_4O_4	1.623		Si_3O_4^b	Si_3O_6^b	4.850
	SiO	Si_5O_5^b	1.646		SiO	Si_5O_{10}	3.638
	Si_3O_2	Si_3O_4^b	2.270		Si_4O_7^b	Si_2O_4^b	4.816
	SiO_2^b	Si_5O_4^b	4.975		Si_5O_8^b	SiO_3^b	7.223
				Si_4O_6^b	Si_2O_5^b	7.360	

^a Geometrías tomadas de la Referencia 34

^b Geometrías tomadas de la Referencia 104

^c Geometrías tomadas de la Referencia 6

La Figura 9.8 muestra un comportamiento similar entre el gap HOMO-LUMO y la energía de fragmentación (FE) de los isómeros más estables, excepto para el cluster Si_6O_5 . Clusters con mínima energía de fragmentación (alta, comparada con el resto de los sistemas) son particularmente estables mientras que clusters con grandes HOMO-LUMO gaps indican inercia química.¹⁰⁸ Si_6O_6 es el menos estable por ambos criterios. Los mínimos de energía de fragmentación contienen a los clusters Si_2O_2 , Si_3O_3 y la molécula SiO , en consecuencia se podría decir entonces que estos productos de fragmentación son estables. Estos resultados están de acuerdo con los resultados experimentales de Reber y colaboradores.¹⁰⁴

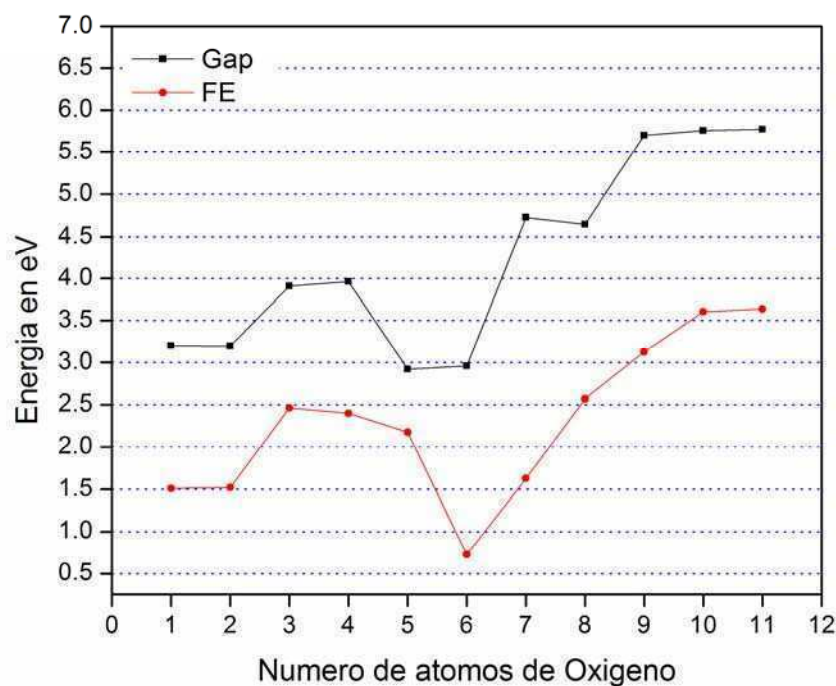


Figura 9.8. HOMO-LUMO gaps y los mínimos de la energía de fragmentación de los isómeros más estables de los clusters Si_6O_m ($m=1-11$)

Se define RE como la energía necesaria para remover un átomo de oxígeno del sistema Si_6O_m , $RE = E(\text{Si}_6\text{O}_{m-1}) + \frac{1}{2}E(\text{O}_2) - E(\text{Si}_6\text{O}_m)$. También se puede pensar a RE como la energía que se incrementa al sumar un átomo de

oxígeno al sistema $\text{Si}_6\text{O}_{m-1}$. Como consecuencia los picos observados en la Figura 9.9 indican la estabilidad del cluster. Los sistemas más estables son Si_6O_3 , para los clusters ricos en silicio y Si_6O_7 para los clusters ricos en oxígeno. Para estos sistemas la afinidad electrónica vertical VEA, alcanza su correspondiente mínimo (ver Figura 9.9). En general existe una correspondencia entre los picos y mínimos de RE y VEA respectivamente.

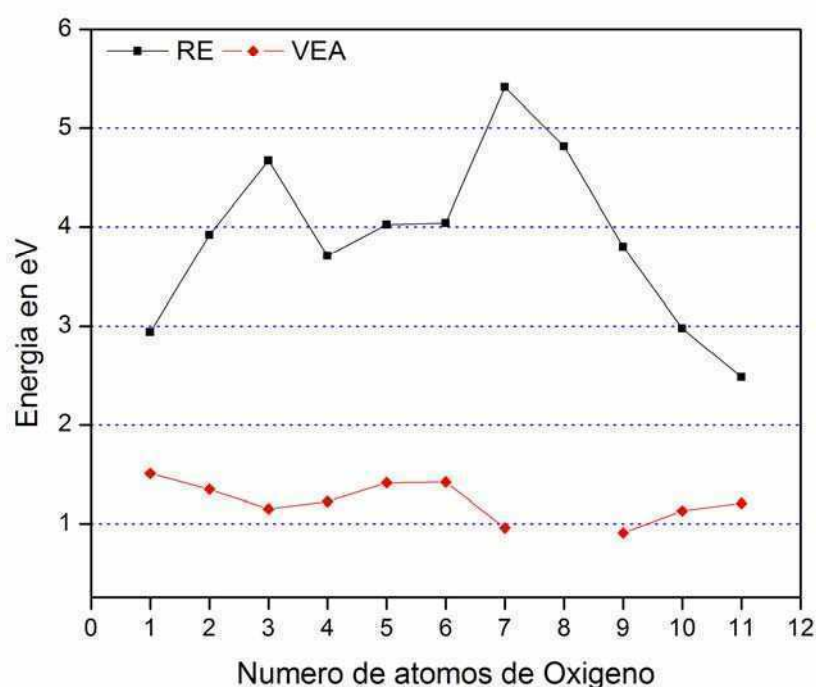


Figura 9.9. Energía requerida para remover un átomo de oxígeno, RE y la afinidad electrónica vertical, VEA en función del número de átomos de oxígenos.

En la Figura 9.10 se presentan los potenciales de ionización vertical, VIP, la afinidad electrónica vertical, VEA y el HOMO-LUMO gap de los isómeros más estables como función de m (número de átomos de oxígeno). Los Gaps van desde 3.19 eV a 3.69 eV para clusters ricos en silicio (Si_6O_m , $m=1-4$); y 2.92 a

5.77 para clusters ricos en oxígeno. Los VIPs son de aproximadamente 8 eV a 10 eV para los sistemas $\text{Si}_6\text{O}_{1-10}$, y más grande que 14 eV para el cluster Si_6O_{11} . Las VEAs varían desde 0.9 a 1.5 eV. Estos resultados indican que las estructuras Si_6O_m obtenidas a nivel MGAC/MSINDO/B3LYP son más estables ganando electrones que perdiéndolos. Los sistemas Si_6O_3 y Si_6O_4 son los más estables para los clusters ricos en silicio y $\text{Si}_6\text{O}_{9-11}$ para los clusters ricos en oxígeno.

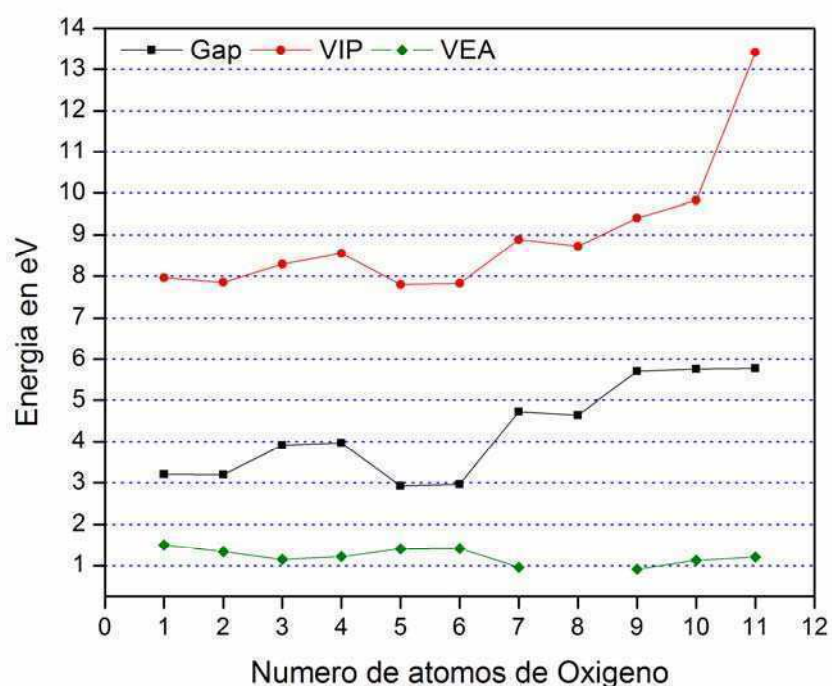


Figura 9.10. HOMO-LUMO gaps, potencial de ionización vertical, VIP, afinidad electrónica vertical, VEA, de los isómeros más estables correspondientes a los clusters Si_6O_m ($m=1-11$).

