

# Estudio Teórico de Afinidades y Propiedades Electrónicas de Cúmulos de Tierras Alcalinas ( $\text{Be}_n$ , $\text{Mg}_n$ y $\text{Ca}_n$ ) $_{n=2-4}$

M. en C. César Carlos Díaz Torrejón



## **Agradecimientos**

Quiero agradecer infinitamente a mi tutor de tesis, Dr. Ilya Kaplan, quien confió en mí (incluso más que yo mismo), y en mi capacidad daba para obtener el grado de doctor y dedicarme a la investigación en esta fascinante rama de la física donde se pierde la frontera entre la física y la química, y donde las ciencias computacionales se vuelven las herramientas fundamentales.

Al Dr. Francisco Espinosa, tutor, amigo, y de quien sus atinados consejos, guías y apoyos académicos/administrativos, esto no sería una realidad.

A los miembros de mi comité tutorial, los Drs. Norma Rosario Flores Holguín, Martha Teresita Ochoa Lara y Luz María Rodríguez Valdez, por sus puntuales y asertivos comentarios y recomendaciones.

A mis sinodales, los Drs. Mario Daniel Glossman Mitnik, Norma Rosario Flores Holguín, Martha Teresita Ochoa Lara y Luz María Rodríguez Valdez, por la revisión tan puntual de mi trabajo de tesis y sus muy valiosas observaciones y/o correcciones.

Muy en especial a la Dra. Larissa Alexandrova, amiga de muchos años, conciencia, motivación y apoyo incondicional.

Al Dr. David Ríos Jara, director General del IPICYT A.C. por darme la oportunidad de desenvolverme profesionalmente al frente del Centro Nacional de Supercómputo y por darme las facilidades y herramientas para poder concretar mi trabajo doctoral.

Al Centro Nacional de Supercómputo del IPICYT A.C., por las facilidades brindadas para la realización de los cálculos computacionales con el uso de la supercomputadora *argentum.ipicyt.edu.mx*.

A mi familia y a todos mis seres queridos, que siempre vieron como una posibilidad real lo que está plasmado en este trabajo doctoral.

A mi padre†... Guía, soporte e inspiración



# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>7</b>
<b>2. Bases Teóricas</b>	<b>9</b>
2.1. Afinidad Electrónica . . . . .	9
2.2. Fuerzas de Muchos Cuerpos . . . . .	11
2.2.1. Definición . . . . .	11
2.2.2. Manifestación de los efectos no-aditivos . . . . .	12
<b>3. Métodos de Cálculos Cuánticos de Sistemas Multielectrónicos</b>	<b>15</b>
3.1. Aproximación Adiabática . . . . .	15
3.2. Métodos de Campo Autoconsistente (SCF) . . . . .	18
3.3. Teoría de Perturbaciones . . . . .	22
3.3.1. Teoría de Perturbaciones Rayleigh-Schrödinger . . . . .	23
3.3.2. Teoría de Perturbaciones Møller-Plesset . . . . .	25
3.4. Método de Cúmulos Acoplados . . . . .	27
<b>4. Cálculos de Afinidad Electrónica en cúmulos de <math>\text{Be}_n</math>, <math>\text{Mg}_n</math>, y <math>\text{Ca}_n</math> (<math>n = 2, 3</math>)</b>	<b>29</b>
4.1. Selección del Conjunto de Funciones Base . . . . .	29
4.2. Determinación de la geometría del Estado Base de los cúmulos en estudio. . . . .	32
4.3. Afinidades Electrónicas . . . . .	35
4.3.1. Dímeros y Trímeros . . . . .	36
4.4. Naturaleza del enlace del electrón adicional . . . . .	37
4.4.1. Análisis de Población (NBO) . . . . .	39
<b>5. Las fuerzas de muchos cuerpos y la estabilidad de tetrámeros de tierras alcalinas</b>	<b>49</b>
5.1. Formulas básica . . . . .	50
5.2. Métodos de cálculo . . . . .	52
<b>6. Conclusiones</b>	<b>57</b>
<b>A. Ápendice</b>	<b>63</b>
A.1. Conjunto de funciones bases empleado . . . . .	63
A.1.1. aug-cc-pVQZ para Berilio . . . . .	63
A.1.2. aug-cc-pVQZ para Magnesio . . . . .	64
A.1.3. cc-pVQZ para Ca . . . . .	67



# 1. Introducción

La definición de enlace químico implica transferencia de carga entre los átomos participantes; sin embargo átomos que tienen subcapas electrónicas más exteriores cerradas (es decir que carecen de electrones de valencia) también forman estructuras estables sin que exista transferencia de carga. El caso más conocido son los átomos de gases nobles, que forman sólidos, estabilizados por fuerzas de *van der Waals*. Los enlaces de *van der Waals* no se deben a transferencias de carga entre los átomos participantes, se deben a fluctuaciones mecanocuánticas en sus densidades electrónicas. En promedio la densidad electrónica no cambia, por lo que los enlaces de *van der Waals* no se atribuyen a enlaces químicos, en lugar de ello se habla de enlace físico. Los enlaces debidos a fuerzas de *van der Waals* son muy débiles en comparación con los enlaces químicos.

Elementos de tierras alcalinas como Be, Mg, Ca, etc. que tienen subcapas cerradas ( $ns^2$ ), forman sólidos con energías de cohesión grandes [1, 2]. Ejemplo de ello es la energía de cohesión en el sólido de Be que es de 3.32 eV/átomo, energía mayor a la que presentan sólidos de capas abiertas (con electrones de valencia) tales como el Li (1.63 eV/átomo) o el Na (1.10 eV/átomo).

Los dímeros de Be, Mg y Ca, son débilmente enlazados. Los valores de energía de enlace son tan sólo de dos a cuatro veces la que presentan dímeros de kriptón o xenón. Esta es la principal razón por la cual este tipo de estructuras se considera del tipo de *van der Waals*. Un cambio drástico se observa en cúmulos con un número mayor de átomos, como es el caso de trímeros y tetrameros (ampliamente estudiados en este trabajo de tesis). Cúmulos fuertemente enlazados en donde queda de manifiesto los efectos de las fuerzas de muchos cuerpos.

A la fecha se han realizado estudios de afinidad electrónica de cúmulos de  $Be_n$ ,  $Mg_n$  y  $Ca_n$  ( $n = 2 - 4$ ), con muy buenos resultados [1-5]. En la mayoría de los estudios realizados en la última década acerca de aniones moleculares, se ha considerado que un anión se produce a través de un enlace dipolar. Esta propuesta proviene desde los primeros trabajos teóricos de Fermi y Teller [6], y continúa hasta la actualidad [6-12]. Estos autores [6] considerando la captura de un mesón negativo por un protón y la formación de un átomo  $\pi^-H^+$ , encontraron que el estado de enlace existe únicamente si el valor del momento dipolar  $\mathbf{p}$ , excede 1.625 D. Los estudios posteriores con modelos más realistas mostraron que para la formación de aniones con magnitudes de la energía de enlace del electrón, que pueda ser medida,  $\mathbf{p}_{min}$  debe ser mayor a 2.5 D. Esta conclusión fue posteriormente confirmada por el trabajo de Desfrançois *et al.* [11]. De acuerdo a estos datos, el momento dipolar más bajo asociado con un anión observado experimentalmente fue de  $\mathbf{p} = 2.66 \pm 0.06$  D. En la actualidad se sabe también que moléculas no-polares con gran momento cuadrupolar o con una polarizabilidad grande forman aniones estables [12].

En los casos de moléculas y cúmulos de átomos que poseen momento dipolar, se puede esperar que formen aniones estables, si la correlación electrónica tiene una contribución importante en



## 1. Introducción

su estabilidad. Tal es el caso de los cúmulos  $\text{Be}_4$  y  $\text{Mg}_4$  (reportados en los trabajos [5, 13-17]), en los cuales se muestra que su estabilidad es debida principalmente a la correlación electrónica. En esta tesis se estudia con mucho detalle la formación de cúmulos aniónicos de tierras alcalinas, así como la estabilidad y la naturaleza de esta en los tetrámeros de  $\text{Be}_4$ ,  $\text{Mg}_4$  y  $\text{Ca}_4$ .

Para entender la naturaleza de los enlaces que dan lugar a la formación de cúmulos de tierras alcalinas (neutros y negativos), la dependencia que presentan estos como función del tamaño del cúmulo; así como, la contribución de las fuerzas de muchos cuerpos en su estabilización, objetivos de este trabajo de tesis doctoral; es necesario recurrir al uso de métodos de cálculos cuánticos de sistemas multielectrónicos que incluyan la determinación precisa de la energía de correlación electrónica.

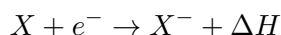
En el presente trabajo de tesis, los cálculos se realizaron empleando métodos de teoría de perturbaciones Moller-Plesset con excitaciones sencillas, dobles, triples y cuádruples MP4(SDTQ), así como el método de cúmulos acoplados CCSD(T) que incluye excitaciones sencillas, dobles y triples. De la misma manera se emplearon conjuntos de funciones bases con alto momento angular y funciones de difusión. Los códigos empleados en la realización de dichos cálculos fueron, las suites de código Gaussian 03 Revision D.02 y MOLPRO 2008.1 con conjuntos de funciones de base del tipo Dunnig [18, 19] que incluyen funciones de polarización y de difusión  $f$ ,  $g$  y  $h$  (aug-cc-pVQZ) adecuadas para este tipo de sistemas.

Todos los cálculos presentados en este trabajo de tesis doctoral se realizaron gracias al apoyo en el uso de sus supercomputadoras del Centro Nacional de Supercómputo, del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

## 2. Bases Teóricas

### 2.1. Afinidad Electrónica

Se define la entalpía de ganancia de electrones como la variación de la energía total asociada a la ganancia de un electrón por un átomo aislado en estado gaseoso:



El valor de  $\Delta H$  puede ser positivo o negativo. En química se suele utilizar con mayor frecuencia una propiedad íntimamente relacionadas con la anterior denominada *Afinidad Electrónica* (EA), la cual se define como la diferencia de energías de enlace;

$$\Delta E_e = EA = E(A) - E(A^-) \quad (2.1)$$

La afinidad electrónica de un elemento está determinada, en parte, por la energía del orbital desocupado, o parcialmente ocupado, de menor energía en el estado base de átomo, el cual se conoce como LUMO. La forma más simple de estimar el valor de  $\Delta E_e$  es encontrando la energía del orbital LUMO a nivel Hartree-Fock (HF). De acuerdo al teorema de Koopmans [20], la diferencia entre la energía de HF de una molécula neutra y la energía de un anión descrita por el orbital HF de la molécula neutra es igual al negativo de la energía del orbital relevante, el cual usualmente es  $-\varepsilon_{\text{LUMO}}$ . La energía encontrada en esta aproximación  $\Delta E_e^{\text{KT}}$  (nivel Koopmans-Theorem) no incluye la relajación orbital ni los efectos de la correlación electrónica.

En los métodos variacionales, se define la energía de enlace, como una diferencia entre energías totales. En el caso de aniones, la energía de un electrón agregado (EA) esta dada por :

$$\Delta E_e = E_n(N) - E_a(N + 1) \quad (2.2)$$

donde  $N$  representa una molécula o cúmulo neutro y  $N + 1$  denota un anión:  $n$  y  $a$  etiquetan los estados electrónicos de un sistema neutro y cargado respectivamente. Dependiendo de las distancias entre núcleos a las cuales  $E(N)$  y  $E(N + 1)$  sean calculadas, se pueden definir tres tipos de afinidades electrónicas (EA) [16]:

- ◇ *Afinidad Electrónica Vertical* (VEA): Se calculan ambas energías en la ecuación 2.2 a la distancia de la estructura de equilibrio del sistema neutro.
- ◇ *Afinidad Electrónica Adiabática* (AEA): Se calculan ambas energías en la ecuación 2.2 a la distancia de la estructura de equilibrio del sistema neutro y cargado respectivamente.

## 2. Bases Teóricas

- ◇ *Energía Vertical de Desprendimiento del Electrón (VEDE)*: Se calculan ambas energías en la ecuación 2.2 a la distancia de la estructura de equilibrio del sistema cargado.

En la Figura 1 se presenta la disposición típica de las curvas de potencial para un dímero neutro y un dímero aniónico estable. El dímero aniónico estable generalmente es el que posee la menor energía, la cual es más profunda que la del dímero neutro, es decir;  $R_{0,A_2^-} < R_{0,A_2}$ . Para esta disposición de curvas de potencial, como se sigue de la Figura 1, las afinidades electrónicas satisfacen la siguiente desigualdad:

$$VEDE > AEA > VEA \quad (2.3)$$

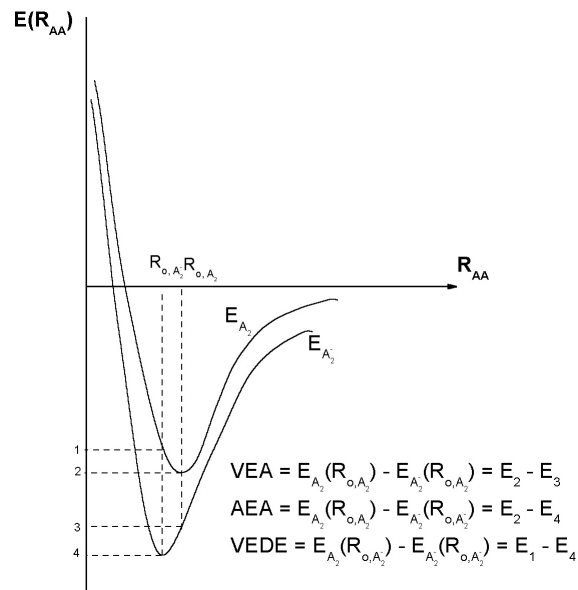


Figura 2.1.: Afinidades Electrónicas para una disposición típica de curvas de potencial en un dímero neutro y un dímero aniónico estable.  $E_{A_2}(R_{0,A_2^-})$ ;  $E_{A_2}(R_{0,A_2})$ ;  $3 - E_{A_2^-}(R_{0,A_2})$ ;  $4 - E_{A_2^-}(R_{0,A_2^-})$ .

La desigualdad 2.3 no es un teorema riguroso, razón por la cual puede ser violado en el caso de otra disposición de curvas de potencial.

## 2.2. Fuerzas de Muchos Cuerpos

### 2.2.1. Definición

La mayoría de las leyes de la física establecidas para describir sistemas de muchas partículas son aditivas, es decir; la interacción entre las múltiples partículas se da por pares. Los ejemplos más conocidos son, la Ley de Coulomb:

$$V = \sum_{a < b} \frac{q_a q_b}{r_{ab}} \quad (2.4)$$

y la Ley de la Gravitación Universal de Newton:

$$V = G \sum_{a < b} \frac{m_a m_b}{r_{ab}} \quad (2.5)$$

donde  $r_{ab}$  es la distancia de separación entre los dos objetos en interacción. Estas leyes implican que las cargas o cuerpos pueden ser descritos como objetos puntuales. La interacción de objetos puntuales se caracteriza por la aditividad de pares. Existe también una aditividad para objetos con extensión espacial si estos son rígidos. En general, la energía potencial de un sistema de partículas rígido puede siempre ser representado como una suma de pares de potenciales,  $g_{ab}$ :

$$V = \sum_{a < b} g_{ab} \quad (2.6)$$

independiente de una ley de interacción.

Sin embargo, en mecánica cuántica, las cargas no son puntuales, ni rígidas. Los átomos (moléculas) en interacción poseen una estructura electrónica interna que puede ser modificada de acuerdo al entorno. Existen dos tipos de fuerzas interatómicas que conducen a la no-aditividad: la fuerza de polarización y la fuerza de intercambio. La no-aditividad que surge de la fuerza de polarización es la más evidente. La energía de interacción entre dos átomos depende de la localización de un átomo respecto al otro, porque hay una redistribución de la carga electrónica en cada uno de ellos debido a la presencia del otro. Para un sistema de tres átomos cada par de interacción depende de las coordenadas de los tres átomos.

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = V_{12}(r_{12}, r_{13}, r_{23}) + V_{13}(r_{13}, r_{12}, r_{23}) + V_{23}(r_{23}, r_{12}, r_{13}) \quad (2.7)$$

Por tanto,  $V_{ij}$  en la ecuación (2.7) no puede ser considerada como una interacción únicamente de dos cuerpos. Sin embargo, siempre es posible representar la energía (ecuación (2.7)) como una suma de interacciones de dos cuerpos de pares aislados y una remanencia que depende completamente de las coordenadas de los tres átomos, es decir;

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = V_{12}(r_{12}) + V_{13}(r_{13}) + V_{23}(r_{23}) + V_{123}(r_{12}, r_{13}, r_{23}) \quad (2.8)$$

El término adicional a las energías de interacción de dos cuerpos, producto de la interacción de tres cuerpos es llamado *energía de interacción de tres cuerpos*.

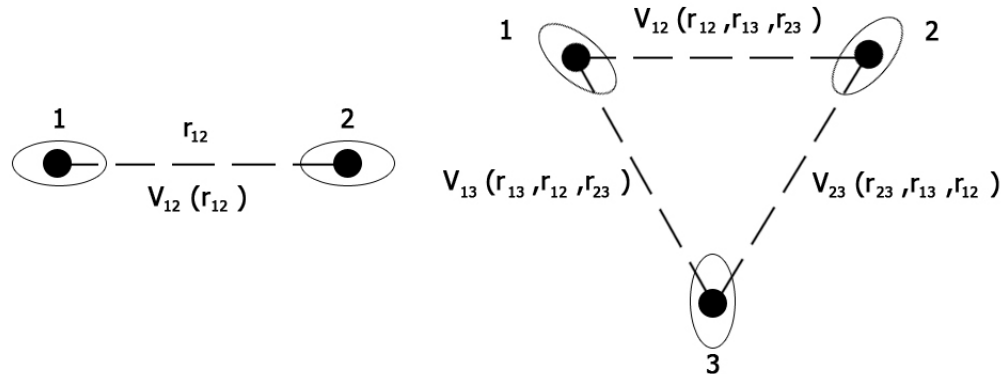


Figura 2.2.: Figura descriptiva de las fuerzas de muchos cuerpos

Un segundo tipo de fuerza interatómica que da lugar a no-aditividad es la fuerza de intercambio, las cuales pueden ser de dos tipos. El primer tipo tiene su origen en el principio de Pauli, el cual obliga la antisimetrización de la función de onda multielectrónica. El intercambio de electrones pertenecientes a tres o más átomos resulta en términos no aditivos en la energía de interacción. El segundo tipo de interacción de intercambio esta conectado con el intercambio directo a través de fotones transversos. Esto resulta en la no-aditividad de la interacción electrodinámica de Casimir-Polder en sistemas multiatómicos.