El Si_6O_8 no está incluido en las Figuras 9.9 y 2.10 debido a una inconsistencia en el cálculo de afinidad electrónica. Como consecuencia se calculó la afinidad electrónica vertical, VEA y la afinidad electrónica adiabática (se permite la relajación de la geometría cargada, AEA). Se utilizaron los funcionales B3LYP y B3PWN para los sistemas Si_6O_7 , Si_6O_8 y Si_6O_9 . Los valores obtenidos fueron 0.958 eV (VEA), 1.089 eV (AEA) para el cluster Si_6O_7 y 0.907

eV (VEA), 0.971 eV (AEA) para el Si_6O_9 empleando el funcional B3LYP. Los valores empleando B3PWN fueron: 1.024 eV (VEA), 1.184 eV (AEA) para el Si_6O_7 y 0.951 eV (VEA), 1.011 eV (AEA) para el Si_6O_9 . La tendencia en los extremos Si_6O_7 y Si_6O_9 es similar con ambos funcionales. Sin embargo B3LYP no logró encontrar un estado apropiado para el anión Si_6O_8 mientras que el funcional B3PWN da una AEA igual a 1.027 eV lo que indica que B3LYP no representa apropiadamente al Si_6O_8 .

En la Tabla 9.3 se informan los modos principales de los isómeros más estables de los clusters Si_6O_m ($m=1-11$). En la misma tabla se indican las frecuencias correspondientes a los nMRs ($n=2$ y 3) medidos por Anderson y colaboradores⁹⁵ Estos resultados son una clara evidencia de la presencia de los fragmentos 2MR y 3MR en los isómeros estudiados.

Tabla 9.3. Frecuencias vibracionales para los clusters Si_6O_m ($m=1-11$) y algunos de fragmentos. Se reportan los modos vibracionales principales.

$\text{Si}_6\text{O}_m^\dagger$	Frecuencias vibracionales		Fragmentación producto ^{††}	$\text{Si}_6\text{O}_m^\dagger$	frecuencias vibracionales		Fragmentación producto ^{††}
	Modos Principales				Modos Principales		
Si_6O	851.5			Si_6O_8	1018.1	1008.4 [†]	(SiO_2)
	466.7	460.0 ^a	(Si_6)		1038.0		
Si_6O_2	903.1	1008.4 [†]	(SiO_2)		1079.0		
	Si_6O_3	957.7	957.6 [†]		(Si_3O_3)	1007.7	691.1 [†]
		977.3	972.6 ^b		Si_6O_9	1100.9	957.6 [†]
Si_6O_4	794.7	766.6 [†]	(Si_2O_2)			972.6 ^b	
		766.3 ^b		1101.6			
Si_6O_5	1012.7	1008.4 [†]	(SiO_2)	870.2	801.3 [†]	(Si_2O_2)	
	1010.2	1008.4 [†]	(SiO_2)		804.7 ^b		
Si_6O_6	942.5	954.8 [†]		Si_6O_{10}	935.3	1008.4 [†]	(SiO_2)
	975.9	957.6 [†]	(Si_3O_3)		776.5	766.6 [†]	
		972.6 ^b				766.3 ^b	(Si_2O_2)
Si_6O_7	935.6	1008.4 [†]	(SiO_2)	801.6	801.3 [†]		
	1000.4				804.7 ^b		
				Si_6O_{11}	932.8	1008.4	(SiO_2)

[†] Este trabajo

^{††} Fragmento tomado de $\text{Si}_6\text{O}_m \rightarrow \text{Si}_k\text{O}_l + \text{Si}_{6-k}\text{O}_{m-l}$

^a Geometría tomada de la Ref. 34

^b Frecuencias vibracionales medidas en la Ref. 95

La Figura 9.11 muestra los orbitales moleculares más altos ocupados (HOMO) y los orbitales moleculares más bajos sin ocupar (LUMO) de los isómeros más estables que presentan motivos nMRs ($n=2,3$ y 4). Es importante enfatizar que los HOMOs y LUMOs están preferentemente localizados en aquellas regiones no pertenecientes a los nMRs o bien en la periferia de los clusters como es el caso de los sistemas Si_6O_9 , Si_6O_{10} y Si_6O_{11} . Este comportamiento fue también observado por Wang y *colaboradores*¹⁰³ pero en clusters de óxido de silicio más grandes.

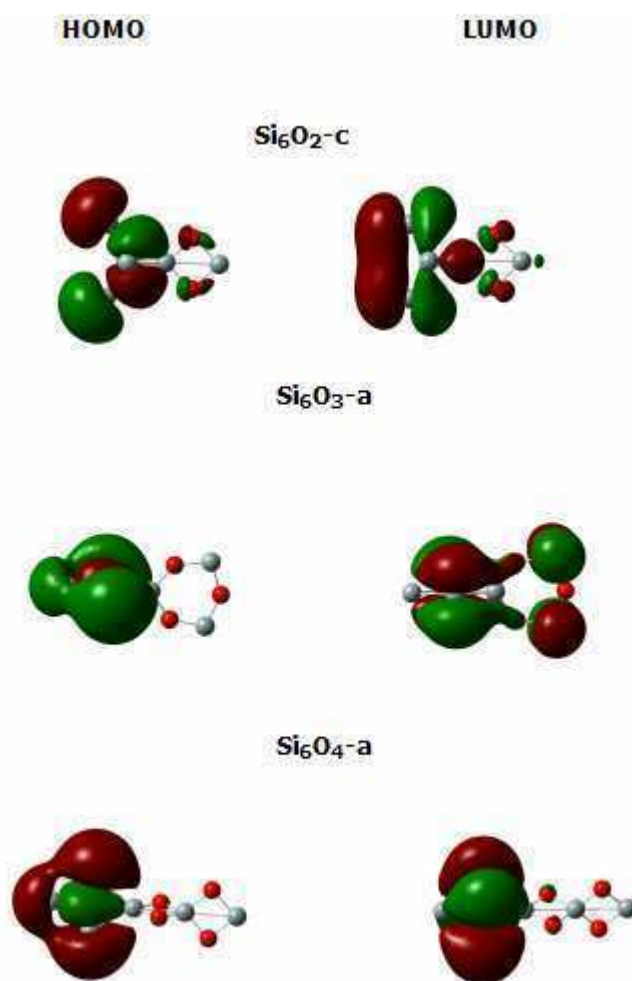


Figura 9.11a. HOMOs y LUMOs de los clusters Si_6O_m ($m=2-4$) más estables que presentan motivos 2MR y 3MR. El isovalor del contorno de mapa es 0.02.