### 2.2.2. Manifestación de los efectos no-aditivos

Existe un número importante de propiedades macroscópicas (además de la energía) que son en principio susceptibles a las fuerzas de muchos cuerpos. Por ejemplo, la viscosidad, la conductividad térmica, y la difusión en gases son propiedades dependientes de las fuerzas de muchos cuerpos. Pero es muy difícil medir estas cantidades con suficiente precisión y poder compararlas con los valores calculados utilizando potenciales aditivos. Más frecuentemente, la información experimental acerca de la existencia de fuerzas de muchos cuerpos se obtiene de las mediciones del tercer coeficiente virial. Los coeficientes del virial aparecen en potencias de  $V^{-1}$  [25] en la expansión de la ecuación de estado de un gas no ideal:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \quad (2.9)$$

con

$$B(T) = 2\pi N_A \int_0^{\infty} [1 - \exp(-\frac{V(R)}{kT})] R^2 dR \quad (2.10)$$

y

$$C(T) = C^{add} + \Delta C \quad (2.11)$$

$$C^{add} = -\frac{8}{3}\pi^2 N_A^2 \int \int \int f_{12} f_{13} f_{23} R_{12} R_{13} R_{23} dR_{12} dR_{13} dR_{23} \quad (2.12)$$

$$\Delta C = -\frac{8}{3}\pi^2 N_A^2 \int \int \int (-\frac{V_2}{kT}) \times [\exp(-\frac{V_3}{kT}) - 1] R_{12} R_{13} R_{23} dR_{12} dR_{13} dR_{23} \quad (2.13)$$

donde  $f_{ij} = \exp[-V_{ij}/kT] - 1$ ,  $R_{ij}$  es la distancia entre la molécula  $i$ th y  $j$ th;  $V_2$  y  $V_3$  son los potenciales de dos y tres cuerpos:

$$V_2 = V_{12} + V_{13} + V_{23}$$

$$V_3 = V - V_2 \quad (2.14)$$

Si las correcciones de tres cuerpos son despreciables,  $V_3 = 0$ , y los términos no-aditivos desaparecen.

El tercer coeficiente virial ha sido medido experimentalmente (con una precisión de alrededor del 10%) y evaluado teóricamente, con lo que se da la posibilidad de estudiar los efectos no-aditivos.



## 3. Métodos de Cálculos Cuánticos de Sistemas Multielectrónicos

### 3.1. Aproximación Adiabática

La teoría de interacciones moleculares se basa en la naturaleza cuántica de los electrones y el movimiento nuclear que obedece la ecuación de Schrödinger para un sistema de moléculas en interacción. Para un sistema de dos moléculas interactuando,  $A$  y  $B$ , con  $n_A$  y  $n_B$  núcleos y  $N_A$  y  $N_B$  electrones, respectivamente, la función de onda que describe a tal sistema debe satisfacer la ecuación estacionaria de Schrödinger:

$$H\Psi(R', r') = E\Psi(R', r'), \quad (3.1)$$

donde  $R'$  y  $r'$  denotan el conjunto de  $3(n_A + n_B)$  coordenadas nucleares y  $3(N_A + N_B)$  coordenadas electrónicas, ambas en el marco de referencia del laboratorio. El Hamiltoniano norelativista del sistema puede ser representado como una suma de Hamiltonianos individuales  $H_A$  y  $H_B$  más el término de interacción de Coulomb entre ellos:

$$H = H_A + H_B + V_{AB}, \quad (3.2)$$

con;

$$H_A = -\frac{\hbar}{2} \sum_{a=1}^{n_A} \frac{1}{M_a} \nabla_{R'_a}^2 - \frac{\hbar}{2m} \sum_{i=1}^{N_A} \nabla_{r'_i}^2 - \sum_{a=1}^{n_A} \sum_{i=1}^{N_A} \frac{Z_a e^2}{|\mathbf{r}'_i - \mathbf{R}'_a|} + \sum_{i < j}^{N_A} \frac{e^2}{|\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}'_j|} + \sum_{a < b}^{n_A} \frac{Z_a Z_b e^2}{|\mathbf{R}'_a - \mathbf{R}'_b|}, \quad (3.3)$$

donde los dos primeros términos corresponden a los operadores de energía cinética de los electrones y los núcleos respectivamente; el tercer término describe la atracción entre electrones y núcleos, y los dos últimos términos describen la repulsión electrón-electrón y núcleo-núcleo. El Hamiltoniano para  $H_B$  presenta la misma estructura como en la ecuación (3.3) y :

$$V_{AB} = -\sum_{a=1}^{n_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{Z_a e^2}{|\mathbf{r}'_j - \mathbf{R}'_a|} - \sum_{b=1}^{n_B} \sum_{i=1}^{N_A} \frac{Z_b e^2}{|\mathbf{r}'_i - \mathbf{R}'_b|} + \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{e^2}{|\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}'_j|} + \sum_{a=1}^{n_A} \sum_{b=1}^{n_B} \frac{Z_a Z_b e^2}{|\mathbf{R}'_a - \mathbf{R}'_b|}. \quad (3.4)$$



### 3. Métodos de Cálculos Cuánticos de Sistemas Multieletrónicos

Los dos primeros términos corresponden a la atracción de Coulomb de los electrones de una molécula debido a la presencia del núcleo de la otra molécula, y los dos últimos términos corresponden a la repulsión electrón-electrón y núcleo-núcleo entre las moléculas  $A$  y  $B$ .

La ecuación (3.1) sólo puede ser resuelta con la ayuda de métodos aproximados. La simplificación fundamental en la solución de la ecuación de Schrödinger consiste en la separación de los movimientos nucleares de los electrónicos. Considere el caso de dos átomos en interacción. No es conveniente dividir los electrones de cada átomo  $A$  y  $B$ , en su lugar enumerarlos desde 1 hasta  $N = N_A + N_B$ . El Hamiltoniano (3.2) se expresa como:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{M_a} \nabla_{\mathbf{R}'_a}^2 + \frac{1}{M_b} \nabla_{\mathbf{R}'_b}^2 \right) - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}'_i}^2 - \sum_{i=1}^N \left( \frac{Z_a e^2}{|\mathbf{r}'_i - \mathbf{R}'_a|} + \frac{Z_b e^2}{|\mathbf{r}'_i - \mathbf{R}'_b|} \right) + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}'_j|} + \frac{Z_a Z_b e^2}{|\mathbf{R}'_a - \mathbf{R}'_b|} \quad (3.5)$$

La energía de interacción es una función únicamente de las distancias relativas entre las partículas. Empleando el sistema de coordenadas relativas:

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}'_a - \mathbf{R}'_b, \quad \mathbf{r}_i = \mathbf{r}'_i - \frac{M_a \mathbf{R}'_a + M_b \mathbf{R}'_b}{M_a + M_b}. \quad (3.6)$$

La expresión para el Hamiltoniano es:

$$H_{Rel.} = H_e + K_R, \quad (3.7)$$

donde  $H_e$  es el Hamiltoniano que describe el movimiento de los electrones :

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{i=1}^N \left( \frac{Z_a e^2}{r_{ai}} + \frac{Z_b e^2}{r_{bi}} \right) + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{Z_a Z_b e^2}{R} \quad (3.8)$$

donde se introdujo la notación  $r_{ai} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}'_a|$  y  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  para denotar las distancias entre el electrón  $i$  y el núcleo  $A$ , así como entre los electrones  $i$  y  $j$  respectivamente. El operador  $K_R$  contiene el operador de energía cinética del movimiento relativo nuclear y se le conoce como *término de polarización de masa*:

$$K_R = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2(M_a + M_b)} \left[ \sum_i \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + 2 \sum_{i < j} \nabla_{\mathbf{r}_i} \nabla_{\mathbf{r}_j} \right], \quad (3.9)$$

donde  $\mu = M_a M_b / (M_a + M_b)$  es la masa reducida de los núcleos.

Los electrones se mueven considerablemente más rápido que los núcleos debido principalmente a sus diferencias de masa. Por lo tanto, en una primera aproximación, los núcleos pueden ser considerados en reposo y el Hamiltoniano del sistema. La función de onda para los electrones

### 3.1. Aproximación Adiabática

en movimiento,  $\Psi_n(r, R)$ , depende de la distancia  $R$  entre núcleos como un parámetro, y  $r$  es el conjunto de  $3N$  coordenadas de todos los electrones en el sistema de coordenadas relativas, el cual satisface la ecuación de Schrödinger con el Hamiltoniano (3.8):

$$H_e \Psi_n(r, R) = E_n(R) \Psi_n(r, R), \quad (3.10)$$

donde la energía del  $n$ th estado electrónico,  $E_n(R)$ , es una función de las distancias entre los núcleos.

La solución a la ecuación de Schrödinger con el Hamiltoniano dado en (3.8):

$$H_{rel} \Psi(r, R) = E \Psi(r, R), \quad (3.11)$$

puede representarse como una expansión en serie sobre el conjunto completo de las eigenfunciones  $\{\Psi_n(r, R)\}$  del Hamiltoniano  $H_e$ :

$$\Psi(r, R) = \sum_n \chi_n(R) \Psi_n(r, R), \quad (3.12)$$

donde los coeficientes  $\chi(R)$  depende del conjunto  $R$  (o de las tres coordenadas del movimiento relativo del núcleo). Substituyendo la ecuación (3.12) en la ecuación (3.11), multiplicando por  $\Psi_n^*(r, R)$ , integrando sobre  $r$ , y tomando en cuenta la ortogonalidad de la función  $\{\Psi_n(r, R)\}$ , se obtiene el conjunto de ecuaciones acopladas siguientes:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + E_m(R) - E \right] \chi_m(R) = \sum_n W_{mn}(R) \chi_n(R) \quad m = 1, 2, \dots, \quad (3.13)$$

donde  $W_{mn}(R)$  tiene la forma siguiente:

$$W_{mn}(R) = \int \Psi_m^*(r, R) \left[ \frac{\hbar}{\mu} \nabla_R \Psi_n(r, R) \nabla_R - K_R \Psi_n(r, R) \right] dV_r. \quad (3.14)$$

El conjunto de ecuaciones dadas por (3.13) son exactas pero sólo pueden ser resueltas empleando métodos aproximados.

La gran diferencia en masas entre el núcleo y los electrones determina que el valor del término  $W_{mn}(R) \chi_n(R)$  es pequeño. La aproximación adiabática consiste en la separación de los términos acoplados en el lado derecho de la ecuación (3.13). Las ecuaciones (3.13) se descomponen en un conjunto de ecuaciones de Schrödinger desacopladas:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + E_m(R) \right] \chi_{m\nu}(R) = E_{m\nu} \chi_{m\nu}(R), \quad (3.15)$$

donde la energía del movimiento electrónico en el  $m$ th estado cuántico,  $E_m(R)$ , representa la energía potencial para el movimiento nuclear. Por consiguiente en la aproximación de *Born-Oppenheimer* [26], la función de onda de el sistema se reduce a un simple producto:

### 3. Métodos de Cálculos Cuánticos de Sistemas Multielectrónicos

$$\Psi_{m\nu}(r, R) = \Psi_m(r, R) \chi_{m\nu}(R), \quad (3.16)$$

donde cada uno de los  $m$ th estados cuánticos de los electrones corresponde a un conjunto de estados del núcleo, los cuales están caracterizados por el número cuántico  $\nu$ .

La aproximación adiabática de Born [27, 28] corresponde a la separación de las ecuaciones (3.13), conservando los términos de la diagonal  $W_{mm}(R)$ . La ecuación (3.15) es entonces reemplazada por:

$$\left[ -\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 + V_m(R) \right] \chi_{m\nu}(R) = E_{m\nu} \chi_{m\nu}(R), \quad (3.17)$$

donde la energía potencial  $V_m(R)$  está dada por:

$$V_m(R) = E_m(R) - W_{mm}(R).$$

Esta es la mejor *aproximación adiabática*. La energía potencial,  $V_m(R)$ , es el llamado potencial interatómico (intermolecular). Los términos de la diagonal  $W_{mm}(R)$  es una corrección a la energía potencial, la cual es un remanente del acoplamiento del movimiento de electrones y núcleos. En la realización de cálculos precisos, es necesario incluir esta aproximación.

## 3.2. Métodos de Campo Autoconsistente (SCF)

El primer método efectivo de aproximación que resuelve la ecuación de Schrödinger multi-electrónica para átomos fue propuesta y desarrollada por Hartree [30], sin tomar en cuenta el principio de Pauli y por Fock [31], quien empleó la función de onda multi-electrónica antisimétrica. Este método es generalmente referido como *Hartree-Fock* (HF) o *Self-Consistent Field* (SCF). Este método fue generalizado para moléculas por Roothaan [32, 33].

Dentro del marco de la aproximación de HF, cada uno de los electrones es considerado como moviéndose en algún tipo de campo autoconsistente debido a los otros electrones y los núcleos fijos presentes. Cada electrón está caracterizado por una función de onda mono-electrónica, o simplemente un *orbital*. Denotando un orbital por  $\varphi_m(\mathbf{r})$ , donde  $m$  representa el conjunto de números cuánticos que describen el estado de un electrón. De acuerdo a las dos posibilidades de espín únicamente dos electrones pueden ser descritos por un sólo orbital. Los cuales están caracterizados por las funciones de espín correspondientes  $\eta_\alpha (s_z = \frac{1}{2})$  y  $\eta_\beta (s_z = -\frac{1}{2})$ . Los electrones en el orbital  $\varphi_m$  están descritos por los dos *espín-orbitales*:

$$\psi_{m\alpha}(x) = \varphi_m(\mathbf{r}) \eta_\alpha(\xi), \quad \psi_{m\beta}(x) = \varphi_m(\mathbf{r}) \eta_\beta(\xi), \quad (3.18)$$

donde  $x$  es un conjunto de cuatro coordenadas incluido el espín  $\xi$ .

Si todos los orbitales en la configuración electrónica son doblemente ocupados, entonces, es llamado de *capa cerrada*, con un espín electrónico total  $S = 0$ . La función de onda, que satisface el principio de Pauli y describe una configuración de capa cerrada con  $S = 0$ , puede ser representada por el determinante de Slater:

### 3.2. Métodos de Campo Autoconsistente (SCF)

$$\begin{aligned}\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \left| \psi_{1\alpha} \psi_{1\beta} \psi_{2\alpha} \psi_{2\beta} \cdots \psi_{\frac{N}{2}\alpha} \psi_{\frac{N}{2}\beta} \right| \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{1\alpha}(1) \psi_{1\alpha}(2) \cdots \psi_{1\alpha}(N) \\ \psi_{1\beta}(1) \psi_{1\beta}(2) \cdots \psi_{1\beta}(N) \\ \psi_{2\alpha}(1) \psi_{2\alpha}(2) \cdots \psi_{2\alpha}(N) \\ \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \\ \psi_{\frac{N}{2}\beta}(1) \psi_{\frac{N}{2}\beta}(2) \cdots \psi_{\frac{N}{2}\beta}(N) \end{vmatrix},\end{aligned}\quad (3.19)$$

donde  $\sqrt{N!}$  es el factor de normalización asumiendo que el conjunto  $\{\psi_{n\sigma}\}$  es ortonormal y  $k$  en  $\psi_{n\sigma}(k)$  denota cuatro coordenadas de el electrón  $k$ .