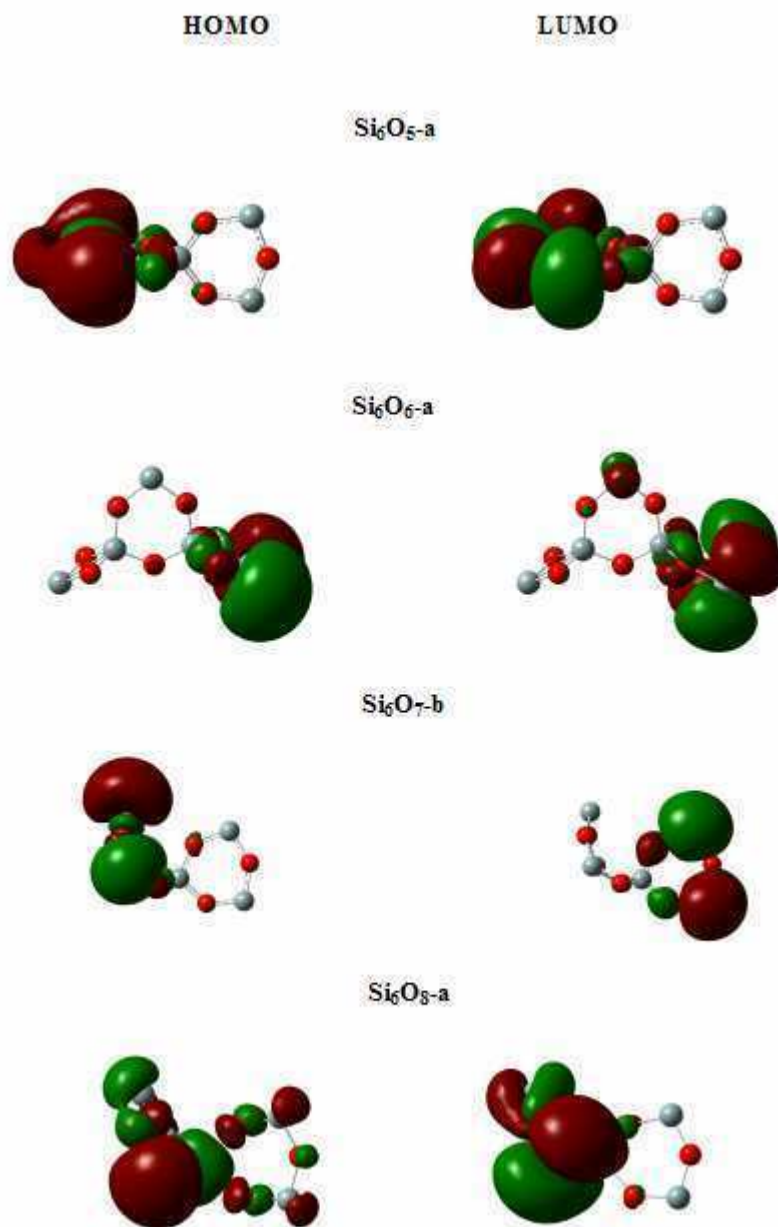
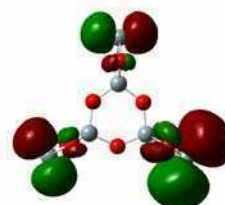
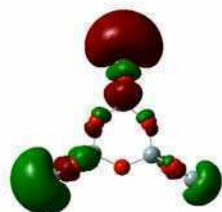


Figura 9.11b. HOMOs y LUMOs de los clusters Si_6O_m ($m=6-8$) más estables que presentan motivos 2MR y 3MR. El isovalor del contorno de mapa es 0.02.

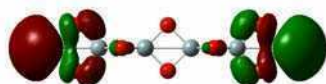
HOMO

LUMO

Si₆O₉-a



Si₆O₁₀-a



Si₆O₁₁-a

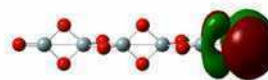


Figura 9.11c. HOMOs y LUMOs de los clusters Si₆O_m (m=9-11) más estables que presentan motivos 2MR y 3MR. El isovalor del contorno de mapa es 0.02.

HOMO

LUMO

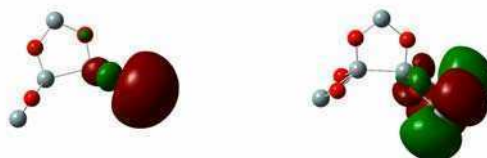


Figura 9.11d. HOMO y LUMO de los clusters $\text{Si}_6\text{O}_7\text{-c}$ más estables los cuales presentan motivos Si_3O_2 . El isovalor del contorno de mapa es 0.02.

La polarizabilidad dipolar eléctrica es una de las propiedades fundamentales de clusters moleculares o atómicos y ha sido estudiada tanto experimentalmente como teóricamente. La polarizabilidad dipolar provee indirectamente una medida de la extensión de la distorsión de la densidad electrónica, y por lo tanto la respuesta del sistema bajo el efecto de un campo eléctrico externo estático. La misma es sensible a la naturaleza del enlace y estructura geométrica del sistema. Varios autores estudiaron la relación entre la forma del cluster y la polarizabilidad por átomo del cluster.^{109,110}

En general, las propiedades respuestas estacionarias de una molécula pueden ser definidas mediante la expansión de la energía dependiente del campo eléctrico, $W(E)$, como un desarrollo en serie de un campo eléctrico uniforme,

$$W(E) = W_0 + \mu_i E_i + \frac{1}{2} \alpha_{ij} E_i E_j + \dots \quad (i, j = x, y, z) \quad (9.8)$$

donde W_0 es la energía del sistema en ausencia del campo eléctrico, μ_i es el componente i -ésima del momento dipolar y α_{ij} el componente i -ésima, j -ésima del tensor polarizabilidad (índices repetidos implica suma sobre las coordenadas cartesianas: x, y, z).

$$\alpha_{ij} = \left(\frac{d^2 W}{dE_i dE_j} \right)_{E=0} \quad (9.9)$$

Se realizaron los cálculos de la polarizabilidad dipolar para cada uno de los sistemas estables. Los cálculos fueron llevados a cabo bajo el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad implementado en el código Gaussian, con el funcional B3LYP. El valor medio de la polarizabilidad α y la polarizabilidad anisotrópica $\Delta\alpha$ fueron calculados a partir de las ecuaciones,

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (9.10)$$

y

$$\Delta\alpha = \frac{1}{2} \sum_{i,j=x,y,z} (\alpha_{ii} - \alpha_{jj})^2 \quad (9.11)$$

La polarizabilidad anisotrópica $\Delta\alpha$, es una cantidad conveniente para evaluar cuanto difiere el cluster de un cluster de forma compacta.

Los resultados para α y $\Delta\alpha$ son reportados en la Tabla 9.4 y representadas en las Figuras 9.12-9.13. Para cada valor de m (número de átomos de oxígeno) se informa α_{best} , la polarizabilidad del isómero más estable, y σ (el error en la Figura 9.12), la dispersión de la polarizabilidad del resto de los isómeros Si_6O_m alrededor de α_{best} , definida como:

$$\sigma_m = \frac{\sum_{i=1}^{N_m} (\alpha_{im} - \alpha_{bestm})^2}{N_m} \quad (9.12)$$

donde N_m es el número de isómeros para cada conjunto Si_6O_m .

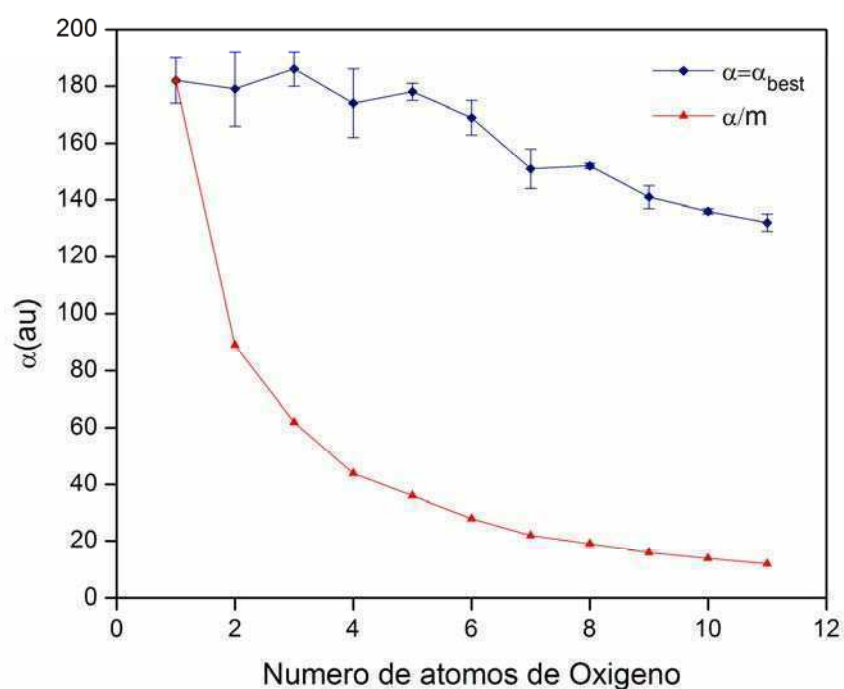


Figura 9.12. Polarizabilidad de los isómeros más estables, α_{best} (\blacklozenge) y α/m (\blacktriangle), en función de m (número de átomos de oxígeno). La barra vertical (σ) indica la dispersión de los otros isómeros Si_6O_m alrededor de α_{best} , definido en la Eq. 9.12.