Se sigue entonces que el método SCF pertenece a las aproximaciones de un electrón. El Hamiltoniano adiabático para un sistema de  $N$  electrones contiene términos de uno y dos electrones, en general se puede representar como:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{f}_i + \sum_{i<j} g_{ij}, \quad (3.20)$$

donde

$$\hat{f}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^n \frac{Z_a e^2}{r_{ai}}, \quad g_{ij} = \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (3.21)$$

En la aproximación de HF, el Hamiltoniano (3.20) debe transformarse en la suma de Hamiltonianos de un electrón, lo cual se logra haciendo uso del principio variacional:

$$\delta E = \delta \langle \Psi | H | \Psi \rangle = 0, \quad (3.22)$$

con la condición adicional:

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1. \quad (3.23)$$

El valor esperado de la energía en el estado descrito por el determinante (3.19), puede representarse por medio de integrales de un electrón,  $f_n$ , integrales de Coulomb de dos electrones  $\alpha_{nm}$  e integrales de intercambio  $\beta_{nm}$ :

$$\begin{aligned}E &= \frac{1}{N!} \left\langle \det \left| \varphi_1^2 \varphi_2^2 \cdots \varphi_{\frac{N}{2}}^2 \right| \middle| H \middle| \det \left| \varphi_1^2 \varphi_2^2 \cdots \varphi_{\frac{N}{2}}^2 \right| \right\rangle \\ &= 2 \sum_n f_n + \sum_{n,m} (2\alpha_{nm} - \beta_{nm}),\end{aligned}\quad (3.24)$$

donde:

### 3. Métodos de Cálculos Cuánticos de Sistemas Multielectrónicos

$$f_n = \langle \varphi_n(i) | \hat{f}_i | \varphi_n(i) \rangle, \quad (3.25)$$

$$\alpha_{nm} = \langle \varphi_n(i) \varphi_m(j) | g_{ij} | \varphi_n(i) \varphi_m(j) \rangle, \quad (3.26)$$

$$\beta_{mn} = \langle \varphi_n(i) \varphi_m(j) | g_{ij} | \varphi_n(j) \varphi_m(i) \rangle. \quad (3.27)$$

Introduciendo los operadores de Coulomb  $\hat{\alpha}_m$  y de intercambio  $\hat{\beta}_m$  aplicados a las integrales de dos electrones se puede reescribir la expresión para la energía de la siguiente manera:

$$E = 2 \sum_n \langle \varphi_n | \hat{f} | \varphi_n \rangle + \sum_{n,m} \langle \varphi_n | 2\hat{\alpha}_m - \hat{\beta}_m | \varphi_n \rangle. \quad (3.28)$$

El principio variacional (3.22) con la condición (3.23) reduce la búsqueda a un mínimo de la funcional:

$$J = \sum_n \left\langle \varphi_n \left| 2\hat{f} + \sum_m (2\hat{\alpha}_m - \hat{\beta}_m) \right| \varphi_n \right\rangle - \sum_{n,m} \varepsilon_{nm} \langle \varphi_n | \varphi_n \rangle, \quad (3.29)$$

en la cual  $\varepsilon_{nm}$  son los multiplicadores de Lagrange. Igualando a cero el primer orden de la variación de este funcional y tomando en cuenta la independencia lineal de las variaciones  $\delta\varphi_n^*$ , se encuentra fácilmente que los orbitales que minimizan la energía de una configuración de capa cerrada deben ser soluciones a las ecuaciones:

$$\hat{h}^{HF}(i)\varphi_n(i) = \sum_m \varepsilon_{mn}\varphi_m(i), \quad (3.30)$$

con el Hamiltoniano de Hartree-Fock de un electrón:

$$\hat{h}^{HF}(i) = \hat{f}(i) + \sum_m [2\hat{\alpha}_m(i) - \hat{\beta}_m(i)], \quad (3.31)$$

puesto que el conjunto  $\{\varphi_n\}$  es ortonormal, los multiplicadores de Lagrange en la ecuación (3.30) pueden ser expresados como elementos de matriz:

$$\varepsilon_{mn} = \langle \varphi_m | \hat{h}^{HF} | \varphi_n \rangle. \quad (3.32)$$

El Hamiltoniano,  $\hat{h}^{HF}$  es invariante bajo cualquier transformación unitaria de los orbitales; por lo que es posible elegir una transformación que diagonalice la matriz Hermitiana  $\varepsilon$ . Por lo tanto y sin pérdida de generalidad, la ecuación (3.30) puede ser reescrita como una ecuación de eigenvalores del operador  $\hat{h}^{HF}$  de la siguiente manera:

$$\hat{h}^{HF}(i)\varphi_n(i) = \varepsilon_n\varphi_n(i), \quad n = 1, 2, \dots, N/2, \quad (3.33)$$

### 3.2. Métodos de Campo Autoconsistente (SCF)

que son las llamadas ecuaciones de *Hartree-Fock*. En forma explícita las ecuaciones (3.33) se presentan como:

$$\begin{aligned} & \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^n \frac{Z_a e^2}{r_{ai}} + \int \varphi_n^*(j) \frac{e^2}{r_j} \varphi_n(i) dV_j \right. \\ & \left. + 2 \sum_{m \neq n} \int \varphi_m^*(j) \frac{e^2}{r_{ij}} \varphi_m(j) dV_j - \varepsilon_n \right] \varphi_n(i) \\ & - \sum_{m \neq n} \left[ \int \varphi_m^*(j) \frac{e^2}{r_{ij}} \varphi_n(j) dV_j \right] \varphi_m(i) = 0 \end{aligned} \quad (3.34)$$

$$n = 1, 2, \dots, N/2.$$

Las ecuaciones de HF son ecuaciones integrodiferenciales no lineales de tercer orden en las funciones desconocidas.

La única forma práctica de resolver estas ecuaciones es expandir los orbitales desconocidos en un cierto conjunto de funciones bases y reducir el problema a uno algebraico para los coeficientes de la expansión.

La forma práctica de implementación en los algoritmos computacionales se obtiene de cambiar el problema algebraico a un problema matricial que se obtiene de introducir formas matriciales para las integrales de Coulomb e intercambio, así como para los coeficientes de la expansión.

$$\mathbf{h}^{HF} \mathbf{c}_n = \varepsilon \mathbf{S} \mathbf{c}_n \quad n = 1, 2, \dots, k, \quad (3.35)$$

con

$$\mathbf{h}^{HF} = \mathbf{f} + \sum_{m=1}^k (2\alpha_m - \beta_m), \quad (3.36)$$

y  $\mathbf{S}$  la matriz de traslape.

Las ecuaciones (3.35) son resueltas de una manera iterativa. Se parte de un conjunto de coeficientes  $\mathbf{c}_n^{(0)}$  conocidos, se resuelve el sistema de ecuaciones para obtener un nuevo conjunto de coeficientes  $\mathbf{c}_n^{(1)}$  que se substituye una vez más en la matriz  $\mathbf{h}^{HF}$ , el proceso continúa hasta que se alcanza el criterio de autoconsistencia.

El método SCF discutido aquí está basado en la función de onda de un determinante dada por (3.19) con orbitales espaciales doblemente ocupados. Debido a la restricción de que dos electrones ocupan un mismo orbital atómico se le conoce como *método de Hartree-Fock restringido* (RHF). Es también posible describir electrones con espines orientados en direcciones opuestas ocupando orbitales diferentes, y se le conoce como *método de Hartree-Fock no-restringido* (UHF). Esta aproximación fue desarrollada por Pople y Nesbet [34]. La función de onda continúa

### 3. Métodos de Cálculos Cuánticos de Sistemas Multielectrónicos

basada en un determinante, pero en vez de la ecuación (3.19) para la función de onda RHF, la función de onda UHF está representada por:

$$\Psi_o^{UHF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det |\psi_{1\alpha}\psi_{2\beta}\psi_{3\alpha}\psi_{4\beta} \cdots \psi_{N\beta}|. \quad (3.37)$$

De acuerdo a (3.37) la probabilidad de encontrar dos electrones en un mismo punto del espacio es igual a cero. La energía calculada con la función  $\Psi_o^{UHF}$  es siempre menor que la calculada con la función  $\Psi_o^{RHF}$  debido al número mayor de parámetros variacionales. Sin embargo  $\Psi_o^{UHF}$  tiene un inconveniente esencial, no es una eigenfunción para el cuadrado del operador de espín total  $\hat{S}^2$ :

$$\hat{S}^2\Psi^{UHF} \neq S(S+1)\Psi^{UHF}, \quad (3.38)$$

$$\hat{S}_z\Psi^{UHF} = S_z\Psi^{UHF}, \quad (3.39)$$

Esto significa que  $\Psi^{UHF}$  corresponde a un valor definido de  $S_z$  pero no corresponde a un valor definido del espín total  $S$ . Esto puede ser representado como una superposición

$$\Psi^{UHF} = \sum_s c_s \Psi_s, \quad (3.40)$$

donde

$$\hat{S}^2\Psi_s = S(S+1)\Psi_s. \quad (3.41)$$

La suma en (3.40) incluye en general todos los posibles valores de  $S$  desde  $S = S_z$  hasta un  $S_{max}$  que están presentes en un sistema de N-electrones dado. Por ejemplo para iones moleculares cargadas negativamente la principal contribución debería dar el estado con  $S = \frac{1}{2}$ , pero otros estados de espín también contribuyen y sus contribuciones pueden ser ligeramente mayores. Esta situación es conocida como contaminación de espín. Para obtener la función de onda que corresponde al valor apropiado de  $S$ , la función (3.40) encontrada después de resolver la ecuación de UHF debe ser proyectada en el estado de espín apropiado. Tal tipo de procedimientos están inmersos en las suites de los programas modernos sin embargo éstas no siempre dan los resultados deseados.

### 3.3. Teoría de Perturbaciones

La solución aproximada a la ecuación de Schrödinger:

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.42)$$

se simplifica considerablemente, si el Hamiltoniano puede ser expresado como una suma

$$H = H_o + V \quad (3.43)$$

donde  $H_o$  es el Hamiltoniano no perturbado, cuya solución se conoce

$$H_o \Psi_m^{(o)} = E_m^{(o)} \Psi_m^{(o)} \quad (3.44)$$

y  $V$  es una pequeña corrección llamada la *perturbación*. La solución completa a la ecuación de Schrödinger puede expresarse en términos de la solución no perturbada como una serie de potencias de  $V$ . Esta expansión no es única, y existen diferentes formalismos de la teoría de perturbaciones (TP).

### 3.3.1. Teoría de Perturbaciones Rayleigh-Schrödinger

Haciendo una expansión de la función de onda desconocida  $\Psi$  sobre un conjunto completo de funciones base  $\{\Psi_m^{(o)}\}$ :

$$\Psi = \sum_m c_m \Psi_m^{(o)} \quad (3.45)$$

substituyendo esta expansión en la ecuación de Schrödinger 3.42 con el Hamiltoniano perturbado 3.43 y tomando en consideración 3.44, la ecuación de Schrödinger se puede presentar de la siguiente manera:

$$\sum_m c_m (E - E_m^{(o)}) \Psi_m^{(o)} = \sum_m c_m V \Psi_m^{(o)} \quad (3.46)$$

Multiplicando la ecuación 3.46 por  $\Psi_m^{(o)}$  e integramos sobre todo el espacio, teniendo en cuenta que el conjunto  $\{\Psi_m^{(o)}\}$  es ortonormal, tenemos:

$$c_k (E - E_k^{(o)}) = \sum_m c_m V_{km} \quad (3.47)$$

donde  $V_{km} = \langle \Psi_k^{(o)} | V | \Psi_m^{(o)} \rangle$ .

Tomando las cantidades desconocidas  $E$  y  $c_m$  como una serie de potencias decrecientes en valor, tenemos:

$$\begin{aligned} E &= E^{(o)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots \\ c_m &= c_m^{(o)} + c_m^{(1)} + c_m^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (3.48)$$

donde  $E^{(1)}$  y  $c_m^{(1)}$  tienen el mismo orden que  $V$ ,  $E^{(2)}$  y  $c_m^{(2)}$  tienen el mismo orden que  $V^2$ , y así. Observando el caso para corrección del estado  $n$ , en la ecuación 3.45 a orden cero,  $c_n^{(o)} = 1$  y  $c_m^{(o)} = 0$  para  $m \neq n$ . Substituyendo la ecuación 3.48 en 3.47 obtenemos la siguiente igualdad:

$$\begin{aligned} (c_k^{(o)} + c_k^{(1)} + c_k^{(2)} + \dots) \left[ (E_n^{(o)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots) - E_k^{(o)} \right] \\ = \sum_m (c_m^{(o)} + c_m^{(1)} + c_m^{(2)} + \dots) V_{km} \end{aligned} \quad (3.49)$$



### 3. Métodos de Cálculos Cuánticos de Sistemas Multielectrónicos

agrupando en cada lado de la ecuación 3.49 los términos del mismo orden, obtenemos la expresión la energía y los coeficientes a ese orden. Para los términos a primer orden tenemos:

$$c_k^{(o)} E_n^{(1)} + c_k^{(1)} (E_n^{(o)} - E_k^{(o)}) = \sum_m c_m^{(o)} V_{km} = V_{kn} \quad (3.50)$$

Para  $k = n$ , se tiene que:

$$E_n^{(1)} = V_{nn} = \langle \Psi_n^{(o)} | V | \Psi_n^{(o)} \rangle \quad (3.51)$$

que corresponde al valor esperado del operador de perturbación actuando sobre el estado no perturbado. Para  $k \neq n$ , se obtienen las expresiones para todos los coeficientes  $c_k^{(1)}$

$$c_k^{(1)} = \frac{V_{kn}}{E_n^{(o)} - E_k^{(o)}}, \quad k \neq n \quad (3.52)$$

excepto para  $c_n^{(1)}$  el cual se puede obtener de la condición de normalización para:

$$\Psi_n = \Psi_n^{(o)} + \Psi_n^{(1)} \quad (3.53)$$

con

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_m^{\dagger} \frac{V_{mn}}{E_n^{(o)} - E_m^{(o)}} \Psi_m^{(o)} \quad (3.54)$$

donde  $\dagger$  significa que en la sumatoria no contiene términos que hagan cero el denominador (la misma notación se empleara en el resto de la sección), esto significa que  $m \neq n$ . Substituyendo 3.54 en 3.53 tenemos:

$$\Psi_n = \Psi_n^{(o)} + \sum_m^{\dagger} \frac{V_{mn}}{E_n^{(o)} - E_m^{(o)}} \Psi_m^{(o)} \quad (3.55)$$

de la ortonormalidad del conjunto  $\{\Psi_m^{(o)}\}$ , se satisface la llamada normalización intermedia:

$$\langle \Psi_n^{(o)} | \Psi_n \rangle = 1 \quad (3.56)$$

Para que se de la validez de la Teoría de Perturbaciones se debe cumplir la condición:

$$|\Psi_n^{(1)}| \ll |\Psi_n^{(o)}| \quad (3.57)$$

o bien;

$$|V_{mn}| \ll |E_n^{(o)} - E_m^{(o)}| \quad (3.58)$$

Para estados degenerados, no se satisfacen estas desigualdades y se requiere un desarrollo especial para aproximarlos.

Colectando los términos de segundo orden en la ecuación 3.49, se obtiene la expresión para la energía y los coeficientes a segundo orden:

$$E_n^{(2)} = \sum_m^\dagger \frac{V_{nm}V_{mn}}{E_n^{(o)} - E_m^{(o)}} = \sum_m^\dagger \frac{|V_{mn}|^2}{E_n^{(o)} - E_m^{(o)}} \quad (3.59)$$

La expresión para  $E_n^{(3)}$ , queda como:

$$E_n^{(3)} = \sum_k^\dagger \sum_m^\dagger \frac{V_{nm}V_{mk}V_{kn}}{(E_n^{(o)} - E_m^{(o)})(E_n^{(o)} - E_k^{(o)})} - V_{nm} \sum_m^\dagger \frac{|V_{mn}|^2}{(E_n^{(o)} - E_m^{(o)})^2} \quad (3.60)$$

### 3.3.2. Teoría de Perturbaciones Møller-Plesset

Møller y Plesset [35] propusieron el empleo de una aproximación del HF de orden cero y representaron el Hamiltoniano como:

$$H = \sum_{i=1}^N \hat{h}^{HF}(i) + V, \quad (3.61)$$

donde la perturbación está definida como una diferencia

$$V = H - \sum_{i=1}^N \hat{h}^{HF}(i). \quad (3.62)$$

Este tipo de TP, denominado Teoría de Perturbaciones de Møller y Plesset (MPPT) es ampliamente utilizada en cálculos de sistemas moleculares.

La función de onda de orden cero es la función de onda de N-electrones de HF, que puede ser encontrada en las aproximaciones RHF y UHF. Más frecuentemente se emplea la aproximación UHF. En este caso:

$$\Psi_o^{(o)} = \Psi_o^{UHF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det |\psi_{1\alpha}\psi_{2\beta}\psi_{3\alpha}\dots\psi_{N\beta}|. \quad (3.63)$$

El valor de expectación para la energía en el estado con la función de onda (3.63) es

$$E_o^{UHF} = \langle \Psi_o^{UHF} | H | \Psi_o^{UHF} \rangle = \sum_{n=1}^N f_n + \frac{1}{2} \sum_{n,m} (\alpha_{nm} - \beta_{nm}). \quad (3.64)$$

Procediendo a calcular la energía de orden cero, la cual por definición es un eigenvalor de la ecuación de Schrödinger

### 3. Métodos de Cálculos Cuánticos de Sistemas Multieletrónicos

$$H_o \Psi_o^{(o)} = \left[ \sum_i \hat{h}^{UHF}(i) \right] \Psi_o^{(o)} = E_o^{(o)} \Psi_o^{(o)}, \quad (3.65)$$

En el nivel UHF, tenemos que:

$$\begin{aligned} \hat{h}^{UHF}(i) \psi_{n\sigma}(i) &= \varepsilon_n \psi_{n\sigma}(i), \\ \varepsilon_n &= f_n + \sum_m (\alpha_{nm} - \beta_{nm}). \end{aligned} \quad (3.66)$$

Utilizando la definición de determinantal en forma de permutaciones tenemos:

$$E_o^{(o)} = \sum_n \varepsilon_n = \sum_n \left[ f_n + \sum_m (\alpha_{nm} - \beta_{nm}) \right], \quad (3.67)$$

de donde se observa que:

$$E_o^{UHF} = E_o^{(o)} - \frac{1}{2} \sum_{n,m} (\alpha_{nm} - \beta_{nm}). \quad (3.68)$$

La diferencia se debe a el hecho de que en  $E_o^{(o)}$  la interacción de cada electrón con si mismo esta incluida.

Las correcciones a primer orden en MPPT está dado por la ecuación  $E_n^{(1)} = V_{nn} = \langle \Psi_n^{(o)} | V | \Psi_n^{(o)} \rangle$ , por lo tanto tenemos que:

$$E_o^{(1)} = \left\langle \Psi_o^{UHF} \left| H - \sum_i \hat{h}^{UHF}(i) \right| \Psi_o^{UHF} \right\rangle = E_o^{UHF} - \sum_n \varepsilon_n \quad (3.69)$$

Por lo tanto, a primer orden la energía total esta dada por

$$E_o = E_o^{(o)} + E_o^{(1)} = E_o^{UHF} \quad (3.70)$$

De la misma manera puede ser encontrado el valor de la energía a segundo orden en MPPT, tomando la corrección en la energía a segundo orden como:

$$E_o^{(2)} = \sum_j' \frac{|V_{jo}|^2}{(E_o^{(o)} - E_j^{(o)})^2}, \quad (3.71)$$

resultando

$$E_o^{(2)}(\text{MPPT}) = \sum_{n,m} \sum_{e,i} \frac{\left| \left\langle \Psi^{(o)} \left( (K_1)_{nm}^{ei} \right) \left| \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} \right| \Psi^{(o)}(K_1) \right\rangle \right|^2}{\varepsilon_n + \varepsilon_m - \varepsilon_e - \varepsilon_i}. \quad (3.72)$$

Por tanto la expresión para la energía queda como:

$$E_o = E_o^{(o)} + E_o^{(1)} + E_o^{(2)} = E_o^{UHF} + E_o^{(2)}, \quad (3.73)$$

se conoce como MP2. Se han obtenido correcciones MPPT a órdenes superiores [36]. La más ampliamente utilizada es el método MP4(SDTQ) que incluye correcciones hasta cuarto orden de MPPT con excitaciones sencillas, dobles, triples y cuádruples. Los valores obtenidos con esta aproximación resultan muy cercanos a los valores obtenidos con cálculos de cúmulos acoplados CCSD(T).

### 3.4. Método de Cúmulos Acoplados

Una de la técnicas matemáticas mas elegantes para estimar la energía de correlación electrónica es la teoría de Cúmulos Acoplados (CC) [37]. El método CC se utilizó por primera vez por los físicos para el estudio de la estructura nuclear [38]. Las ecuaciones fundamentales de CC relacionan la función de onda HF  $\Psi^{HF}$  con la mejor función de onda posible  $\Psi$  dada por;

$$\Psi = \exp(\hat{T}) \Psi^{HF}, \quad (3.74)$$

donde el operador exponencial esta definido por una expansión en series de Taylor,

$$\exp(\hat{T}) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^k}{k!}. \quad (3.75)$$

El operador *cluster* esta definido como:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_n, \quad (3.76)$$

donde  $n$  es el número total de electrones en la molécula. El operador tiene el efecto de reemplazar de spínorbitales ocupados en  $\Psi^{HF}$  con spínorbitales virtuales.  $\hat{T}_1$  involucra todas las substituciones de excitación sencilla,  $\hat{T}_2$  las excitaciones dobles, etc, hasta que los  $n$  electrones han sido promovidos de spínorbitales llenos a virtuales. El efecto del operador exponencial en la función de onda HF es expresarlo como una combinación lineal que contenga  $\Psi^{HF}$  y todas las posibles excitaciones de electrones de spínorbitales ocupados a virtuales, es decir;

$$\hat{T}_1 \Psi^{HF} = \sum_{A,X} c_A^X \Psi_A^X, \quad (3.77)$$

$$\hat{T}_2 \Psi^{HF} = \sum_{A,B,X,Y} c_{AB}^{XY} \Psi_{AB}^{XY}, \quad (3.78)$$

y así sucesivamente.

El empleo del método CC en la practica, implica el uso de aproximaciones del operador  $\hat{T}$  incluyendo solo algunos términos, y es aceptado que la mayor contribución la da  $\hat{T}_2$ . Esto da

### 3. Métodos de Cálculos Cuánticos de Sistemas Multielectrónicos

lugar a lo que se conoce como el método de Cúmulos Acoplados Doble excitación (CCD), es decir;

$$\Psi_{CCD} = \exp(\hat{T}_2) \Psi^{HF} = \left(1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2!} \hat{T}_2^2 + \frac{1}{3!} \hat{T}_2^3 + \dots\right) \Psi^{HF}. \quad (3.79)$$

La función de onda resultante contiene la función de onda HF junto con las funciones de onda de cuádruples, sextuples, etc, excitaciones. Es posible demostrar que CCD es consistente en tamaño.

El problema computacional es la determinación del valor de los coeficientes numéricos  $c$  en 3.77,3.78, para todos los operadores incluidos en la aproximación utilizada. En la implementación estándar, se emplea el uso de una función de onda de prueba conocida. Esto genera un conjunto de ecuaciones no lineales acopladas en las coeficientes, que deben ser resueltas, usualmente empleando técnicas iterativas de campo autoconsistente. Una vez obtenidos los coeficientes, la energía CC se obtiene como:

$$\langle \Psi^{HF} | H | \exp(\hat{T}) \Psi^{HF} \rangle = E_{CC}. \quad (3.80)$$

En la practica el costo de incluir excitaciones sencillas ( $\hat{T}_1$ ) adicionalmente a las dobles impacta en la precisión del valor de energía calculado. Esta inclusión es lo que define el método CCSD. El costo computacional de CCSD escala en el orden de  $N^6$  con  $N$  el número de funciones base. La inclusión de excitaciones triples conectadas (es decir;  $\hat{T}_3$  y no las provenientes del producto de  $\hat{T}_1$  y  $\hat{T}_2$ ), define el CCSDT, sin embargo es computacionalmente muy costoso, escalando como  $N^8$ , lo que lo vuelve intratable para casi todo sistema mas allá de moléculas muy pequeñas. En su lugar se emplea teoría de perturbaciones para estimar el efecto de las excitaciones triples conectadas. El mas robusto y más comúnmente usado, es el método llamado CCSD(T) [39], que también incluye excitaciones sencillas, dobles y triples. La aproximación (T) en general sobreestima un poco la corrección de triples excitaciones, pero en cantidad es casi equivalente a la aportación de las cuádruples excitaciones ignoradas, por lo que hay una favorable cancelación del error [40]. Esto hace que el método CCSD(T) sea extremadamente efectivo en la mayoría de los casos, incluso este método se ha tomado como el cálculo de referencia para otros métodos.

## 4. Cálculos de Afinidad Electrónica en cúmulos de $\text{Be}_n$ , $\text{Mg}_n$ , y $\text{Ca}_n$ ( $n = 2, 3$ )

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de los cálculos cuánticos realizados para las dímeros, trímeros y sus respectivos aniones de los cúmulos de tierras alcalinas Be, Mg y Ca. Se presenta también los comparativos con otros resultados teóricos y experimentales reportados.

### 4.1. Selección del Conjunto de Funciones Base

El Conjunto de Funciones Base (CFB) es el conjunto de funciones matemáticas que se emplean para construir la función del onda del sistema. En las teorías basadas en Hartree-Fock cada Orbital Molecular (OM) se expresa como una combinación lineal de funciones base, los coeficientes son determinados de la solución iterativa de las ecuaciones de campo autoconsistente HF. La función de onda completa HF se expresa mediante un determinante de Slater (ver detalles en el capítulo 3) compuesto de los OM individuales ocupados. En abstracto, el límite de HF se alcanza al utilizar un conjunto infinito de funciones base, el cual necesariamente permite la descripción óptima de la densidad de probabilidad electrónica. En la práctica uno no puede hacer uso de un conjunto infinito de funciones base, por el contrario uno tiene que elegir un conjunto finito de funciones base (truncado en algún punto) que nos permitan a la vez de describir correctamente el sistema, que sea tratable computacionalmente. La selección adecuada del conjunto de funciones base a emplear es un elemento primordial para la correcta descripción del sistema en estudio.

Se sabe que los OM más exteriores (energéticamente más altos) en sistemas aniónicos tienden a ser espacialmente más difusos que la mayoría de los OM. Cuando se emplea un CFB que no presenta la flexibilidad necesaria para permitir la localización de electrones débilmente enlazados en las capas más exteriores, pueden ocurrir errores significantes en la determinación de los valores de energía y de otras propiedades moleculares. Una manera de corregir esto es mediante el "aumento" (augmented en inglés) del CFB con funciones de base "difusas".

Debido a que el presente trabajo de investigación se centra en la determinación con un alto grado de precisión de los valores de afinidad electrónica para los cúmulos de Tierras Alcalinas estudiados, la correcta selección del CFB a ser empleadas en la realización de los cálculos de estructura electrónica es vital. Basados en las consideraciones anteriores se partió de la selección de CFB que incluyeran funciones de base difusas además de funciones de polarización ( $f$ ,  $g$  y  $h$ ).

Para su evaluación se seleccionaron tres CFB que cumplen con las características señaladas, algunas de ellas han sido empleadas con anterioridad en la realización de cálculos de estructura electrónica en sistemas similares (ver Tabla 4.1).

#### 4. Cálculos de Afinidad Electrónica en cúmulos de $Be_n$ , $Mg_n$ , y $Ca_n$ ( $n = 2, 3$ )

1. 6-311+G(3d2f) [16]
2. cc-pVQZ [41]
3. aug-cc-pVQZ [41, 42]

Los CFB enumerados como 2 y 3 son conocidos como conjuntos de funciones base "Correlated Consistent" o "Dunning Type". Los CFB 1 y 2 se obtuvieron directamente de la suite de química cuántica computacional *Gaussian 03 Revision D.02* [43], en tanto que la etiquetada con el número tres se obtuvo del *Basis Set Exchange Software* y *EMSL Basis Set Library* a través de la suite de *Pacific North West NWChem-ECCE* en su versión 4.5 [44, 45]. La inclusión de funciones difusas para Be y Mg se obtuvieron de la colaboración directa del Dr. Ilya Kaplan con el Dr. T. H. Dunning Jr. [42].

Conj. Fun. Base	Se aplica a:	F. Polarización	F. Difusas
6-311G	H-Kr	(3d2f)	
cc-pVQZ	Li-Ne	incluida en la definición	
cc-pVQZ	Na-Ar	incluida en la definición	
cc-pVQZ	Ca	incluida en la definición	
aug-cc-pVQZ	Li-Ne	incluida en la definición	1s,1p,1d,1f,1g
aug-cc-pVQZ	Na-Ar	incluida en la definición	1s,1p,1d,1f,1g

Tabla 4.1.: Conjunto de Funciones Base evaluadas en la selección para emplearlas en los cálculos de afinidad electrónica para los cúmulos estudiados.

En la Tabla 4.2 se muestran los resultados obtenidos de la evaluación de los diferentes CFB al nivel de teoría Møller-Plesset MP4(SDTQ) usando la aproximación de *Frozen Core* para los electrones de las capas internas. Se observa como la presencia de funciones difusas en el caso de los cúmulos aniónicos mejora considerablemente el valor obtenido de energía total, debido a un tratamiento más adecuado del electrón adicional. Se observa también como en el caso del dímero aniónico de Ca, este aparece como inestable al emplear el conjunto de funciones base 6-311+G(3d2f).

#### 4.1. Selección del Conjunto de Funciones Base

Átomo	R(Å)	CFB	Energía (a.u)	AEA (eV)
Be <sub>2</sub>	2.54	6-311+G(3d2f)	-29.229312953	0.512
Be <sub>2</sub>	2.54	cc-pVQZ	-29.232621398	0.420
Be <sub>2</sub>	2.54	aug-cc-pVQZ	-29.232746062	0.530
Be <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2.23	6-311+G(3d2f)	-29.248134950	
Be <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2.23	cc-pVQZ	-29.248060781	
Be <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2.23	aug-cc-pVQZ	-29.252237442	
Mg <sub>2</sub>	3.91	6-311+G(3d2f)	-399.27868620	0.189
Mg <sub>2</sub>	3.91	cc-pVQZ	-399.29448481	0.135
Mg <sub>2</sub>	3.91	aug-cc-pVQZ	-399.29455465	0.207
Mg <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3.22	6-311+G(3d2f)	-399.28562728	
Mg <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3.22	cc-pVQZ	-399.29942863	
Mg <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3.22	aug-cc-pVQZ	-399.30216567	
Ca <sub>2</sub>	4.40	6-311+G(3d2f)	-1354.0814079	-0.407
Ca <sub>2</sub>	4.40	cc-pVQZ	-1353.5757018	0.330
Ca <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3.85	6-311+G(3d2f)	-1354.0664496	
Ca <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3.85	cc-pVQZ	-1353.5878280	

Tabla 4.2.: Dependencia de la energía total del estado base en dímeros como función del conjunto de funciones base, calculado al nivel Møller-Plesset MP4(SDTQ).

Usando los resultados presentados en la Tabla 4.2, se determinó emplear el conjunto de funciones base aug-cc-pVQZ con la inclusión de funciones difusas, para la realización de los cálculos, quedando en cada uno de los casos, de la siguiente manera (en su representación de contracción):

- ◇ Be [6s,5p,4d,3f,2g]
- ◇ Mg [7s,6p,4d,3f,2g]
- ◇ Ca [7s,6p,4d,2f,1g]<sup>1</sup>

Otro punto adicional a considerar en cálculos de estructura electrónica con un alto grado de precisión, es la aproximación utilizada en donde se incluyen/excluyen las capas electrónicas mas interiores del átomo.

En la Tabla 4.3 se muestran los comparativos de valores de energía en el estado base de dímeros, así como los valores de afinidad electrónica adiabática, calculadas al nivel MP4(SDTQ), utilizando la aproximación *Frozen Core* la cual considera a todos los electrones de las capas mas internas del átomo como un potencial promedio y calcula sólo la interacción a través de

<sup>1</sup>A la fecha de escribir esta tesis no hay reportados Conjuntos de Funciones Base que incluyan funciones difusas optimizadas para Ca, por lo que en esta caso se empleó cc-pVQZ optimizada para Ca.



#### 4. Cálculos de Afinidad Electrónica en cúmulos de $Be_n$ , $Mg_n$ , y $Ca_n$ ( $n = 2, 3$ )

los electrones de valencia, así como; la refinación de esta aproximación incluyendo todos los electrones del átomo en la interacción, el cual recibe el nombre de cálculo *All Electron*. El incluir todos los electrones en los procedimientos de perturbación conduce a la determinación con más precisión de la correlación electrónica.

Como se observa de los datos presentados al incluir todos los electrones se obtienen energías totales del estado base mas profundas que en los cálculos en que se utiliza aproximaciones *Frozen Core*, especialmente en el caso de  $Ca_2$ . Los resultados aquí presentados se obtuvieron realizando cálculos *All Electron*.

De la 4.3 se pueden observar variaciones importantes en las distancias de equilibrio del dímero, que van desde un 2% a un 5%, mientras que en los valores de energía total, tenemos diferencias que van de 1.2 eV a 4.0 eV para los cúmulos de Be y Mg, llegando a diferencias superiores a los 13 eV para el caso de los cúmulos de Ca.

En los cálculos MP4(SDTQ) *All Electron* para  $Be_2$  y  $Ca_2$  se obtuvieron distancias de equilibrio  $R_o$  muy cercanos a los valores experimentados reportados en la literatura, situación que no ocurre con el dímero de Mg. Se puede observar también como en  $Be_2$  el valor de AEA es mayor para el cálculo realizado usando *All Electron* en comparación cuando se utilizó *Frozen Core*. Sin embargo se presenta el efecto contrario en los otros dos dímeros. Lo que significa que la contribución de la correlación electrónica en los dímeros neutros (Mg y Ca) es mayor que en sus aniones.

Cúmulo	$R_o(\text{Å})$			$E_o(\text{a.u})$			AEA (eV)	
	Expert	Frozen	All	Frozen	All	$\Delta E_o(\text{eV})$	Frozen	All
$Be_2$	2.45 <sup>a</sup>	2.54	2.46	-29.232746	-29.276523	-1.191	0.528	0.563
$Mg_2$	3.89 <sup>b</sup>	3.91	3.75	-399.294555	-399.360439	-1.793	0.207	0.201
$Ca_2$	4.227 <sup>c</sup>	4.40	4.24	-1353.575716	-1354.064364	-13.296	0.330	0.314

Tabla 4.3.: Comparativa de distancias de equilibrio, energía total del estado base y afinidad electrónica adiabática (AEA) de los dímeros de tierras alcalinas calculados al nivel MP4(SDTQ) usando la aproximación *Frozen Core* y *All Electron*. <sup>a</sup>Ref. [48], <sup>b</sup>Ref. [48, 52], <sup>c</sup>Ref [55].

## 4.2. Determinación de la geometría del Estado Base de los cúmulos en estudio.

Para la determinación del estado base de cada una de las estructuras de los cúmulos de tierras alcalinas estudiados, se comenzó con un cálculo de optimización de geometría al nivel de teoría MP2, para tener un punto de partida en la construcción de la curva potencial con un refinamiento posterior a nivel de teoría MP4(SDTQ). En todos los casos estudiados se preservó la simetría inicial del cúmulo variando únicamente las distancias interatómicas. En la Figura 4.1 se presentan las estructuras de los cúmulos estudiados.

#### 4.2. Determinación de la geometría del Estado Base de los cúmulos en estudio.

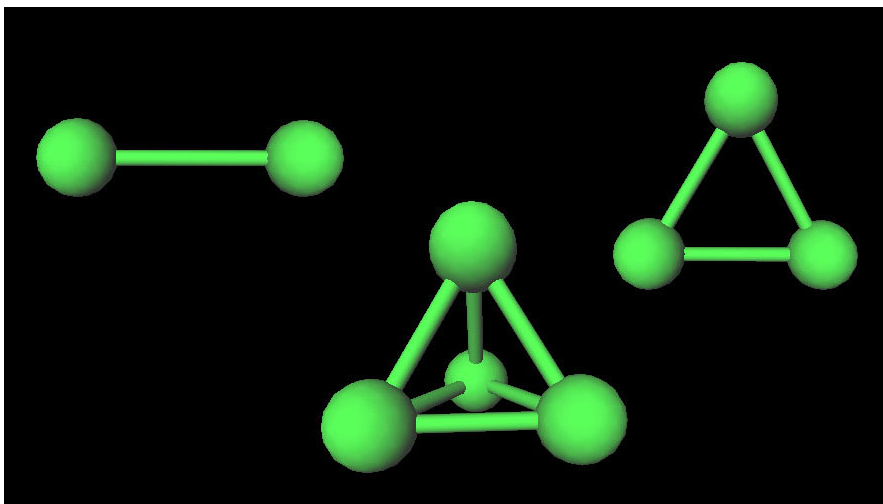


Figura 4.1.: Estructuras de los cúmulos de Tierras Alcalinas estudiados. De izquierda a derecha. Dímero, Tetrámero y Trímero. Durante la determinación de la geometría del estado base se preservó la simetría inicial del cúmulo y sólo se modificaron las distancias interatómicas.

Al tratarse de un estudio teórico, se hace necesario el comparar nuestros resultados con valores experimentales de referencia en el caso de que existan, esto con el fin de tener certeza de los valores que nos arroja el método y que sirvan de línea base en el carácter predictivo de nuevos resultados que no cuentan con su contraparte experimental. Se hace también un comparativo con los resultados teóricos reportados en la literatura de otras simulaciones con métodos o algoritmos similares o con marcadas diferencias.