Se observa que los valores α/m presentan una tendencia asintótica en función del número de átomos de oxígeno, m , distinto al que presentaban los clusters puros de silicio³⁴, para los que la cantidad α/m es aproximadamente constante. Se sabe que clusters con HOMO-LUMO gaps grandes son indicativos de inercia química¹⁰⁸ y que la polarizabilidad dipolar indirectamente da una medida de la extensión de la distorsión de la densidad electrónica por lo que HOMO-LUMO gaps grandes corresponden a baja polarizabilidad.^{111,112} Se supone que la electronegatividad del oxígeno juega un rol importante, los oxígenos expulsan los electrones y la oxidación sucesiva debe contribuir al incremento de la “electronegatividad del sistema” causando que la polarizabilidad decrezca.

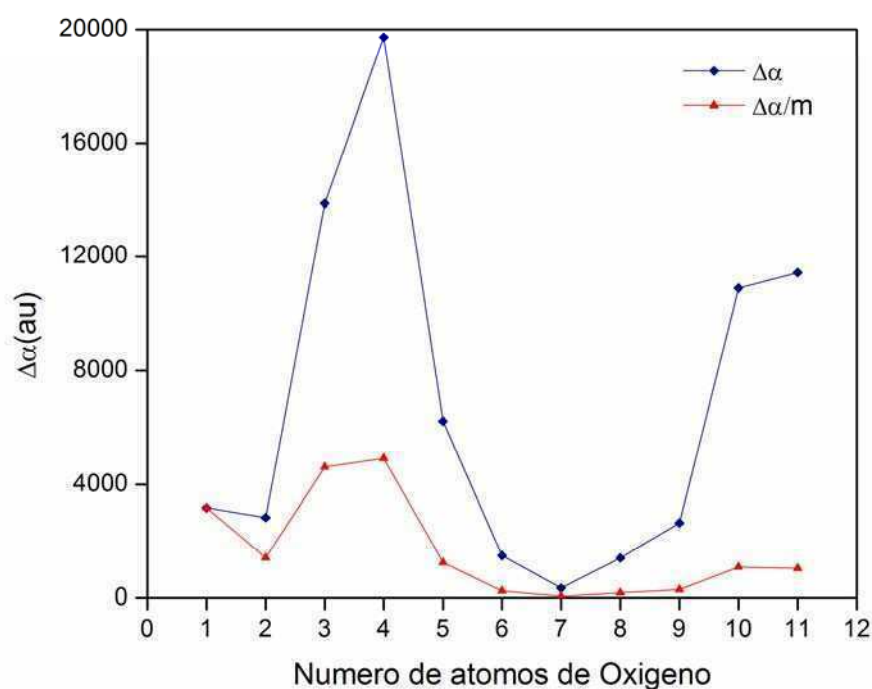


Figura 9.13. Polarizabilidad anisotrópica de los isómeros más estables, $\Delta\alpha$ (◆) y $\Delta\alpha/m$ (▲), en función de m (número de átomos de oxígeno).

Hasta el momento no hay cálculos experimentales de cluster de óxido de silicio. La presente evaluación muestra que este tema necesita estudio adicional para proveer una explicación de tan interesante tendencia.

Notar que $\Delta\alpha$ en la Figura 9.13, que es positiva por definición, está en correspondencia con la forma de la geometría de los sistemas estudiados, ilustrado por el momento de inercia de la Figura 9.6.

9.4 Conclusiones

Los resultados están de acuerdo con los reportados previamente y además se han encontrado nuevos isómeros. Los sistemas prefieren formar motivos del tipo 2MR, 3MR. Los mismos mantienen invariante su geometría en los sistemas estudiados. Esta característica es importante en la determinación de los clusters $\text{Si}_6\text{O}_{9-11}$, que presentan solamente combinaciones de esta clase de motivos.

El comportamiento de las energías de enlace calculadas, a parte de privilegiar moléculas SiO y SiO₂, muestra que para $m < 6$, el proceso de disociación prefiere la unidad SiO, mientras que para $6 \leq m \leq 12$ el canal de disociación pesa principalmente sobre $(m-6)\text{SiO}_2$ sumadas a las moléculas $(12-m)\text{SiO}$. Por el contrario para $m \geq 12$, el canal favorecido es SiO₂. Estos resultados se corresponden con estudios experimentales.

Los mínimos de la energía de fragmentación contienen a los clusters Si₂O₂, Si₃O₃, y la molécula SiO. En consecuencia estos fragmentos podrían ser considerados productos estables.

Si bien no se conocen datos experimentales de la polarizabilidad de los sistemas estudiados aquí, el decrecimiento de la polarizabilidad en función del número de átomos de oxígeno es interesante de investigar. La inercia química debida al tamaño de los gaps da como consecuencia este decrecimiento en la polarizabilidad. Además $\Delta\alpha$ presenta una correspondencia con la forma de los clusters compactos, oblados o prolados.

El comportamiento del HOMO-LUMO gap muestra que es más difícil ionizar a cluster ricos en silicio que cluster ricos en oxígeno. Si₆O₃ y Si₆O₄ son los isómeros más estables en clusters ricos en silicio y Si₆O₉₋₁₁ son los más estables de los ricos en oxígeno.

Finalmente se observa que los HOMOs y LUMOs están localizados preferentemente en aquellas regiones donde los motivos no están presentes.

Se ha mostrado mediante la invariancia geométrica, análisis de fragmentación de energía, presencia de modos vibracionales de clusters 2MR y 3MR en los sistemas Si₆O_m ($m=1-11$) e incluso análisis de los HOMOs y LUMOs, que los clusters 2MR y 3MR, son candidatos como bloques constructores de sistemas de óxido de silicio.

Capítulo 10

Análisis de la Función Fukui en clusters SinH ($n=4,7,8,10$)

Entender cómo se ensamblan o cómo es el funcionamiento de clusters es aún un campo abierto. La función condensada Fukui es un descriptor local de los sitios reactivos de determinados sistemas. Su aplicación en clusters permite elucidar el ensamblado de los mismos.

10.1 Función Fukui

Se considera una especie S con N electrones cuya energía del estado electrónico fundamental es $E[N, v]$ y potencial químico $\mu[N, v]$ donde v es el potencial externo que actúa sobre una partícula debido a la configuración de los núcleos. La energía como función de N presenta una derivada discontinua y en consecuencia hay tres potenciales químicos distintos, $\mu^- = (\partial E / \partial N)_v^-$ (derivada cuando N va de $N - \delta$ a N y $\delta \rightarrow 0$), $\mu^+ = (\partial E / \partial N)_v^+$ (derivada cuando N va de N a $N + \delta$ y $\delta \rightarrow 0$) y $\mu^o = (\partial E / \partial N)_v^o = \frac{1}{2}(\mu^+ + \mu^-)$.

Las ecuaciones fundamentales para la variación de energía y potencial químico son,

$$dE = \mu dN + \int \rho(\mathbf{r}) dv(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (10.1)$$

y

$$d\mu = 2\eta dN + \int f(\mathbf{r}) dv(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (10.2)$$

donde $\rho(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica, $\eta = \frac{1}{2}(\partial \mu / \partial N)_v$, y la función f es definida como,

$$f(\mathbf{r}) \equiv \left[\frac{\delta\mu}{\delta v(\mathbf{r})} \right]_N = \left[\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right]_v \quad (10.3)$$

La igualdad en esta fórmula está dada por una relación de Maxwell para la ecuación (10.1), la función f es una cantidad local, que toma diferentes valores para diferentes puntos del espacio permitiendo construir un mapa de contorno.

Grandes valores de f en un sitio determinado favorece la reactividad del sitio. Luego, la función f es llamada función frontera o función Fukui de una molécula. Es decir, si un reactivo R se aproxima a S , *¿qué dirección será preferida si se consideran direcciones que puedan producir el mismo enlace químico?* La cantidad $d\mu$ en la ecuación (10.2) mide el grado de la reacción. Se supone que la dirección privilegiada será aquella para la que el valor absoluto inicial de $d\mu$ sea un máximo para la especie S . El primer término del lado derecho de la ecuación (10.2) involucra una cantidad global y a grandes distancias es menos sensible a los cambios de dirección que el segundo. Como consecuencia, se puede asumir que la dirección privilegiada será aquella con un gran valor de f en el sitio reactivo. La reactividad es medida por el índice de Fukui dado por la ecuación (10.3).¹¹³ La función Fukui está normalizada, $\int f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1$.

La ecuación (10.3) provee tres índices de reacción debido a la discontinuidad de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ en función de N . Si los electrones de un sistema varían de N_0 a $N_0 + \delta$, se obtienen los tres índices como,

$$f^+(\mathbf{r}) = \left[\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right]_v^+ \quad \text{derivada cuando } N \text{ se incrementa de } N_0 \text{ a } N_0 + \delta; \quad \delta \rightarrow 0$$

$$f^-(\mathbf{r}) = \left[\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right]_v^- \quad \text{derivada cuando } N \text{ va de } N_0 - \delta \text{ a } N_0; \quad \delta \rightarrow 0$$

$$f^0(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} [f^+(\mathbf{r}) + f^-(\mathbf{r})] \quad \text{valor medio de las derivadas por izquierda y derecha}$$

Los tres casos corresponden a $\mu_S > \mu_R$, $\mu_S < \mu_R$ y $\mu_S \approx \mu_R$, respectivamente. Bajo la aproximación de "frozen core" (electrones cercanos al

núcleo "congelados") se tiene $d\rho = d\rho_{valencia}$ en cada uno de los casos y se obtiene,

$$f^+(\mathbf{r}) \approx \rho_{N+1}(\mathbf{r}) - \rho_N(\mathbf{r}) \approx \rho_{LUMO}(\mathbf{r}) \quad (10.4)$$

$$f^-(\mathbf{r}) \approx \rho_N(\mathbf{r}) - \rho_{N-1}(\mathbf{r}) \approx \rho_{HOMO}(\mathbf{r}) \quad (10.5)$$

$$f^0(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}[\rho_{LUMO}(\mathbf{r}) + \rho_{HOMO}(\mathbf{r})] \quad (10.6)$$

Las ecuaciones (10.4), (10.5) y (10.6) miden la reactividad asociada a un reactivo nucleófilo (rico en electrones, capaz de ceder electrones), electrófilo (capaz de atraer o compartir los electrones) o radical (unidad en un compuesto químico, que no se altera), respectivamente.

En líneas generales la función de Fukui dice que, de dos sitios diferentes con disposiciones generalmente similares para reaccionar con un dado reactivo, el reactivo prefiere a aquel sitio que está asociado con la máxima respuesta del potencial químico del sistema.

En química, usualmente se prefiere asignar el valor numérico de una cantidad a un átomo o fragmento de una molécula en lugar de hacer la asignación a un punto del espacio. Esto permite comparar los sitios reactivos de una serie de moléculas y asignarles un orden. La simplificación de reducir una función en el espacio de tres dimensiones a un número sobre cada átomo es llamada condensación de la función. Cómo condensar la función o cómo un átomo se define en una molécula es arbitrario. La forma común de condensar la función de Fukui es usar algún tipo de análisis poblacional y para ello se realiza la integración numérica de la función Fukui sobre regiones del espacio Ω_k definidas a *priori*. El espacio se divide en regiones $\{\Omega_k\}$ y la función Fukui condensada en una región k estará dado por,

$$f_k^\alpha = \int_{\Omega_k} f_{Ff}^\alpha(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (10.7)$$

Análisis topológico

El análisis topológico de la función Fukui es similar al de R.W.F. Bader¹¹⁴ para la densidad electrónica, $\rho(\mathbf{r})$. El mismo se realiza a través del campo vectorial gradiente de la densidad, $\nabla\rho(\mathbf{r})$. $\rho(\mathbf{r})$ presenta puntos críticos (donde

$\nabla\rho(\mathbf{r})=0$), que se clasifican mediante sus correspondientes autovalores del Hessiano y la suma de sus signos. Por ejemplo, en dos dimensiones, si los autovalores son negativos, $\rho(\mathbf{r})$ es un máximo en ese punto crítico y todas las trayectorias del campo vectorial gradiente terminarán en este punto como se observa en el caso (2,-2) de la Figura 10.1. Este conjunto de trayectorias es definido por todas las posibles combinaciones lineales de los dos autovectores asociados a dichos autovalores los cuales expanden el espacio bidimensional. Sin embargo si ambos autovalores son positivos, $\rho(\mathbf{r})$ es un mínimo y todas las trayectorias se originan en dicho punto crítico, definiendo una superficie como se muestra en el caso (2,+2) de la Figura 10.1. Un caso interesante se obtiene cuando los autovalores son de signo opuesto: la densidad de carga en el plano tendrá forma de ensilladura para el (2,0). En esta situación las trayectorias asociadas con el eje de curvatura negativa terminarán en el punto crítico mientras que las asociadas a la curvatura positiva se originarán en el mismo.

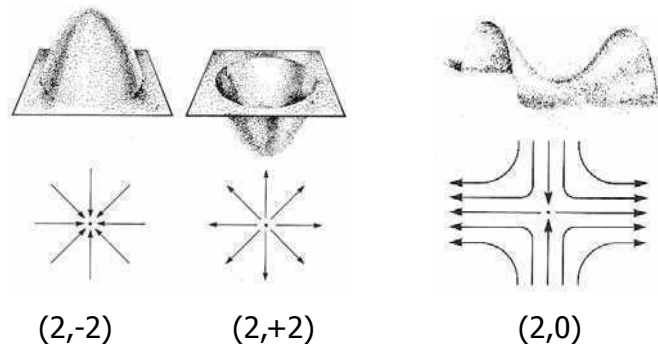


Figura 10.1. Diagrama de fase para los máximos y mínimos en dos dimensiones y puntos de ensilladura.

Los máximos locales son llamados *atractores*, y suelen estar asociados a núcleos. El conjunto de trayectorias que terminan en un dado *atractor* definen la *cuenca* del *atractor*.^{114,115} Estas *cuencas* son las que se utilizan para condensar la función Fukui, $\nabla\rho_{Ff}^{\alpha}(\mathbf{r})$.

10.2 Objetivo

En este Capítulo se muestra la eficiencia de la función Fukui en la predicción de clusters atómicos. Para esto se toman los clusters de silicio más estables y se les calcula los sitios con índice de Fukui más alto para luego adicionarles un átomo de hidrógeno. Se los optimiza localmente y se los compara con aquellos isómeros Si_nH ($n=4,7,8$ y 10) hallados mediante una búsqueda global.

10.3 Metodología

El potencial químico del átomo de hidrógeno es -7.25 eV y el potencial químico de los clusters de silicio está entre -5.1 eV y -4.5 eV. Se espera que los clusters de silicio actúen como sistemas donores y que sea la función Fukui f_{Ff}^- la que indique la reactividad en las diferentes regiones del cluster.

Los cálculos de la función Fukui condensada se realizaron sobre las estructuras más estables de los clusters Si_n ($n=4, 7, 8,10$). El análisis topológico de la función escalar f_{Ff}^- y su condensación fueron hechos con la versión del programa modificado *Top_Mod*.¹¹⁶

La geometría de los clusters Si_nH ($n=4, 7, 8$ y 10) hallados mediante el análisis de los sitios reactivos de los Si_n , fueron optimizadas localmente a nivel de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) con el funcional B3LYP y base 6-311+G* implementados en el programa molecular Gaussian.⁷⁷

Para buscar los mínimos globales de los sistemas Si_nH ($n=4, 7, 8$ y 10) se utilizó MGAC/MSINDO. A las mejores estructuras obtenidas se las optimizó localmente al mismo nivel de teoría que se mencionó anteriormente.

10.4 Resultados

En la Figura 10.2 se muestran los atractores asociados a cada uno de los diferentes clusters. Los valores numéricos dentro de cada volumen representan la función Fukui condensada e integrada sobre el volumen respectivo. El valor más alto corresponde a la región más reactiva, entonces, el átomo de hidrógeno debería enlazarse al cluster entorno de ese sitio. La adición del

átomo de hidrógeno dio como consecuencia, luego de una optimización local, un isómero estable. Los resultados se presentan en la Figura 10.2. Si se los compara con los isómeros más estables hallados con MGAC/MSINDO (ver Figura 10.3) se observa que la función Fukui f_{Ff}^- por lo general predice a los isómeros más estables. Si₇H difiere del más estable en sólo 0.05 eV.