En las Tablas 4.4 - 4.6 se presentan los resultados de la geometría del estado base de los cúmulos estudiados al nivel de teoría MP4(SDTQ) con el uso del CFB *aug-cc-pVQZ* y *All Electron*, así como sus comparativos con otros resultados teóricos y experimentales publicados.

4. Cálculos de Afinidad Electrónica en cúmulos de  $Be_n$ ,  $Mg_n$ , y  $Ca_n$  ( $n = 2, 3$ )

	$Be_2$	$Be_2^-$	$Be_3$	$Be_3^-$
R(Å)	2.50 [46]	2.43 [1]	2.23 [47]	2.11 [1]
	2.52 [47]	2.20 [61]	2.24 [13]	2.09 [61]
	2.60 [13]		2.22 [1]	
	2.45 [48]*		2.22 [49]	
	2.52 [1]		2.23 [50]	
	2.46 [61]		2.20 [51]	
			2.24 [15]	
			2.19 [61]	

Tabla 4.4.: Comparativo de los valores de distancias de equilibrio para las estructuras de mínima energía de los cúmulos de  $Be_n$  estudiados. Los valores presentados marcados con un \*, hacen referencia a valores experimentales reportados en la literatura correspondiente. La referencia [61] corresponden a nuestros resultados publicados.

	$Mg_2$	$Mg_2^-$	$Mg_3$	$Mg_3^-$
R(Å)	3.92 [5]	3.21 [3]	3.37 [49]	3.12 [3]
	3.89 [52]*	3.19 [61]	3.37 [51]	3.18 [61]
	3.89 [53]*		3.32 [5]	
	3.75 [61]		3.32 [3]	
			3.29 [61]	

Tabla 4.5.: Comparativo de los valores de distancias de equilibrio para las estructuras de mínima energía de los cúmulos de  $Mg_n$  estudiados. Los valores presentados marcados con un \*, hacen referencia a valores experimentales reportados en la literatura correspondiente. La referencia [61] corresponden a nuestros resultados publicados.

	Ca <sub>2</sub>	Ca <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Ca <sub>3</sub>	Ca <sub>3</sub> <sup>-</sup>
R(Å)	4.56 [5]	3.75 [61]	3.87 [61]	3.72 [61]
	4.27 [54] <sup>a</sup>			
	4.30 [54] <sup>b</sup>			
	4.277 [55]*			
	4.28 [56]*			
	6.50 [57]			
	5.08 [58]			
	5.50 [59]			
	4.30 [60]			
	4.24 [61]			

Tabla 4.6.: Comparativo de los valores de distancias de equilibrio para las estructuras de mínima energía de los cúmulos de Ca<sub>n</sub> estudiados. Los valores presentados marcados con un \*, hacen referencia a valores experimentales reportados en la literatura correspondiente. Los valores etiquetados con a y b se calcularon utilizando métodos diferentes; B3PW91-6311G(d) y NRLMOL. La referencia [61] corresponden a nuestros resultados publicados.

Las distancias de equilibrio encontradas para los dímeros neutros van de  $R_o = 2.46\text{Å}$  para Be<sub>2</sub> a  $R_o = 4.24\text{Å}$  para Ca<sub>2</sub>. El incremento en la distancia de equilibrio al pasar de una fila a otra está bien correlacionada con el incremento del radio atómico promedio de la capa de valencia, las cuales son  $R_o = 2.65\text{Å}$  para Be<sub>2</sub> a  $R_o = 3.25\text{Å}$  para Mg<sub>2</sub> y  $R_o = 4.22\text{Å}$  para Ca<sub>2</sub>, ver [62]. Para los trímeros también muestra este comportamiento de incremento en la distancia de equilibrio a medida que se pasa de una fila a la otra en la tabla periódica (Be<sub>3</sub>, Mg<sub>3</sub> y Ca<sub>3</sub>). Sin embargo la adición de un átomo mas, reduce la distancia de equilibrio del trímero en comparación con su dímero respectivo, lo cual se explica por el rol que juega la interacción de dos y tres cuerpos en la formación del cúmulo [13].

### 4.3. Afinidades Electrónicas

Una vez obtenidos los valores de energía total del estado base en cada uno de los cúmulos de Tierras Alcalinas estudiados, así como la determinación de la energía total de los cúmulos aniónicos a las distancias de equilibrio de sus contrapartes neutras y viceversa, se tienen todos los elementos para determinar los valores de afinidad electrónica uno de los objetivos principales de este trabajo de investigación.

Partiendo de la definición de energía de enlace,

#### 4. Cálculos de Afinidad Electrónica en cúmulos de $Be_n$ , $Mg_n$ , y $Ca_n$ ( $n = 2, 3$ )

$$\Delta E_e = EA = E_n(N) - E_a(N+1) \quad (4.1)$$

donde  $N$  hace referencia a la molécula neutra o cúmulo de átomos neutro y  $N+1$  corresponde al sistema con un electrón adicional (anión): el subíndice  $n$  y  $a$  etiquetan los estados electrónicos de un sistema neutro y cargado respectivamente [16]; se pueden determinar tres tipos de Afinidades Electrónicas definidas de la siguiente manera (ver descripción detallada en el capítulo 1):

- ◇ Afinidad Electrónica Vertical (VEA): Se determina calculando las energías del sistema neutro y aniónico (utilizando la Ecuación 4.1) a la distancia de equilibrio del sistema neutro.
- ◇ Afinidad Electrónica Adiabática (AEA): Se determina calculando las energías del sistema neutro y aniónico (utilizando la Ecuación 4.1) en sus respectivas distancias de equilibrio.
- ◇ Energía Vertical de Desprendimiento del Electrón (VEDE): Se obtiene al calcular las energías del sistema neutro y aniónico (utilizando la Ecuación 4.1) empleando la distancia de equilibrio del sistema aniónico.

##### 4.3.1. Dímeros y Trímeros

Mientras que la distancia interatómica de equilibrio del estado base en dímeros y trímeros, presenta un comportamiento monótono creciente, las afinidades electrónicas para estos cúmulos decrecientan para  $Mg_n$  en comparación con  $Be_n$  para después volver a incrementarse en  $Ca_n$ , pero manteniéndose en valores menores a los obtenidos para  $Be_n$ .

Los valores de afinidades electrónicas para trímeros en todos los casos, son mayores que las que se obtienen para sus respectivos dímeros. En todos los casos, dímeros y trímeros las afinidades electrónicas satisfacen la ecuación 2.3. Todas afinidades electrónicas calculadas son valores posibles de determinar experimentalmente, especialmente para el caso de los trímeros: VEDE, 1.629 eV para  $Be_3$ , 0.722 eV para  $Mg_3$  y 0.951 eV para  $Ca_3$ . Es bien sabido que los cálculos de afinidades electrónicas para los niveles de teoría MP4(SDTQ) sobreestiman ligeramente los valores de las afinidades electrónicas, mientras que los hechos al nivel de teoría CCSD(T) y CCSDT subestiman ligeramente estos valores, ver [1]. Por tanto nuestra expectativa es que si se obtuvieran los valores experimentales para estos cúmulos, estos serían menores a los aquí presentados.

En la Tabla 4.7 se presentan las distancias de equilibrio, energías totales del estado base, y los valores obtenidos de los tres tipos de afinidades electrónicas para los cúmulos de tierras alcalinas, dímeros y trímeros.

#### 4.4. Naturaleza del enlace del electrón adicional

	$R_o$	$E_o$	VEA	AEA	VEDE
Be <sub>2</sub>	2.46	-29.276523	0.473	0.563	0.627
Be <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2.20	-29.297223			
Be <sub>3</sub>	2.19	-43.958333	1.522	1.576	1.629
Be <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.09	-44.016253			
Mg <sub>2</sub>	3.75	-399.360439	0.095	0.201	0.271
Mg <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3.19	-399.367840			
Mg <sub>3</sub>	3.29	-599.052466	0.693	0.718	0.722
Mg <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.18	-599.078698			
Ca <sub>2</sub>	4.24	-1354.064364	0.313	0.314	0.390
Ca <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3.73	-1354.075917			
Ca <sub>3</sub>	3.87	-2031.118088	0.693	0.718	0.722
Ca <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.71	-2031.151858			

Tabla 4.7.: Energía total del estado base ( $E_o$ , a.u.) y los valores de afinidades electrónicas (en eV) de los cúmulos de dímeros y trímeros de tierras alcalinas, calculadas al nivel de teoría MP4(SDTQ) y *All Electron*.

#### 4.4. Naturaleza del enlace del electrón adicional

Para determinar la naturaleza del enlace del electrón adicional en los cúmulos aniónicos de tierras alcalinas Be, Mg y Ca, es usual hacer la descomposición de la energía de enlace en tres componentes.

$$\Delta E_\ell = EA = \Delta E_\ell^{\text{KT}} + \Delta E_\ell^{\text{SCF}} + \Delta E_\ell^{\text{corr}} \quad (4.2)$$

La aproximación de Koopmans corresponde al método SCF, en el cual ambas energía en la ecuación 4.1 se calculan con el mismo orbital SCF. De acuerdo al Teorema de Koopmans, la diferencia entre las energías HF es igual al negativo de la energía del orbital relevante. Para la VEDE la contribución de Koopmans se determina en la geometría de equilibrio del anión, como:

$$\Delta E_\ell^{\text{KT}}(\text{VEDE}) = E_o^{\text{SCF}}(N) - E_o^{\text{SCF}}(N+1)_{\text{non-relax}} = -\varepsilon_\ell(A_n) \quad (4.3)$$

donde  $\varepsilon_\ell(A_n)$  es la energía del orbital vacante en el sistema neutro en su estado base, que estaría ocupado por el electrón adicional en el anión. La aproximación KT no toma en cuenta los efectos de relajación e incluye únicamente las interacciones electrostáticas e intercambio a primer orden de la teoría de perturbaciones (que corresponde a la aproximación Heitler-London). El resto de la energía de enlace al nivel SCF, se denomina la energía de relajación;

$$\Delta E_{\text{relax}}^{\text{SCF}} = \Delta E_\ell^{\text{SCF}} - \Delta E_\ell^{\text{KT}}, \quad (4.4)$$

que se deriva de la relajación de las órbitas del sistema neutro en presencia del campo eléctrico debido al electrón adicional.  $\Delta E_{\text{relax}}^{\text{SCF}}$  consiste principalmente de la energía de inducción (pola-

#### 4. Cálculos de Afinidad Electrónica en cúmulos de $Be_n$ , $Mg_n$ , y $Ca_n$ ( $n = 2, 3$ )

rización), pero contiene también parte de energía de intercambio que no puede estar separados en la energía de inducción.

La contribución debida a la correlación electrónica está dada con base en la definición dada por Löwdin [63];

$$\Delta E_\ell^{\text{corr}} = \Delta E_\ell - \Delta E_\ell^{\text{SCF}} \quad (4.5)$$

y es dependiente del método de correlación empleado. Si el método empleado (como en nuestro caso) es MP4(SDTQ), entonces:

$$\Delta E_\ell^{\text{corr}} [\text{MP4(SDTQ)}] = \Delta E_\ell^{\text{MP4(SDTQ)}} - \Delta E_\ell^{\text{SCF}}. \quad (4.6)$$

A grandes distancias donde los efectos del intercambio son despreciables, la contribución de la correlación a la energía de enlace se reduce a la energía de dispersión[5]. La energía de relajación a largas distancias se reduce a la energía de inducción clásica.

En la Tabla 4.8 se presenta la descomposición 4.2 en cada una de sus contribuciones de la Energía de Desprendimiento del Electrón (VEDE), para los aniones de tierras alcalinas estudiadas, empleando las ecuaciones 4.3 - 4.6.

	$\Delta E_c^{\text{KT}}$	$\Delta E_{\text{relax}}^{\text{SCF}}$	$\Delta E_c^{\text{corr}}$	VEDE
$Be_2^-$	-0.054	0.228	0.453	0.627
$Be_3^-$	0.148	0.581	0.900	1.629
$Mg_2^-$	-0.210	0.315	0.166	0.271
$Mg_3^-$	0.014	0.288	0.448	0.722
$Ca_2^-$	-0.141	0.438	0.101	0.390
$Ca_3^-$	0.052	0.526	0.373	0.951

Tabla 4.8.: Descomposición de la Energía Vertical de Desprendimiento del Electrón (VEDE) en el estado base de los cúmulos aniónicos de Be, Mg y Ca, al nivel de teoría MP4(SDTQ) y *All Electron*.

#### Dímeros

De acuerdo a la Tabla 4.8 se observa que para todos los aniones de los dímeros estudiados, la contribución de Koopmans, es negativa, lo cual es una manifestación de su efecto de desestabilización del dímero. En tanto la energía de relajación presenta grandes valores positivos que estabilizan estos aniones al nivel SCF. De la Tabla 4.8 se observa que los dímeros aniónicos estudiados son estabilizados por las contribuciones de las energías de relajación e intercambio. La principal contribución para  $Be_2^-$  y  $Mg_2^-$  proviene de la energía de correlación, en tanto que para el  $Ca_2^-$  la mayor contribuciones se debe a la energía de relajación.

## Trímeros

De la Tabla 4.8 se observa la estabilidad al nivel SCF de los trímeros aniónicos de los cúmulos de Be, Mg y Ca. La principal contribución a la estabilidad de los aniones en  $Be_3^-$  y  $Mg_3^-$  se debe a la energía de correlación, mientras que para el  $Ca_3^-$  la mayor contribución proviene de la energía de relajación.

A grandes distancias los términos de relajación y dispersión tienden a la energía de inducción y dispersión entre el electrón adicional y el trímero neutro. Sin embargo a distancias de formación del trímero aniónico no es posible la separación de los efectos de intercambio y traslape [21].

Es importante mencionar que para cúmulos de tres átomos, especialmente en los aniones, pueden estar sujetos a los efectos de distorsión de Jahn-Teller [63] y no pueden considerarse estables estructuras geométricas en forma de triángulo equilátero (grupo de simetría  $D_{3h}$ ). Como se muestra de nuestros cálculos para todos los trímeros aniónicos estudiados, la geometría del estado base, tiene una representación uni-dimensional,  $A_2''$ . El electrón más exterior ocupa orbitales con simetría  $A_2''$  (ver Figuras 4.2 - 4.7 mas adelante). Por tanto, los trímeros aniónicos pueden ser estudiados al cobijo de la aproximación adiabática sin tomar en cuenta los efectos Jahn-Teller. Por otro lado, no se puede excluir los efectos pseudo Jahn-Teller, las distorsiones Jahn-Teller de segundo orden, los cuales tienden a transformar un geometría de triángulo equilátero en triángulo isoceloes. Pero esto requiere un análisis vibronico adicional, que se escapa del alcance de este trabajo de investigación.

### 4.4.1. Análisis de Población (NBO)

En el proceso de entender la naturaleza del enlace del electrón adicional en los cúmulos aniónicos de tierras alcalinas estudiados, es muy ilustrativo el estudio de población de los orbitales atómicos en aniones y su comparación con la población de los orbitales atómicos de los cúmulos neutros. En este trabajo de investigación utilizamos el análisis de población a través del uso de Natural Bond Orbital (NBO), el cual es más preciso que el dado por análisis de Mulliken. En la Tabla 4.9, se presenta el análisis de población para los dímeros y trímeros, neutros y aniónicos.



4. Cálculos de Afinidad Electrónica en cúmulos de  $Be_n$ ,  $Mg_n$ , y  $Ca_n$  ( $n = 2, 3$ )

	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s
$Be_2$	1.95	0.04	-	-	-	0.01	-	-	-	-
$Be_2^-$	1.90	0.57	-	0.01	0.02	-	-	-	-	-
$\Delta e_l(Be)$	-0.05	0.53	-	0.01	0.02	-0.01	-	-	-	-
$Be_3$	1.72	0.26	-	0.01	-	-	-	-	-	-
$Be_3^-$	1.74	0.55	-	0.01	0.02	-	-	-	0.01	-
$\Delta e_l(Be)$	0.02	0.29	-	0.00	0.02	-	-	-	0.01	-
$Mg_2$	-	-	1.99	-	-	-	0.01	-	-	-
$Mg_2^-$	-	-	1.97	0.51	0.01	-	-	-	-	-
$\Delta e_l(Mg)$	-	-	-0.02	0.51	0.01	-	-0.01	-	-	-
$Mg_3$	-	-	1.95	0.04	-	-	-	-	-	-
$Mg_3^-$	-	-	1.92	0.37	0.03	-	-	-	0.01	-
$\Delta e_l(Mg)$	-	-	-0.03	0.33	0.03	-	-	-	0.01	-
$Ca_2$	-	-	-	-	-	1.98	0.01	-	-	-
$Ca_2^-$	-	-	-	-	0.11	1.90	0.49	-	-	-
$\Delta e_l(Ca)$	-	-	-	-	0.11	-0.08	0.48	-	-	-
$Ca_3$	-	-	-	-	-	1.90	0.08	0.01	-	0.01
$Ca_3^-$	-	-	-	-	0.10	1.90	0.32	-	-	-
$\Delta e_l(Ca)$	-	-	-	-	0.10	0.00	0.24	-0.01	-	-0.01

Tabla 4.9.: Análisis de Población de orbitales atómicos  $n_l(A)$  en dímeros y trímeros, neutros y aniónicos. Se empleo el análisis de Natural Bond Orbital (NBO), al nivel de teoría MP4(SDTQ) con All Electron. Se muestra también la distribución del electrón adicional en el orbital atómico  $\Delta e_l$  de acuerdo a la ecuación 4.7.

De los resultados mostrados en la Tabla 4.9 se sigue que, mientras que en los átomos aislados al nivel SCF únicamente se poblan los subcapas  $ns$  (esta es una capa cerrada  $(ns)^2$ ), los efectos de correlación electrónica y las interacciones interatómicas inducen la población de las capas  $np$ . Es decir se induce la hibridación de los orbitales  $s$  y  $p$  en los cúmulos de tierras alcalinas.

Para estudiar la distribución del electrón adicional en los cúmulos aniónicos, este se describe como la diferencia entre la población de los orbitales atómicos, aniónico y neutro;

$$\Delta e_l(A) = n_l(A_n^-) - n_l(A_n) \quad (4.7)$$

La diferencia de población de los orbitales atómicos aniónico y neutro se presenta en la Tabla 4.9 para todos los cúmulos estudiados. Se observa como el electrón adicional se distribuye equitativamente en todos los átomos. Multiplicando el valor de  $\Delta e_l(A)$  en la Tabla 4.9 por dos para los dímeros y por tres para los trímeros, obtenemos la población del orbital más exterior donde se ubica electrón adicional en los aniones  $A_n^-$  (los valores negativos en la población del orbital atómico, significa que esta es menor en el anión en comparación con el cúmulo neutro).

#### 4.4. Naturaleza del enlace del electrón adicional

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta e_l(Be_2^-) : 2s^{-0.1}2p^{1.06}3p^{0.02}3d^{0.04}4s^{-0.02} \\ \Delta e_l(Be_3^-) : 2s^{0.06}2p^{0.87}3d^{0.06}3f^{0.03} \\ \Delta e_l(Mg_2^-) : 3s^{-0.04}3p^{1.02}3d^{0.02}4p^{-0.02} \\ \Delta e_l(Mg_3^-) : 3s^{-0.09}3p^{0.99}3d^{0.09}4f^{0.03} \\ \Delta e_l(Ca_2^-) : 3d^{0.22}4s^{-0.16}4p^{0.96} \\ \Delta e_l(Ca_3^-) : 3d^{0.30}4p^{0.72}4d^{-0.03}5s^{-0.03} \end{array} \right. \quad (4.8)$$

De aquí se desprende que en los cúmulos aniónicos de Be y Mg el electrón adicional ocupa mayormente orbitales tipo  $p$ . En el caso de los cúmulos aniónicos de Ca este se encuentra distribuido entre los orbitales  $4p$  y  $3d$ . Siendo la población del orbital  $3d$  considerablemente grande,  $0.3e$ . Por consiguiente se puede considerar que los cúmulos aniónicos de tierras alcalinas se hacen de enlaces valentes y el electrón adicional debe ocupar uno de los orbitales de valencia disponibles en el cúmulo neutro.

En las Figuras 4.2 - 4.7 se muestra las gráficas de los dos orbitales moleculares más bajos desocupados (LUMO y LUMO+1) para los cúmulos neutros, así como el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) en el correspondiente cúmulo aniónico. De la simetría de los orbitales se puede concluir que para el caso de los dímeros aniónicos de Mg y Ca el electrón mas exterior ocupa el orbital LUMO+1, y en trímeros el LUMO.

4. Cálculos de Afinidad Electrónica en cúmulos de  $Be_n$ ,  $Mg_n$ , y  $Ca_n$  ( $n = 2, 3$ )

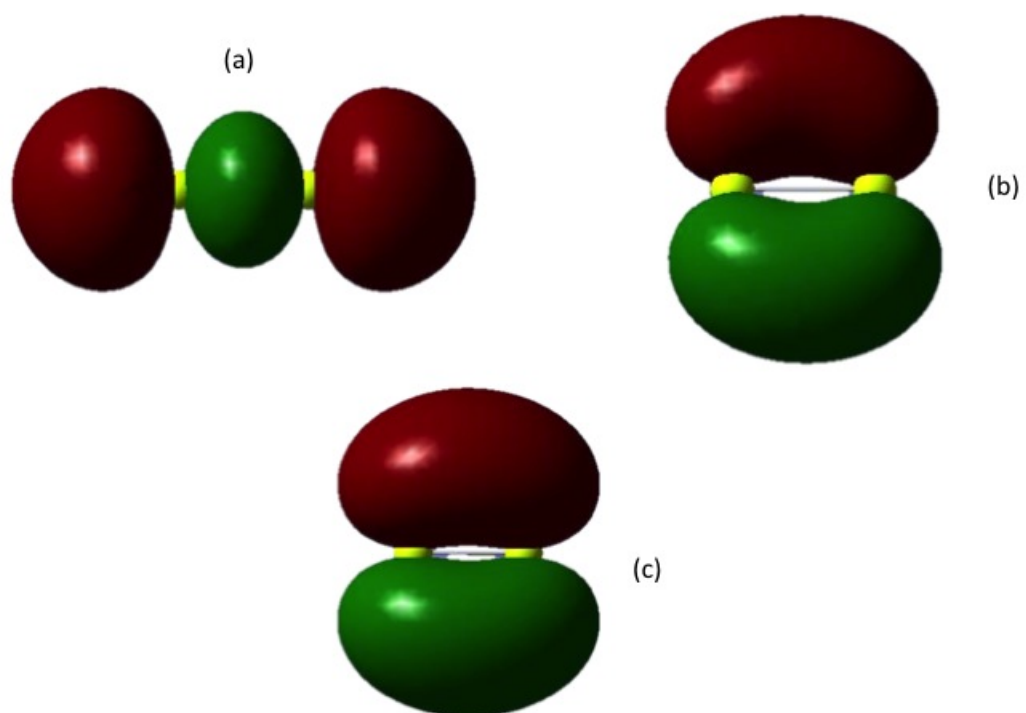


Figura 4.2.: Orbital molecular en los dímeros de Berilio. (a) Be<sub>2</sub> LUMO, (b) Be<sub>2</sub> LUMO + 1, (c) Be<sub>2</sub><sup>-</sup> HOMO, simetría  $\sigma_g$ .

4.4. Naturaleza del enlace del electrón adicional

Be<sub>3</sub>

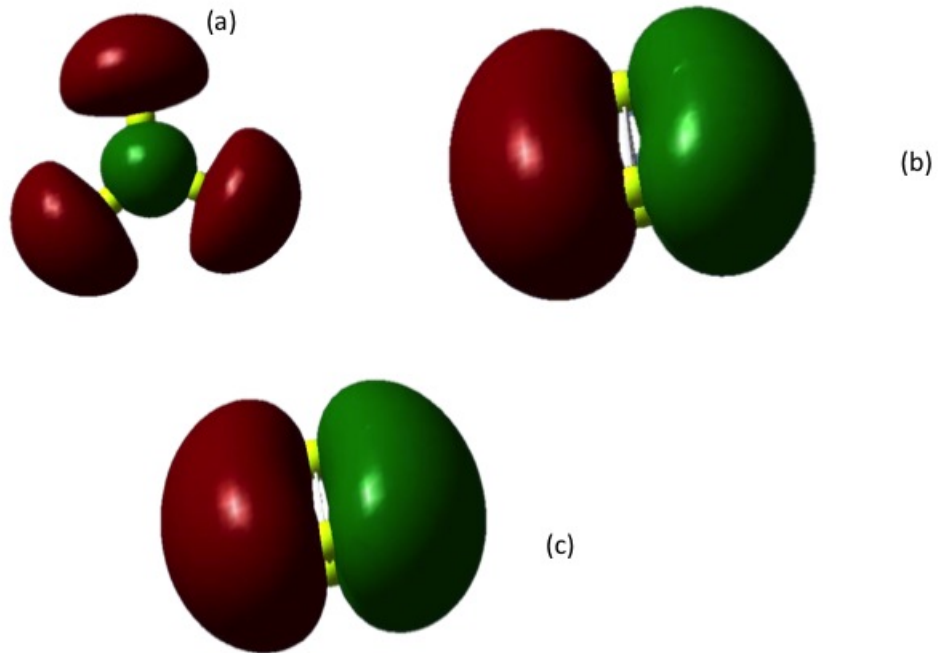


Figura 4.3.: Orbital molecular en los trímeros de Berilio. (a) Be<sub>3</sub> LUMO, (b) Be<sub>3</sub> LUMO + 1, (c) Be<sub>3</sub><sup>-</sup> HOMO, simetría A<sub>2</sub><sup>||</sup>.

4. Cálculos de Afinidad Electrónica en cúmulos de  $Be_n$ ,  $Mg_n$ , y  $Ca_n$  ( $n = 2, 3$ )

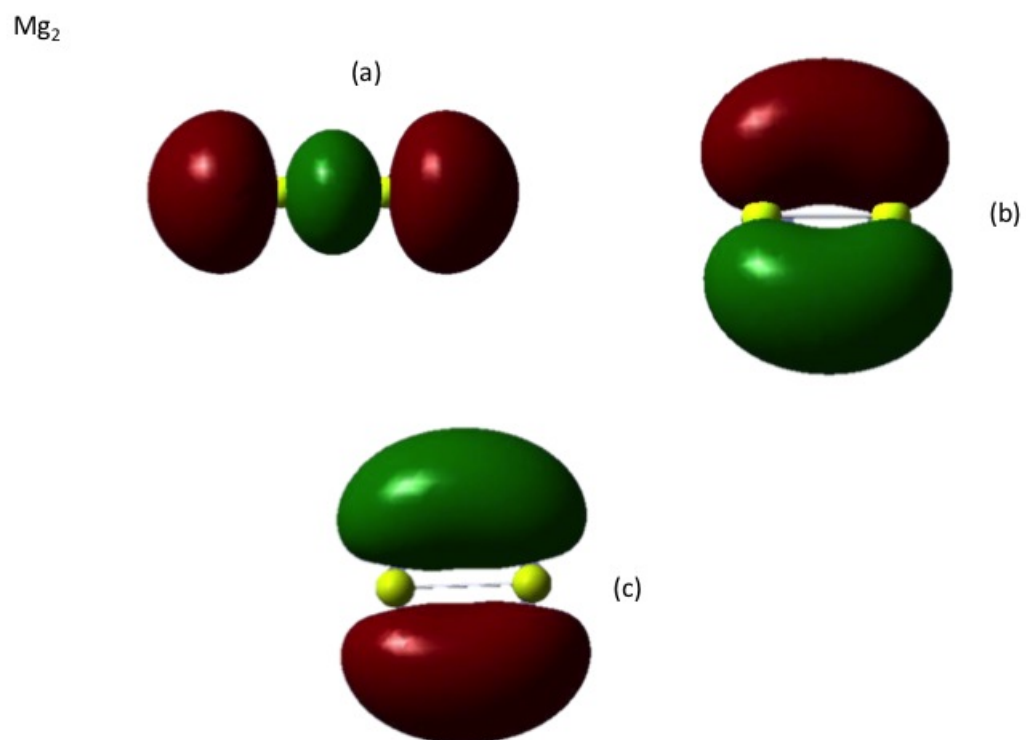


Figura 4.4.: Orbital molecular en los dímeros de Magnesio. (a)  $Mg_2$  LUMO, (b)  $Mg_2$  LUMO + 1, (c)  $Mg_2^-$  HOMO, simetría  $\sigma_u$ .

4.4. Naturaleza del enlace del electrón adicional

Mg<sub>3</sub>

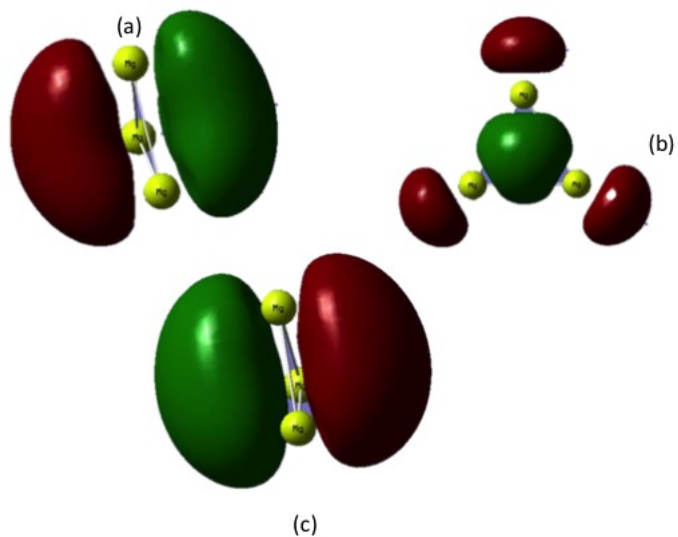


Figura 4.5.: Orbital molecular en los trímeros de Magnesio. (a) Mg<sub>3</sub> LUMO, (b) Mg<sub>3</sub> LUMO + 1, (c) Mg<sub>3</sub><sup>-</sup> HOMO, simetría  $A_2''$ .

4. Cálculos de Afinidad Electrónica en cúmulos de  $Be_n$ ,  $Mg_n$ , y  $Ca_n$  ( $n = 2, 3$ )

$Ca_2$

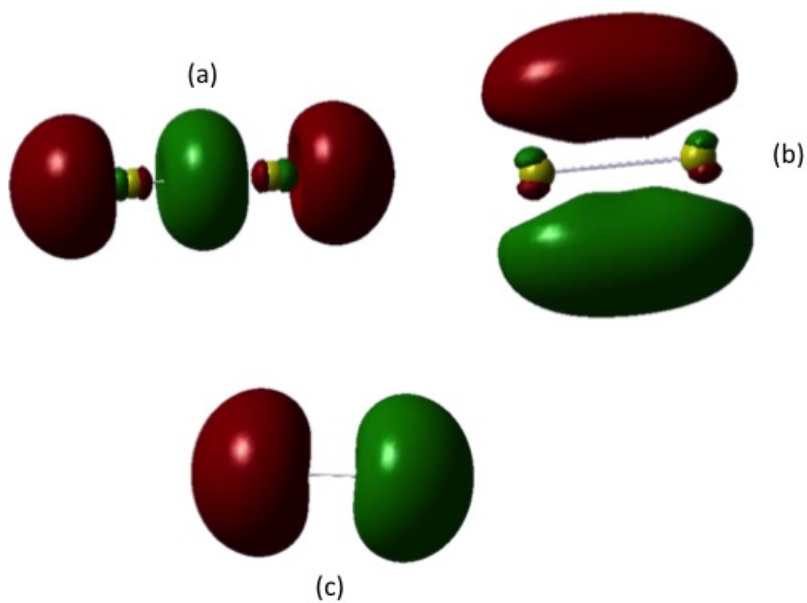


Figura 4.6.: Orbital molecular en los dímeros de Calcio. (a)  $Ca_2$  LUMO, (b)  $Ca_2$  LUMO + 1, (c)  $Ca_2^-$  HOMO, simetría  $\pi_u$ .

4.4. Naturaleza del enlace del electrón adicional

Ca<sub>2</sub>

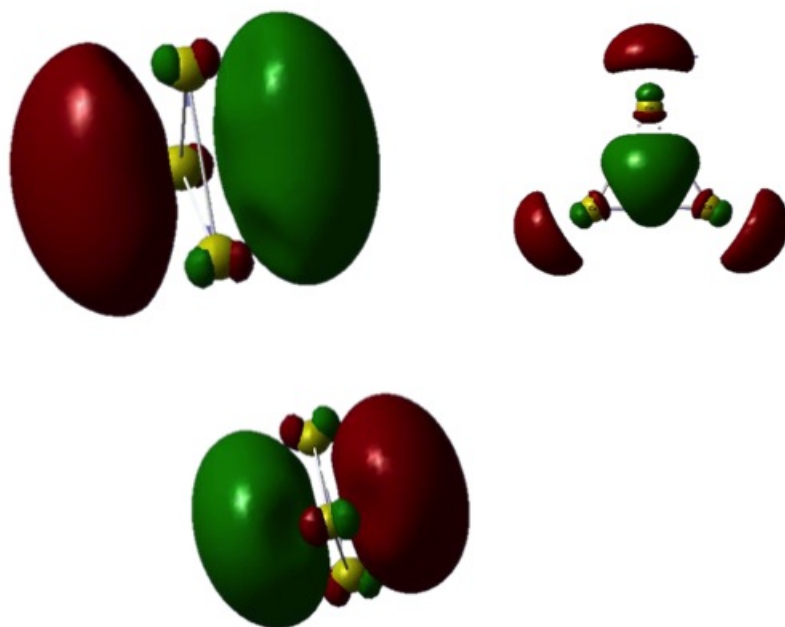


Figura 4.7.: Orbital molecular en los trímeros de Calcio. (a) Ca<sub>3</sub> LUMO, (b) Ca<sub>3</sub> LUMO + 1, (c) Ca<sub>3</sub><sup>-</sup> HOMO, simetría A<sub>2</sub><sup>u</sup>.





## 5. Las fuerzas de muchos cuerpos y la estabilidad de tetrámeros de tierras alcalinas

El papel crucial de las fuerzas de interacción de tres cuerpos en la estabilización de los cúmulos de  $\text{Be}_n$  al nivel SCF, se mostró hace más de 30 años [64, 65]. Posteriormente este resultado fue mejorado al nivel de teoría de perturbaciones hasta cuarto orden, Møller-Plesset MP4(SDTQ) [13, 16]. Estudios recientes más detallados al nivel MP4(SDTQ) para trímeros  $\text{Be}_3$ ,  $\text{Mg}_3$  y  $\text{Ca}_3$  [2, 5] demostraron que es la interacción de tres cuerpos la responsable de estabilizarlos.

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos del estudio comparativo de la energía de interacción y su descomposición de muchos cuerpos para los tetrámeros de  $\text{Be}_4$ ,  $\text{Mg}_4$  y  $\text{Ca}_4$  al nivel de teoría *all-electrons*, es decir; considerando todos los electrones del átomo incluidos aquellos de sus capas más interiores y empleando el método de cúmulos acoplados con excitaciones sencillas, dobles y triples y el empleo de conjunto de funciones bases tipo Dunning, aug-cc-pVQZ. Para estudiar la dependencia de la energía de enlace y la población de orbitales como función del tamaño del cúmulo se realizaron los cálculos de dímeros y trímeros al mismo nivel de teoría que los tetrámeros.