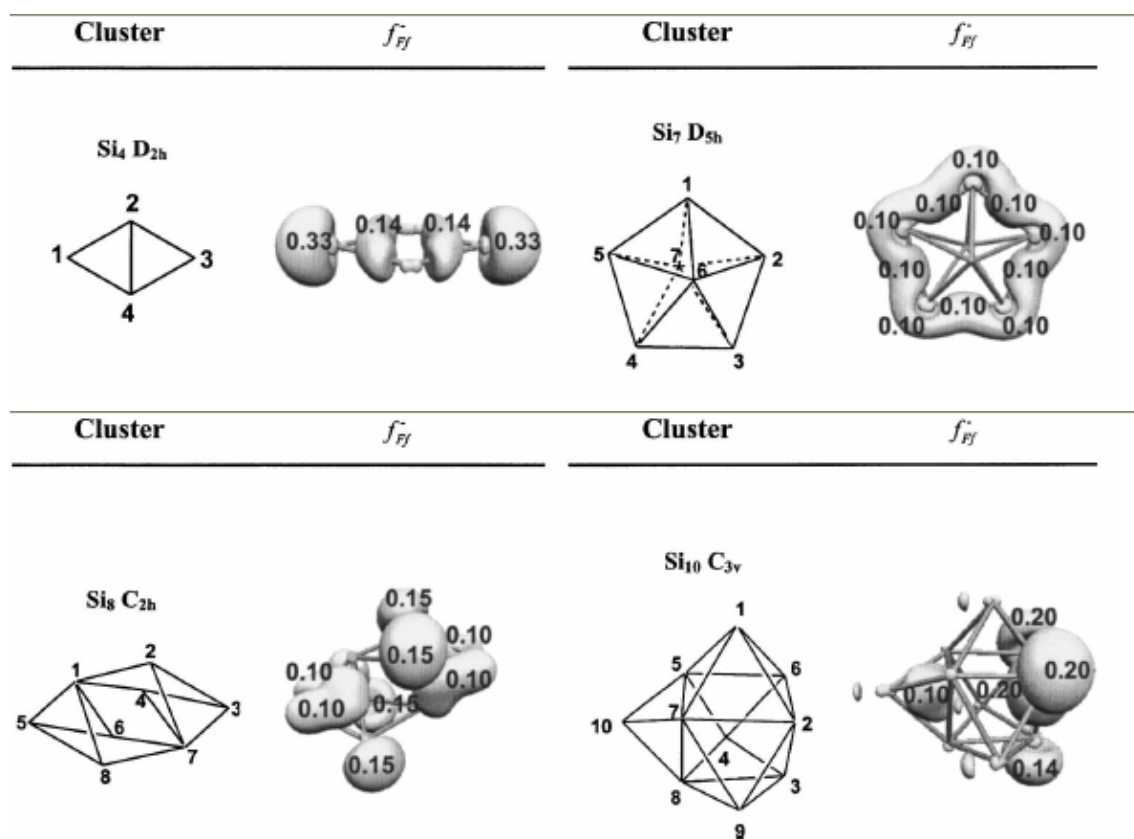


Figura 10.2. Función Fukui f_{Ff}^- condensada para los sistemas Si_n más estables, calculada a nivel B3LYP/6-311+G*.

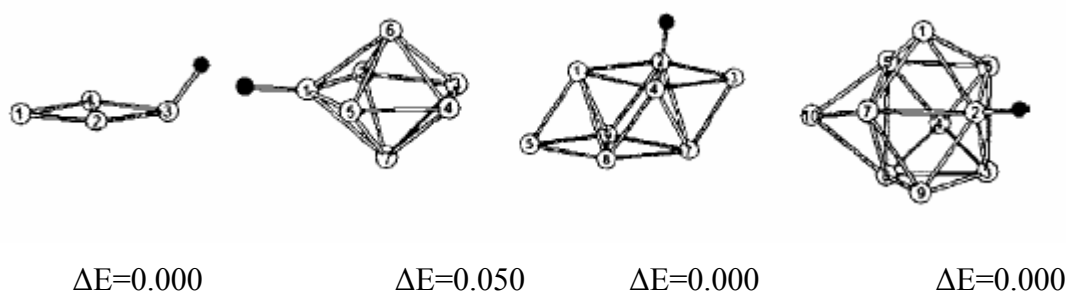


Figura 10.3. Geometrías Si_nH obtenidas mediante el análisis de la función condensada Fukui y optimizadas localmente a nivel de teoría B3LYP/6-311+G*. ΔE , es el exceso de energía comparado con el isómero más estable calculado con MGAC/MSINDO. Las energías se expresan en eV.

10.5 Conclusiones

La adición del átomo de hidrógeno ha sido estudiada sobre clusters pequeños de silicio Si_n ($n=4,7, 8$ y 10)

En particular, se observa que la función Fukui condensada permite predecir el sitio mas favorable en aquellos casos en que la estructura Si_n en clusters hidrogenados Si_nH no cambia significativamente. Es decir, el uso de la función Fukui es solamente válido cuando el proceso de absorción no incluye fuertes deformaciones en el cluster.

Estos resultados fueron corroborados realizando una exploración del espacio de configuraciones mediante el método MGAC/MSINDO.

Capítulo 11

Conclusiones Generales

11.1 Conclusiones

Se ha presentado una nueva implementación entre el Algoritmo Genético (AG) para la búsqueda global de estructuras de clusters atómicos y CPMD (un programa que aplica en forma muy eficiente Teoría del Funcional de la Densidad utilizando ondas planas y pseudo-potenciales). Esto condujo a un nuevo diseño en la generación de la población inicial y de los operadores genéticos. Los Operadores Físicos Restringidos, modificados para producir solamente soluciones plausibles y mejorar la exploración de la superficie de energía tuvieron el efecto contrario. La reducción del espacio de búsqueda dio como consecuencia una reducción en la diversidad de la población. Afortunadamente este inconveniente fue salvado reduciendo la longitud de enlace de los individuos.

En este tipo de aplicación (MGAC/CPMD), la precisión con que se calcula la energía no es prioritaria, sino el hecho de conocer cuál conformación tiene mayor o menor energía respecto a otra. Es decir, priorizar el orden energético de las conformaciones. Los resultados hallados para la energía de corte, E_{cut} indican que no necesariamente debe ser aquel para el cual se observa convergencia en la energía total del sistema, sino que puede ser inferior a ese valor ya que no afectaría demasiado ni el *orden* ni la optimización de su geometría. La comparación del análisis de pseudo-potenciales (PP) y funcionales de correlación con datos experimentales y cálculos mejor aproximados muestra que la calidad de los resultados depende principalmente del tipo de PP utilizado. Los métodos con mejores funcionales no logran salvar las deficiencias.

Las estructuras halladas con MGAC/CPMD están de acuerdo con las configuraciones halladas en búsquedas previas e incluso se encontraron un mayor número de nuevos isómeros en los clusters de mayor tamaño. Por ejemplo los resultados hallados con el uso de MGAC/CPMD, para la búsqueda global de estructuras de clusters con metales de transición CuSi_n , no sólo verificaron la existencia de estructuras endohédricas en estos sistemas sino que también se encontró un isómero cuyo espectro vibracional coincide con uno hallado experimentalmente y al cual le había sido asignada una estructura errónea. Además se encuentra una nueva estructura tipo *caja* para el sistema Cu@Si_{10} .

Se confirma la baja reactividad de clusters tipo *caja* comparados con aquellos cuyos átomos de metal están ubicados en la periferia de los clusters puros de silicio.

Si bien la ventaja principal de esta técnica híbrida es que no necesita imponer suposiciones sobre la simetría o tipo de estructura del cluster, ésta juega en contra a medida que el tamaño del sistema se incrementa. Incluso la búsqueda global con el uso de un semi-empírico como *función objeto* siente las limitaciones computacionales cuando el sistema pasa de mediano a grande (más de 30 átomos). Se hace necesario entonces la búsqueda de patrones, motivos presentes en clusters medianos que sirvan como bloques constructores de clusters grandes. Este fue el principal objetivo en el análisis de estructuras y propiedades electrónicas de sistemas Si_nO_m . Los resultados mostraron que los sistemas prefieren formar motivos del tipo 2MR (Si_2O_2), 3MR (Si_3O_3). Los mismos mantienen invariante su geometría en los sistemas estudiados. Los mínimos de la energía de fragmentación contienen a los clusters 2MR, 3MR, y molécula SiO. En consecuencia estos fragmentos podrían ser considerados productos estables. Los clusters 2MR y 3MR, son candidatos a bloques constructores de sistemas de óxido de silicio.