En comparación con los débilmente enlazados dímeros, la energía de enlace en trímeros y especialmente en los tetrámeros sufrió un drástico incremento, señalando por ejemplo que la energía de enlace por átomo ( $E_b/N$ ) en  $\text{Be}_3$  es siete veces mayor y 18.4 veces mayor en  $\text{Be}_4$  que la que presenta  $\text{Be}_2$ . Este abrupto incremento es la clara manifestación de las fuerzas de muchos cuerpos. Analizando la descomposición de las interacciones de muchos cuerpos (ver detalle más adelante en este capítulo), los trímeros y tetrámeros estudiados, son estabilizados por las fuerzas de tres cuerpos, en tanto que las contribuciones debidas a dos y cuatro cuerpos son repulsivas. La contribución atractiva de las fuerzas de tres cuerpos tiene su origen en el intercambio electrónico de tres átomos. El análisis de población del enlace de orbital natural (NBO) reveló una población relativamente grande de los *np*-orbitales en trímeros y tetrámeros. La población de los orbitales de valencia *np*-orbitales tienden a la hibridación *sp* que proveen enlaces tipo covalente.

Todos los resultados aquí presentados se hicieron empleando la suite de programas MOLPRO 2008.1 [66] utilizando el conjunto de funciones base aug-cc-pVQZ tomada directamente del portal de intercambio de conjuntos de bases EMSL [67]. Las superficies de energía potencial se obtuvieron empleando el método de Cúmulos Acoplados al nivel de teoría CCSD(T), incluyendo todos los electrones de los átomos, es decir; sin utilizar la aproximación de Frozen Core. La distribución de la densidad electrónica se estudio mediante el análisis de Enlace de Orbital Natural (NBO) [68, 69] al nivel de teoría MP4(SDQ), empleando la suite de programas *Gaussian*

## 5. Las fuerzas de muchos cuerpos y la estabilidad de tetrámeros de tierras alcalinas

03 Revision D.02 [43].

Para realizar un estudio completo de la dependencia de las propiedades de los cúmulos como función del tamaño se incluyeron los cálculos de energías de equilibrio para dímeros y trímeros al mismo nivel de teoría que los tetrámero. En la Tabla 1 se presentan los resultados de energía total y distancias de equilibrio del proceso de optimización de la geometría.

### 5.1. Formulas básica

Una condición necesaria para describir la interacción de muchos cuerpos es la validez de la descomposición del sistema en cuestión en subsistemas separados. En el caso de los efectos colectivos de largo alcance, no es posible hacer la separación en componentes individuales del sistema y únicamente puede ser definida la energía total del sistema. Sin embargo, en sistemas atómicos, las capas electrónicas interiores están fuertemente localizadas. Por lo tanto, incluso en metales con fuertes interacciones colectivas, átomos (iones), pueden ser identificados de manera individual y definir interacciones de muchos cuerpos. El papel importante en esta separación es la validez de la aproximación adiabática de Born-Oppenheimer para sistemas moleculares, la cual permite que la energía potencial de un sistema de  $N$ -átomos pueda ser descrita como una funcional de la posición de los núcleos atómicos.

En cálculos variacionales, la energía de interacción se calcula como una diferencia de la energía total del sistema  $E(N)$  y la energía de un subsistema aislado (átomos, moléculas, etc.)  $E_1(N)$ :

$$E_{int}(N) = E(N) - E_1(N) \equiv E(N) - \sum_{a=1}^N E(a) \quad (5.1)$$

Para cúmulos compuestos del mismo tipo de átomos, esta energía puede descomponerse en pares de energías, tripletes, y demás, hasta las interacciones de  $N$ -cuerpos. La energía total de un sistema de  $N$ -partículas puede representarse como una suma finita:

$$E(N) = E_1(N) + E_2(N) + E_3(N) + \dots + E_N(N) \quad (5.2)$$

De forma equivalente, la descomposición para la energía de interacción es:

$$E_{int} = E_2(N) + E_3(N) + \dots + E_N(N) \quad (5.3)$$

En el caso general, no se puede esperar que los términos en la ecuación (5.3) tengan valores que vayan disminuyendo, por lo que, no es sorprendente que la descomposición (ecuación (5.3)) no converja completamente, ver Heine *et al.* [22] en el caso de sólidos.

La descomposición de (ecuación (5.3)) es exacta y puede aplicarse a distancias interatómicas arbitrarias, aunque los pesos relativos de las contribuciones de  $m$ -cuerpos son dependientes del método. Para obtener valores confiables de energías de interacción de  $m$ -cuerpos, el método de cálculo deberá ser lo más preciso posible y deberá incluir la contribución debida a la correlación electrónica.

La expresión analítica para las energías de interacción de muchos cuerpos están definidas de forma recurrente:

$$E_2(N) = \sum_{a<b} \epsilon_{ab} \quad (5.4)$$

donde

$$\epsilon_{ab} \equiv E(ab) - [E(a) + E(b)] = E(ab) - E_1(ab) \quad (5.5)$$

El número de pares en la ecuación (5.4) es igual a<sup>1</sup>  $C_N^2 = N(N-1)/2$ :

$$E_3(N) = \sum_{a<b<c} \epsilon_{abc} \quad (5.6)$$

$$\epsilon_{abc} = E(abc) - E_1(abc) - E_2(abc) \quad (5.7)$$

de forma similar se obtiene una definición para la interacción de cuatro cuerpos:

$$E_4(N) = \sum_{a<b<c<d} \epsilon_{abcd} \quad (5.8)$$

$$\epsilon_{abcd} = E(abcd) - E_1(abcd) - E_2(abcd) - E_3(abcd) \quad (5.9)$$

y así sucesivamente hasta  $E_N(N)$ .

Para  $N \geq 4$ , los cálculos de acuerdo al algoritmo (ecuación (5.4)-(5.9)) se vuelve engoroso. Puede obtenerse una formula cerrada para la energía de interacción de  $m$ -cuerpos (ver referencia [23]):

$$E_m(N) = \sum_{a<b<\dots<m} \epsilon_{ab\dots m} \quad (5.10)$$

$$E_m(N) = \sum_{a<b<\dots<m} E(ab\dots m) - \sum_{k=1}^{m-1} a_{mN}^k E_k(N) \quad (5.11)$$

donde

$$a_{mN}^k = \frac{C_N^m C_m^k}{C_N^k} = \frac{(N-k)!}{(N-m)!(m-k)!} \quad (5.12)$$

Para  $m = N$ , todos los coeficientes  $a_{NN}^k = 1$  que concuerda con la ecuación (5.2). El cálculo de las contribuciones de  $m$ -cuerpos a la energía de interacción de un sistema de  $N$ -partículas puede desarrollarse de la siguiente manera, por medio de un procedimiento recurrente:

<sup>1</sup>La notación  $C_N^n = N!/(N-n)!n!$  designa el número de diferentes combinaciones de  $N$  objetos tomados de  $n$ .

## 5. Las fuerzas de muchos cuerpos y la estabilidad de tetrámeros de tierras alcalinas

$$E_2(N) = \sum_{a<b} E(ab) - a_{2N}^1 E_1(N) \quad (5.13)$$

$$E_3(N) = \sum_{a<b<c} E(abc) - \frac{2}{3N} E_2(N) \quad (5.14)$$

$$E_4(N) = \sum_{a<b<c<d} E(abcd) - a_{4N}^1 E_1(N) - a_{4N}^2 E_2(N) - a_{4N}^3 E_3(N) \quad (5.15)$$

...

$$E_N(N) = E(ab\dots N) - E_1(N) - E_2(N) - \dots - E_{N-1}(N) \quad (5.16)$$

Para estimar la convergencia de la expansión de muchos cuerpos, es conveniente expresar la energía de  $m$ -cuerpos en cantidades relativas. La relación de decrecimiento de la energía de  $m$ -cuerpos esta dada por:

$$\alpha_m(m-1, N) = \frac{E_m(N)}{E_{m-1}(N)} \quad (5.17)$$

La descomposición de muchos cuerpos es frecuentemente expresada como la proporción a la energía aditiva de dos cuerpos:

$$E_{int}(N) = E_2(N)[1 + \alpha_3(2, N) + \alpha_4(2, N) + \dots + \alpha_N(2, N)] \quad (5.18)$$

Para el caso de un sistema cargado se requiere un tratamiento especial (ver referencia [24]).

### 5.2. Métodos de cálculo

Para la determinación de las contribuciones de las fuerzas de muchos cuerpos a la estabilización de los tetrámeros de tierras alcalinas, se calcularon las energías de enlaces de los tetrámeros  $\text{Be}_4$ ,  $\text{Mg}_4$  y  $\text{Ca}_4$  usando el método de Cúmulos Acoplados con excitaciones, sencillas, dobles y triples, CCSD(T), empleando el mismo conjunto bastante grande de funciones base, *aug-cc-pVQZ* y tomando en cuenta todos los electrones del átomo (*All Electron*). Para la realización de los cálculos se empleó el programa MOLPRO 2008.1 [66]. De igual manera se obtuvo la distribución de la densidad electrónica electrónica utilizando el análisis de orbitales naturales NBO al nivel MP4(SDQ), utilizando la suite de *Gaussian 03* Revision D.02 [43].

Para tener completos en el estudio de la dependencia de las propiedades del cluster en función de su tamaño, calculamos no sólo los tetrámeros, también se calcularon al mismo nivel de teoría los dímeros y trímeros. En la Tabla 5.1 se muestra la energía total de los cúmulos a las distancias de equilibrio de las geometrías optimizadas, calculados con diferentes aproximaciones, SCF, MP2, MP4(SDTQ) y CCSD(T).

	$R_o(\text{Å})$	SCF	MP2	MP4(SDTQ)	CCSD(T)
Be <sub>2</sub>	2.43	-29.13348051	-29.24642169	-29.27649945	-29.28437963
Mg <sub>2</sub>	3.79	-399.2252223	-399.3411086	-399.3604327	-399.3632206
Ca <sub>2</sub>	4.26	-1353.5130010	-1354.0143650	-1354.0643610	-1354.06573
Be <sub>3</sub>	2.18	-43.71781762	-43.91956078	-43.95830909	-43.96373758
Mg <sub>3</sub>	3.33	-598.8300097	-599.0222194	-599.0524335	-599.0548734
Ca <sub>3</sub>	3.87	-2030.2663590	-2031.0417080	-2031.1180880	-2031.118258
Be <sub>4</sub>	2.03	-58.35858460	-58.67119510	-58.71260068	-58.71214461
Mg <sub>4</sub>	2.86	-798.4261868	-798.7389344	-798.7746563	-798.7731644
Ca <sub>4</sub>	3.73	-2707.0329900	-2708.1013920	-2708.2010710	-2708.196098

Tabla 5.1.: Energía total de los cúmulos de tierras alcalinas, calculadas a la distancia de equilibrio de la geometría optimizada. Se emplearon diferentes aproximaciones. Las distancias se encuentran en Å y los valores de energía en hartrees.

Para trímeros la geometría optimizada corresponde al grupo de simetría  $D_{3h}$ , y para tetrámero  $T_d$ . Como se observa de la Tabla 5.1, el valor de la energía total  $E_o$  del estado base se incrementa en la medida que se incluye el efecto de la correlación en los distintos métodos empleados. El incremento en la distancia de equilibrio en  $Be_n$ ,  $Mg_n$  y  $Ca_n$  esta correlacionado con el incremento en el radio atómico promedio de la capa de valencia ns para  $n = 2, 3, 4$  [62]. Por otra parte, el incremento en el tamaño del cúmulo tiende a disminuir la distancia interatómica  $R_o$ , para todos los cúmulos estudiados. Esta disminución se debe a la rol de las fuerzas interatómicas de muchos cuerpos.

En la Tabla 5.2 se presenta los valores de la energía de interacción para los cúmulos de  $Be_n$ ,  $Mg_n$  y  $Ca_n$  ( $n = 2 - 4$ ), así como la energía de correlación, determinada de acuerdo a la definición dada por Löwdin [64] como una diferencia entre el valor mas preciso de la energía y el valor de Hartree-Fock.

Al nivel CCSD(T) la energía de correlación esta definida como:

$$\Delta E^{corr} [CCSD(T)] = E^{CCSD(T)} - E^{SCF} \quad (5.19)$$

Como se observa de la Tabla 5.2 los dímeros y trímeros son inestables al nivel SCF, estabilizándose debido a la energía de correlación. En el caso del  $Mg_4$  es el único tetrámero que aparece como inestable al nivel SCF, estabilizado por la energía de correlación.

5. Las fuerzas de muchos cuerpos y la estabilidad de tetrámeros de tierras alcalinas

	$R_o(\text{\AA})$	$E_{int}^{SCF}$	$E_{int}^{CCSD(T)}$	$\Delta E_{corr}$	$(E_b/N)$
Be <sub>2</sub>	2.43	7.811134	-2.582690	-10.393824	1.2913
Mg <sub>2</sub>	3.79	2.035196	-1.653788	-3.688994	0.8269
Ca <sub>2</sub>	4.26	2.059210	-3.182928	-5.242138	1.5915
Be <sub>3</sub>	2.18	0.683385	-27.178642	-27.862027	9.0595
Mg <sub>3</sub>	3.33	7.958324	-8.777380	-16.735704	2.9258
Ca <sub>3</sub>	3.87	5.059178	-17.103192	-22.162370	5.7011
Be <sub>4</sub>	2.03	-41.826174	-95.068711	-53.242537	23.7672
Mg <sub>4</sub>	2.86	19.280153	-32.603257	-51.883410	8.1508
Ca <sub>4</sub>	3.73	-0.263091	-46.894206	-46.631114	11.7236

Tabla 5.2.: Dependencia de la energía total de los cúmulos de tierras alcalinas, como función de su tamaño.  $E_b = -E_{int}^{CCSD(T)}$ . Las distancias se encuentran en  $\text{\AA}$  y los valores de energía en hartrees.

En la Tabla 5.3 se presentan los resultados de la contribución de muchos cuerpos a la energía de interacción, calculada al nivel CCSD(T), *All Electron* y conjunto de bases *aug-cc-pVQZ*. Utilizando estos datos la descomposición de acuerdo a la ecuación 5.3 puede ser representada como:

$$\begin{aligned}
 E_{int}(Be_4) &= E_2(Be_4)[1 - 8.92 + 1.18], \\
 E_{int}(Mg_4) &= E_2(Mg_4)[1 - 2.78 + 0.44], \\
 E_{int}(Ca_4) &= E_2(Ca_4)[1 - 7.13 + 1.65].
 \end{aligned}
 \tag{5.20}$$

De aquí se vemos que, para todos los tetrámero estudiados la fuerzas de tres cuerpos no son la única contribución a la estabilidad, pero si es el factor dominante en la expansión de muchos cuerpos. La contribución de cuatro cuerpos, al igual que la de dos son repulsivas. Sin embargo el enlace en tetrámero es mas fuerte que en los trímeros, donde la repulsión de cuatro cuerpos esta ausente. Esto se explica, tomando en cuenta que en los tetrámero hay cuatro fuerzas atractivas de tres cuerpos, en tanto que en trímero sólo existe una.

	$R_o(\text{\AA})$	$E_{int}^{CCSD(T)}$	$E_2$	$E_3$	$E_4$	$E_{nonadd}$	$E_{nonadd}/E_{add}$
Be <sub>4</sub>	2.03	-95.068711	14.099411	-125.797468	16.629345	-109.168123	7.742743
Mg <sub>4</sub>	2.86	-32.603257	24.362530	-67.751151	10.785364	-56.965787	2.338254
Ca <sub>4</sub>	3.73	-46.894206	-7.235889	-51.606023	11.947706	-39.658317	5.480781

Tabla 5.3.: Descomposición de la energía en la contribución de muchos cuerpos para los tetrámero de tierras alcalinas, al nivel CCSD(T) con el conjunto de funciones base *aug-cc-pVQZ*. Las distancias se encuentran en  $\text{\AA}$  y los valores de energía en hartrees.

Para la interpretación del significado físico de las fuerzas de muchos cuerpos, se acostumbra descomponerla en las componentes SCF y correlación;

$$E_m^{CCSD(T)} = E_m^{SCF}(N) + \Delta E_m^{corr} \quad (5.21)$$

En la Tabla 5.4 se presenta las componente SCF y de correlación para cada uno de los términos en la descomposición de muchos cuerpos de la energía de interacción. La energía SCF de dos cuerpos para los tetrámero se puede representar como:

$$E_2^{SCF}(A_4) = 6E_{int}^{SCF}(A_2) \quad (5.22)$$

Por tanto el sentido físico de la energía SCF de dos cuerpos para tetrámero es la misma que la energía de interacción SCF en dímeros; esto es predominantemente interacción de intercambio, la cual aparece como repulsiva por los dos átomos con capas cerradas que interactúan. La contribución atractiva proviene de la energía electrostática y de inducción, las cuales son menores que las repulsivas de intercambio, razón por la cual  $E_2^{SCF}$  aparece con valor positivo para todos los tetrámero.

Esta situación cambia en el caso de la energía de tres cuerpos SCF. Para los tetrámero tetraédricos es igual a:

$$E_3^{SCF}(A_4) = 4E_3^{SCF}(A_3). \quad (5.23)$$

La principal contribución a  $E_3^{SCF}(A_4)$  proviene de la fuerzas de intercambio de tres cuerpos. En sistemas de capa cerrada, contrario a las fuerzas de intercambio de dos cuerpos, las fuerzas de intercambio de tres cuerpos son atractivas y son la contribución principal a la estabilización de los tetrámero.

	$R_o(\text{Å})$	$E_2^{SCF}$	$\Delta E_2^{corr}$	$E_3^{SCF}$	$\Delta E_3^{corr}$	$E_4^{SCF}$	$\Delta E_4^{corr}$
Be <sub>4</sub>	2.03	123.822665	-109.723254	-229.491329	103.693861	63.842489	-47.213144
Mg <sub>4</sub>	2.86	80.062770	-55.700240	-72.038862	4.287711	11.256245	-0.470881
Ca <sub>4</sub>	3.73	44.652286	-51.888175	-55.609826	4.003803	10.694448	1.253258

Tabla 5.4.: Descomposición de la energía en la contribución de muchos cuerpos para los tetrámero de tierras alcalinas, al nivel CCSD(T) con el conjunto de funciones base *aug-cc-pVQZ*. Las distancias se encuentran en Å y los valores de energía en kcal/mol.