11.2 Mejoras Previstas

Con el fin de tratar sistemas más grandes se propone:

- i) Detectar los posibles motivos inmersos en clusters medianos a partir del análisis de energías de fragmentación^{117,118}. Analizar su invarianza geométrica, su invarianza energética y su invarianza en la densidad electrónica¹¹⁹ en distintos compuestos.
- ii) Desarrollar un AG tal que los genes que describen al individuo no sean coordenadas atómicas del individuo sino motivos. Esto conducirá a una nueva definición de cluster, a una generación de la población inicial y desarrollo de operadores genéticos. La optimización local debería realizarse no con un método potente ya que se partiría de individuos formados por fragmentos cuyo estudio fue descrito en el ítem (i).
- iii) Realizar un análisis del descriptor local de la reactividad, la función Fukui en los sitios más altos como se vio en el Capítulo 10.

Bibliografía

- ¹ F. Baletto y R. Ferrando, *Rev. of Modern Phys.* **77**, 371 (2005)
- ² R. L. Johnston, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **356**, 211 (1998)
- ³ J. Koutecky, P. Fantucci, *Chem. Rev.* **86**, 539 (1985)
- ⁴ B. K. Teo and X. H. Sun, *Chem. Rev* **107**, 1454 (2007)
- ⁵ J. U. Reveles y S. N. Khanna. *Phys. Rev. B* **72**, 165413 (2005)
- ⁶ W. C. Lu, C. Z. Wang, *J. Phys. Chem. A* **107**, 6936 (2003).
- ⁷ R. O. Jones, B. W. Clare, y P. J. Jennings, *Phys. Rev. B* **64**, 125203 (2001)
- ⁸ A. Hiraki, *Sol. Energy Mater.* **2**, 125 (1979)
- ⁹ W. D. Knight, K. Clemenger, W. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou y M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2141 (1984)
- ¹⁰ M. Brack, *Rev. of Modern Phys.* **61**, 0034 (1993)
- ¹¹ D. Bonatsos, N. Karoussos, D. Lenis, P. P. Raychev, R. P. Roussev, y P. A. Terziev, *Phys. Rev A* **62**, 013203 (2000)
- ¹² H. Hiura, T. Miyazaki, y T. Kanayama, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1733(2001)
- ¹³ S. N. Khanna, B. K. Rao, y P. Jena, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 016803 (2002)
- ¹⁴ D. J. Wales, and H. A. Scheraga, *Science* **285**, 1368 (1999)
- ¹⁵ S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, Jr. M. P. Vecchi, *Science* **220**, 671 (1983)
- ¹⁶ M. D. Wolf y U. Landman, *J. Phys. Chem. A* **102**, 6129 (1998)
- ¹⁷ L. T. Will and J. Vennik, *J. Phys. A: Math Gen* **18**, L419 (1985)
- ¹⁸ B. Ahlswede, K. Jug, *J. Comput. Chem.* **20**, 563, 572 (1999)
- ¹⁹ K. Jug, G. Geudtner, T. Homann, *J. Comput. Chem.* **21**, 974 (2000)
- ²⁰ T. Bredow, G. Geudtner, K. Jug, *J. Comput. Chem.* **22**, 861 (2001)
- ²¹ R. G. Parr y W. Yang, "Density Functional, Theory of Atoms and Molecules", University of North Caroline, (Oxford University Press, 1989)
- ²² P. W. Ayers y Shubin Liu, *Phys. Rev. A* **75**, 022514 (2007)
- ²³ F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry* (John Wiley and Sons, Denmark, 2001).
- ²⁴ A. Szabo, "Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory", Dover Publications (1996)
- ²⁵ J. Hutter, "Introduction to Ab Initio Molecular Dynamics", Physical Chemistry Institute, University of Zurich (September 14, 2002)
- ²⁶ T. Weise, "Global Optimization Algorithms, Theory and Application" (<http://www.it-weise.de>)

-
- ²⁷ D. J. Wales, "Energy Landscape" (Cambridge University Press, Cambridge, 2003).
- ²⁸ R. L. Jhonston y C. Roberts, "Genetic Algorithm for the Geometry Optimization of Clusters and Nanoparticles" (School of Chemical Sciences, University of Birmingham, 2002)
- ²⁹ J. Zhao, R. Xie, *J. Comput. Theor. Nanosci.* **1**, 117 (2004)
- ³⁰ J. A. Niesse, H. R. Mayne, "Global Optimization of Atomic and Molecular Cluster using the space-fixed Genetic Algorithm Method", *J. Comp. Chem.* **18**, 1233 (1996).
- ³¹ H. M. Cartwright and L. M. Sztandera, *Soft Computing Approaches in Chemistry*, (Springer-Verlag, Heidelberg, 2003).
- ³² W. Kabsch, *Acta Crystallogr. A* **32**, 922 (1976)
- ³³ CPMD V3.9 Copyright IBM Corp 1990-2004, Copyright MPI fuer Festkoerperforschung Stuttgart 1997-2001.
- ³⁴ V. E. Bazterra, O. Oña, M. C. Caputo, M. B. Ferraro, P. Fuentealba y J. C. Facelli, *Phys. Rev. A* **69**, 53202 (2004).
- ³⁵ O. Oña, V. E. Bazterra, M. C. Caputo, M. B. Ferraro, P. Fuentealba y J. C. Facelli, *THEOCHEM* **681**, 149 (2004).
- ³⁶ S. Goedecker, J. Hutter, M. Teter *Phys Rev B* **54**, 1703 (1996)
- ³⁷ N. Troullier and José Luriaas Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991)
- ³⁸ A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988)/J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986)
- ³⁹ C.L. Lee y colaboradores, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988)
- ⁴⁰ J.P. Perdew y colaboradores, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996)
- ⁴¹ Y. Zhang y colaboradores, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 890 (1998)
- ⁴² N.C. Handy y colaboradores, *J. Chem. Phys.* **109**, 6264 (1998)
- ⁴³ N.C. Handy y colaboradores, *J. Chem. Phys* **116**, 5411 (2002)
- ⁴⁴ NIST Standard Reference Database, *Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase* (2004).
- ⁴⁵ K.P. Huber y G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules.* (Van Nostrand Reinhold Co., 1979).
- ⁴⁶ J. D. Cox, D. Wagman, y V.A. Medvedev, *CODATA Key Values for Thermodynamics.* (Hemisphere, New York, 1989).
- ⁴⁷ L.V. Gurvich, I. V. Veyts, and C. B. Alcock, *Thermodynamic Properties of Individual Substances*, Fouth ed. (Hemisphere Pub. Co., New York, 1989).
- ⁴⁸ M.E. Jacox, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph 3 (1994).
- ⁴⁹ C. Yamada y E. Hirota, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 923 (1986).
- ⁵⁰ D. R. J. Boyd, *J. Chem. Phys.* **23** (5), 922 (1955).
- ⁵¹ T. Shimanouchi, *Tables of Molecular Vibrational Frequencies.*
- ⁵² D. L. Staebler and C. R. Wronski: *Appl. Phys. Lett.* 31 (1977)

-
- ⁵³ D. Balamurugan and R. Prasad, *Phys. Rev. B* **64**, 205406(2001).
- ⁵⁴ N. Chakraborti, P. S. De, and R. Prasad, *Z. Metallkd.* **90**, 508 (1999).
- ⁵⁵ G. R. Gupte and R. Prasad, *Int. J. Mod. Phys. B* **12**, 1607 (1998).
- ⁵⁶ G. R. Gupte and R. Prasad, *Int. J. Mod. Phys. B* **12**, 1737 (1998).
- ⁵⁷ N. Chakraborti, P. S. De, y R. Prasad, *Mater. Lett.* **55**, 20 (2002).
- ⁵⁸ D. Balamurugan and R. Prasad, *Bull. Mater. Sci.* **26**, 123 (2003).
- ⁵⁹ R. Prasad, *Bull. Mater. Sci.* **26**, 117 (2003).
- ⁶⁰ J. C. Yang , *J. Phys. Chem. A* **109**, 5717 (2005).
- ⁶¹ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- ⁶² A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- ⁶³ C. Hartwigsen, S. Goedecker, y J. Hutter, *Phys. Rev. B* **58**, 3641 (1998).
- ⁶⁴ S. Goedecker, M. Teter, y J. Hutter, *Phys. Rev. B* **54**, 1703 (1996).
- ⁶⁵ C. Xiao and F. Hagelberg, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **529**, 241 (2000).
- ⁶⁶ J. Reveles y S. N. Khanna. *Phys. Rev. B* **72**, 165413 (2005)
- ⁶⁷ G. Mpoumpakis, G. Froudakis, A. Andriotis y M. Menon *Phys. Rev. B* **68**, 125407 (2003)
- ⁶⁸ K. Koyasu, J. Atobe, Minoru Akutsu, M. Mitsui, and A. Nakajima, *J. Phys. Chem. A* **111**, 42, (2007)
- ⁶⁹ S. M. Beck, *J. Chem. Phys.* **87**, 4233 (1987)
- ⁷⁰ S. M. Beck, *J. Chem. Phys.* **90**, 6306 (1989)
- ⁷¹ A. N. Andriotis, G. Mpourmpakis, G. Froudakis, and M. Menon, *New J. Phys* **4**, 78 (2002)
- ⁷² C. Xiao, F. hagelberg, W. A. Lester Jr, *Phys Rev B* **66**, 075425, (2002)
- ⁷³ V. E. Bazterra, M. B. Ferraro, and J. C. Facelli, *J. Chem. Phys.* **116**, 5984 , (2002).
- ⁷⁴ O. Oña, V. E. Bazterra, M. C. Caputo, M. B. Ferraro, and J. C. Facelli1, *Phys. Rev. A* **72**, 053205, (2005).
- ⁷⁵ J. P. Perdew. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865, (1996).
- ⁷⁶ J. Lightstone, M. Patterson, M. White, *Chem. Phys. Lett.* **413**, 429 (2005)
- ⁷⁷ M. J. Frisch et al., in *GAUSSIAN INC.* Pittsburgh PA, 2003.
- ⁷⁸ P. Gruene, A. Fielicke, G. Meijer, E.Janssens, V. Ngan, M. Nguyen and P.Lievens, *Chem. Phys. Chem.* **9**, 703, (2008).
- ⁷⁹ R. B. King, *Z. Phys. D* **18**, 189 (1991).
- ⁸⁰ I. N. Levin, "Molecular Spectroscopy", Ed. John Wiley & Sons Inc., 313-314, (1975)
- ⁸¹ D. Hossain, C. Pittman Jr, S. R. Gwaltney, *Chem. Phys. Lett.* **451** ,93, (2008).
- ⁸² . B. Jaeger, T. D. Jaeger, y M. A. Duncan, *Phys. Chem. Lett. A* **110**, 9310 (2006)
- ⁸³ R. Kishi, S. Iwata, A. Nakajima, K. Kaya, *J. Chem. Phys.* **107**, 3056 (1997).
- ⁸⁴ C. Xiao, A. Abraham, R. Quinn, F. Hagelberg, W. A. Lester, Jr., *J. Phys. Chem. A*, **106**, 11380 (2002)

-
- ⁸⁵ C. Pouchan, D. Begue y D. Y. Zhanga, *J. Chem Phys* **121**, 4628 (2004)
- ⁸⁶ D. L. Helms, *Elements of Physical Geology* (Ronald, New York, 1969).
- ⁸⁷ G. W. Morey, *The properties of Glass*. (Reinhold, New York, 1954).
- ⁸⁸ W. Wang, B. Gu, L. Liang, y W. Hamilton, *J. Phys. Chem. B* **107**, 3400 (2003).
- ⁸⁹ J. L. Gole, and Z. L. Wang, *NanoLett.* **1**, 449 (2001).
- ⁹⁰ L. Brus, *J. Phys. Chem.* **98**, 3575 (1998).
- ⁹¹ S. Li, S. J. Silvers, y M. S. El-Shall, *J. Phys. Chem. B* **101**, 1794 (1997).
- ⁹² I. S. Altman, D. Lee, J. D. Chung, J. Song, and M. Choi, *Phys. Rev. B* **63**, 161402(R) (2001).
- ⁹³ Y. D. Glinka, S. H. Lin, Y. T. Lin, Y. T. Chen, *Phys. Rev. B* **62**, 4733 (2000).
- ⁹⁴ S. K. Nayak, B. K. Rao, P. Jena, *J. Chem. Phys.* **109**, 1245 (1998).
- ⁹⁵ J. S. Anderson, J. S. Ogden, *J. Chem. Phys.*, **51**, 4189(1969)
- ⁹⁶ L. S. Wang, J. B. Nicholas, M. Dupuis, H. Wu, S. D. Colson, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4450 (1997)
- ⁹⁷ L. S. Wang, S. R. Desai, H. Wu, J. B. Nicholas, *Z. Phys. D* **40**, 36 (1997).
- ⁹⁸ L. S. Wang, H. Wu, S. R. Desai, J. Fan, S. D. Colson, *J. Phys. Chem.* **100**, 8697 (1996).
- ⁹⁹ J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **57**, 3333 (1998).
- ¹⁰⁰ L. C. Snyder, K. J. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **80**, 5076 (1984).
- ¹⁰¹ R. Q. Zhang, T. S. Chu, H. F. Cheung, N. Wang, S. T. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 113304 (2001).
- ¹⁰² D. Zhang, M. Zhao, R. Q. Zhang, *J. Phys Chem. B* **108**, 18451 (2004)
- ¹⁰³ H. Wang, J. Sun, W. C. Lu, Z. S. Li, C. C. Sun, C. Z. Wang, K. M. Ho, *J. Phys. Chem. C* **112**, 7097 (2008)
- ¹⁰⁴ A. C. Reber, S. Paranthaman, P. A. Clayborne, S. N. Khanna, A. W. Castleman, Jr., *ACS Nano* **2**, 1729 (2008).
- ¹⁰⁵ O. Oña, V. E. Bazterra, M. C. Caputo, J. C. Facelli, P. Fuentealba, and M. B. Ferraro, *Phys. Rev. A* **73**, 052603 (2006).
- ¹⁰⁶ Q. J. Zang, Z. M. Su, W. C. Lu, C. Z. Wang, and K. M. Ho, *J. Phys. Chem. A* **110**, 8151 (2006)
- ¹⁰⁷ R. Q. Zhang and W. J. Fan, *J. of Cluster Science* **17**, 541 (2006)
- ¹⁰⁸ A. W. Castleman Jr., S. N. Khanna, A. Sen, A. C. Reber, M. Qian, K. M. Davis, S. J. Peppernick, A. Ugrinov, M. D. Merritt, *Nano Letters* **7**, 2734 (2007)
- ¹⁰⁹ K. A. Jackson, M. Yang, I. Chaudhuri, T. Frauenheim; *Phys Rev A* **71**, 033205(2005)
- ¹¹⁰ K. Deng, J. Yang, C. T. Chan; *Phys. Rev A* **61**, 025201(2000)
- ¹¹¹ R. G. Pearson, *Journal Chem. Educ.* **45**, 981 (1968)
- ¹¹² Parr, R. G., Zhou, Z. *Acc. Chem. Res.* **26**, 256, (1992)
- ¹¹³ R. G. Parr, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4049 (1984)

-
- ¹¹⁴ R. W. Bader, "Atoms in Molecules a quantum theory", Clarendon Press, Oxford, 1995.
- ¹¹⁵ Alejandro Toro-Labbé, "THEORETICAL ASPECTS OF CHEMICAL REACTIVITY", Chapter 5. "Understanding and Using the Electron Localization Function (ELF) (P. Fuentealba et al.)" ELSEVIER, NOV-2006.
- ¹¹⁶ S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, and B. Silvi, TOP_MOD Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1997; S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, and B. Silvi, Comput. Chem Oxford **23**, 597 (1999)
- ¹¹⁷ C. Caputo, O. Oña, y M. B. Ferraro, J. Chem. Phys. **130**, 134115 (2009).
- ¹¹⁸ Tiznado W., Oña O, Caputo M., Ferraro M.; Fuentealba P., J. Chem. Theor. Comp. ID ct-2009-00320r en prensa.
- ¹¹⁹ D. R. Alcoba, O. Oña, A. Torre, L. Lain, y R. C. Boichichio, J. Phys. Chem. A **112**, 10023 (2008)