El análisis anterior demuestra que es la interacción de tres cuerpos la que estabiliza los trímeros y tetrámero de tierras alcalinas. Este hecho y el relativo pequeño valor de la energía de repulsión de dos y cuatro cuerpos explican la disminución de las distancias interatómicas, con el aumento de tamaño del cluster, ver Tabla 5.2.

En la Tabla 5.5 se presenta el análisis de población empleando el Natural Bond Orbital (NBO) análisis. El NBO se calculó también para el átomo. El nivel SCF corresponde a la población de la tabla periódica; Be:  $1s^2 2s^2$ , Mg:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ , Ca:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ .



## 5. Las fuerzas de muchos cuerpos y la estabilidad de tetrámeros de tierras alcalinas

De acuerdo a la Tabla 5.5, la correlación electrónica pobla parcialmente orbitales de valencia  $np$  en el átomo aislado. En trímeros y tetrámero la cantidad de población  $np$  se incrementa considerablemente, especialmente en los cúmulos de Berilio. El mayor incremento en la población de orbitales excitados ocurre en los tetrámero de Berilio con  $2p^{0.44}$ . La población del orbital  $np$  favorece la hibridización  $sp$  de los átomos de tierras alcalinas que proveen de los enlaces covalentes para trímeros y tetrámero.

	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	4f	5p
Be	1.87	0.12	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Be <sub>2</sub>	1.79	0.19	0.01	-	-	0.01	-	-	-	-	-
Be <sub>3</sub>	1.67	0.29	0.01	0.01	-	0.02	-	-	-	0.01	-
Be <sub>4</sub>	1.50	0.44	-	0.01	-	0.02	-	-	-	0.01	-
Mg	-	-	1.89	0.10	-	-	-	-	-	-	-
Mg <sub>2</sub>	-	-	1.88	0.11	-	0.01	-	-	-	-	-
Mg <sub>3</sub>	-	-	1.84	0.14	0.01	0.01	-	-	-	-	-
Mg <sub>4</sub>	-	-	1.74	0.21	-	0.02	0.01	-	0.01	0.01	-
Ca	-	-	-	-	1.88	0.09	0.11	-	0.01	-	0.01
Ca <sub>2</sub>	-	-	-	-	1.85	0.10	0.12	0.01	0.01	-	0.01
Ca <sub>3</sub>	-	-	-	-	1.78	0.11	0.16	0.01	0.03	-	0.01
Ca <sub>4</sub>	-	-	-	-	1.72	0.13	0.19	0.01	0.03	0.01	0.01

Tabla 5.5.: Análisis de Población de orbitales atómicos para los cúmulos de tierras alcalinas. Se empleo el análisis de Natural Bond Orbital (NBO), al nivel de teoría MP4(SDQ)/*aug-cc-pVQZ* con *All Electron*.

## 6. Conclusiones

En comparación con los débilmente enlazados dímeros, la energía de enlace por átomo en cúmulos mayores se incrementa drásticamente. Tal es el caso del  $\text{Be}_3$  donde  $E_b/N$  es siete veces mayor que el correspondiente de  $\text{Be}_2$ , en tanto  $\text{Be}_4$  es 18.4 veces mayor. Esto es una evidencia clara de los efectos de las interacciones de muchos cuerpos.

Conclusiones resultantes de este trabajo de investigación, se pueden mencionar el que los cúmulos de tierras alcalinas forman cúmulos estables con energías de enlace dependientes del tamaño del cúmulo. Se determinó que la naturaleza de los enlaces en los cúmulos tiene naturaleza covalente, al promoverse la hibridación de los orbitales  $sp$ . De la misma manera se demostró la estabilidad en la formación de cúmulos aniónicos de tierras alcalinas, con el electrón adicional enlazado mediante enlace tipo covalente, proveniente de la hibridación de los orbitales  $sp$ .

De la descomposición de muchos cuerpos se mostró que las fuerzas de tres cuerpos son el único factor en la estabilización de los cúmulos de tetrámero de tierras alcalinas, las contribuciones de dos y cuatro cuerpos son de naturaleza repulsiva. La contribución atractiva tiene su origen en la energía de intercambio.



# Bibliografía

- [1] I. G. Kaplan, O. Dolgounitcheva, J. D. Watts and J. V. Ortiz, *J. Chem. Phys.*, **117**, 8 (2002).
- [2] I. G. Kaplan, S. Roszak and J. Leszczynski, *Adv. Quant. Chem.* **40**, 257 (2001).
- [3] I. G. Kaplan and C. C. Díaz, *Int. J. Quant. Chem.* **104** issue 4 468 (2005).
- [4] C. C. Díaz, I. G. Kaplan and S. Roszak, *J. Mol. Model.* **11**, 330 (2005).
- [5] I. G. Kaplan, S. Roszak and J. Leszczynski, *J. Chem. Phys.* **113-15**, 6245 (2000).
- [6] E. Fermi and E. Teller, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 399 (1947).
- [7] O. H. Crawford, *Mol. Phys.* **20**, 585 (1970).
- [8] K. D. Jordan and J. Simons, *J. Chem. Phys.* **67**, 4027 (1977).
- [9] K. D. Jordan and J. Simons, *J. Chem. Phys.* **77**, 5250 (1982).
- [10] G. L. Gutsev and L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.* **99**, 1342 (1995).
- [11] C. Desfrançois, H. Abdoul-Carime, N. Khelifa and J. P. Shremann, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2436 (1994).
- [12] H. Abdoul-Carime and C. Desfrançois, *Europ. Phys. J. D* **2**, 149 (1998).
- [13] I. G. Kaplan, J. Hernández-Cobos, I. Ortega-Blake, and O. Novaro, *Phys. Rev. A* **53**, 2493 (1996).
- [14] J. Hernández-Cobos, I. G. Kaplan and J. N. Murrell, *Mol. Phys.* **92**, 63 (1997).
- [15] I. G. Kaplan, *Polish J. Chem.* **72**, 1454 (1998).
- [16] I. G. Kaplan, *Adv. Quant. Chem.*, **31**, 137 (1999).
- [17] I. G. Kaplan, *Int. Quant. Chem.*, **74**, 241 (1999).
- [18] D. E. Wood and T. H. Dunning Jr. *J. Chem. Phys.* **98** 1358 (1993).
- [19] D. E. Wood and T. H. Dunning Jr. *J. Chem. Phys.* **103** 4572 (1995).
- [20] T. P. Koopmans, *Physica E (Amsterdam)* **1**, 104 (1934).

## Bibliografía

- [21] I. G. Kaplan, *Intermolecular Interactions: Physical Picture, Calculation Methods, and Model Potential*, John Wiley & Sons, Chichester, England (2006).
- [22] V. Heine, I. G. Robertson and M. C. Payne, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London) A* **334**, 393(1991).
- [23] I. G. Kaplan, R. Santamaría and O. Novaro, *Mol. Phys.* **84**, 105 (1995).
- [24] I. G. Kaplan, R. Santamaría and O. Novaro, *Int. J. Quant. Chem.* **55**, 237 (1995).
- [25] J. O. Hirschfeld, C. F. Curtiss and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York(1954).
- [26] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. der Phys.* **84**, 457 (1927).
- [27] M. Born *Göttinger Nachr, Acad. Wiss. Natl. Kl.* p.1 (1951).
- [28] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattice*, Oxford University Press, London (1956).
- [29] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [30] V. A. Fock, *Zs. F. Phys.* **61**, 126 (1930).
- [31] V. A. Fock, *Zs. F. Phys.* **62**, 795 (1930).
- [32] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [33] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 179 (1960).
- [34] J. A. Pople and R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **22**, 57 (1954).
- [35] C. Møller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46** 611 (1934).
- [36] R. Krishnan and J. A. Pople, *Int. J. Quant. Chem.* **14**, 91 (1978).
- [37] J. Cizek, *J. Chem. Phys.* **45**, 4256 (1966).
- [38] R. J. Barlett, *J. Chem. Phys.* **93**, 1697 (1989).
- [39] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, and M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479 (1989).
- [40] T. Helgaker, W. Klopper, A. Halkier, K. L. Bak, P. Jrgensen, and J. Olsen, *Quantum Mechanical Prediction of Thermodynamic Data*, J. Cioslowski Ed. Kluwer: Dordrecht, 1 (2001).
- [41] D. E. Wood and T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **100** 2975 (1994).

- [42] T. H. Dunning Jr., (*to be published*).
- [43] *Gaussian 03, Revision D.02*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [44] D. J. Feller, *J. Comp. Chem.*, **17**(13), 1571-1586 (1996).
- [45] K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, and T. L. Windus, *J. Chem. Inf. Model.*, **47**(3), 1045-1052 (2007), doi:10.1021/ci600510j.
- [46] B. M. Lengsfeld, A. D. McLean, M. Yoshimine, y B. Liu, *J. Chem. Phys.*, **79**, 1891 (1983).
- [47] R. J. Harrison y N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, **123**, 321 (1986).
- [48] V. E. Bondybey, *Chem. Phys. Lett.*, **109**, 436 (1984).
- [49] T. J. Lee, A. P. Rendell, y P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **92**, 489 (1990).
- [50] P. V. Sudhakar y K. Lammertsmaa, *J. Chem. Phys.*, **99**, 7929 (1993).
- [51] W. Klopper, y J. Almlöf, *J. Chem. Phys.*, **99**, 5167 (1993).
- [52] W. J. Balfour y A. E. Douglas, *Can. J. Phys.*, **48**, 901 (1970).
- [53] C. R. Vidal y H. Scheingraber, *J. Mol. Spectrosc.*, **65**, 46 (1977).
- [54] J. W. Mirick, Ch-H. Chien, y E. Blaisten-Barojas, *Phys.Rev. A*, **63**, 023202 (2001).
- [55] C. R. Vidal, *J. Chem. Phys.*, **72**, 1864 (1980).
- [56] W. J. Balfour y R. F. Whitlock, *Can. J. Phys.*, **53**, 472 (1975).
- [57] G. Pacchioni y J. Koutecky, *Chem. Phys.*, **71**, 181 (1982).
- [58] G. Pacchioni y J. Koutecky, *J. Chem. Phys.*, **77**, 5850 (1982).
- [59] H. Stoll, J. Flad, E. Golka, y Th. Kruger, *Surf. Sci.*, **106**, 251 (1981).

## Bibliografía

- [60] R. O. Jones, *J. Chem. Phys.*, **71**, 1300 (1979).
- [61] C. C. Díaz-Torrejón, F. Espinosa-Magaña y Ilya G. Kaplan, *Int. J. Quant. Chem.* **111**, 103 (2011).
- [62] C. F. Bunge, J.A. Barrientos, A. Vivier-Bunge, A. *At Data Nucl Data Tables*, **53**, 113 (1993).
- [63] I. B. Bersuker. *The Jahn-Teller Effect*; Cambridge University Press: Cambridge (2006).
- [64] P. O. Löwdin, *Adv. Chem. Phys.*, **2**, 207 (1959).
- [64] W. Kolos, F. Nieves, O. Novaro, *Chem. Phys. Lett.*, **41**, 431 (1976).
- [65] J. P. Daudey, O. Novaro, W. Kolos, M. Berrondo, *J. Chem. Phys.*, **71**, 4297 (1979).
- [66] MOLPRO 2008.1, A Package of *Ab Initio* Program. H.J. Werner, P.J.R. Knowles, R. Lindh, F.R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. 434 Korona, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, T.B. Adler, R.D. Amos, A. Bernhardsson, A. 435 Berning, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A.J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, G. 436 Hetzer, T. Hrenar, G. Knizia, C. Köppl, Y. Liu, A.W. Lloyd, R.A. Mata, A.J. May, S.J. 437 McNicholas, W. Meyer, M.E. Mura, A. Nicklaß, P. Palmieri, K. Pflüger, R. Pitzer, 438 M. Reiher, U. Schumann, H. Stoll, A.J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. 439 Wang, A. Wolf.
- [67] Basis Set EMSL web site <<http://bse.pnl.gov/bse/portal>>.
- [68] F. W. Biegler-König, R. F. W. Bader, T. H. Tang, *J. Comput. Chem.*, **3**, 317 (1982).
- [69] K. B. Wiberg, C. M. Hadad, T. J. LePage, C. M. Breneman, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, **96**, 671 (1992).
- [70] C.C. Díaz-Torrejón, Ilya G. Kaplan, *Chem. Phys.* **381**, 67 (2011).
- [71] C.C. Díaz-Torrejón, F. Espinosa-Magaña y Ilya G. Kaplan, *J. Mol. Structure: THEOCHEM*, **955**, 39 (2010).

# A. Ápendice

## A.1. Conjunto de funciones bases empleado

### A.1.1. aug-cc-pVQZ para Berilio

\*\*\*

BE 0

S 9 1.00

14630.00000000 0.00009200

2191.00000000 0.00071300

498.20000000 0.00373500

140.90000000 0.01546800

45.86000000 0.05287400

16.47000000 0.14569400

6.31900000 0.30268100

2.53500000 0.40493600

1.03500000 0.22238700

S 9 1.00

14630.00000000 -0.00001700

2191.00000000 -0.00013000

498.20000000 -0.00067900

140.90000000 -0.00285700

45.86000000 -0.00981300

16.47000000 -0.02860900

6.31900000 -0.06376000

2.53500000 -0.11723100

1.03500000 -0.12120200

S 1 1.00

0.25280000 1.00000000

S 1 1.00

0.10520000 1.00000000

S 1 1.00

0.04261000 1.00000000

P 3 1.00

14.03000000 0.00409900

3.16800000 0.02562600



## A. *Ápendice*

0.90240000 0.10376800  
P 1 1.00  
0.30360000 1.00000000  
P 1 1.00  
0.11300000 1.00000000  
P 1 1.00  
0.04286000 1.00000000  
D 1 1.00  
1.07200000 1.00000000  
D 1 1.00  
0.44100000 1.00000000  
D 1 1.00  
0.18110000 1.00000000  
F 1 1.00  
0.48100000 1.00000000  
F 1 1.00  
0.25500000 1.00000000  
G 1 1.00  
0.41500000 1.00000000  
S 1 1.00  
0.01439000 1.00000000  
P 1 1.00  
0.00650000 1.00000000  
D 1 1.00  
0.05540000 1.00000000  
F 1 1.00  
0.09300000 1.00000000  
G 1 1.00  
0.18340000 1.00000000  
\*\*\*\*

### A.1.2. **aug-cc-pVQZ para Magnesio**

\*\*\*  
MG 0  
S 13 1.00  
327600.00000000 0.00003096  
49050.00000000 0.00024095  
11150.00000000 0.00126660  
3152.00000000 0.00533359  
1025.00000000 0.01907700  
368.80000000 0.05880580

A.1. Conjunto de funciones bases empleado

143.20000000 0.15145400  
58.96000000 0.30071600  
25.40000000 0.38114900  
11.15000000 0.21358400  
4.00400000 0.02312100  
1.70100000 -0.00230757  
0.70600000 0.00128900  
S 13 1.00  
327600.00000000 -0.00000783  
49050.00000000 -0.00006079  
11150.00000000 -0.00032120  
3152.00000000 -0.00134955  
1025.00000000 -0.00490570  
368.80000000 -0.01535610  
143.20000000 -0.04234090  
58.96000000 -0.09406030  
25.40000000 -0.16342500  
11.15000000 -0.12475400  
4.00400000 0.23562300  
1.70100000 0.57756300  
0.70600000 0.33523200  
S 13 1.00  
327600.00000000 0.00000151  
49050.00000000 0.00001171  
11150.00000000 0.00006190  
3152.00000000 0.00026009  
1025.00000000 0.00094622  
368.80000000 0.00296595  
143.20000000 0.00821245  
58.96000000 0.01839770  
25.40000000 0.03266570  
11.15000000 0.02573150  
4.00400000 -0.05353510  
1.70100000 -0.15689500  
0.70600000 -0.20665900  
S 1 1.00  
0.14100000 1.00000000  
S 1 1.00  
0.06808000 1.00000000  
S 1 1.00  
0.03063000 1.00000000  
P 9 1.00

A. *Ápendice*

539.6000000 0.00083397  
127.9000000 0.00689215  
41.0200000 0.03378740  
15.2500000 0.11440100  
6.1660000 0.25951400  
2.5610000 0.38509500  
1.0600000 0.33537300  
0.4176000 0.11064100  
0.2690000 -0.01213150  
P 9 1.00  
539.6000000 -0.00013208  
127.9000000 -0.00109538  
41.0200000 -0.00539495  
15.2500000 -0.01855720  
6.1660000 -0.04273750  
2.5610000 -0.06476840  
1.0600000 -0.06278180  
0.4176000 -0.02449120  
0.2690000 0.10476100  
P 1 1.00  
0.12230000 1.00000000  
P 1 1.00  
0.05476000 1.00000000  
P 1 1.00  
0.02388000 1.00000000  
D 1 1.00  
0.10600000 1.00000000  
D 1 1.00  
0.19440000 1.00000000  
D 1 1.00  
0.35700000 1.00000000  
F 1 1.00  
0.18100000 1.00000000  
F 1 1.00  
0.35900000 1.00000000  
G 1 1.00  
0.30700000 1.00000000  
S 1 1.00  
0.01239000 1.00000000  
P 1 1.00  
0.00706000 1.00000000  
D 1 1.00

A.1. Conjunto de funciones bases empleado

0.03820000 1.00000000  
F 1 1.00  
0.07000000 1.00000000  
G 1 1.00  
0.14800000 1.00000000  
\*\*\*\*

A.1.3. cc-pVQZ para Ca

\*\*\*  
CA 0  
S 19 1.00  
7503960.00000000 0.00000224  
1123486.00000000 0.00001744  
255663.50000000 0.00009177  
72416.06000000 0.00038768  
23626.04000000 0.00141185  
8529.98600000 0.00459359  
3327.34100000 0.01359733  
1380.35400000 0.03667360  
602.21490000 0.08872076  
273.88740000 0.18414893  
128.94510000 0.30074216  
62.42299000 0.32434815  
30.57437000 0.17195747  
13.85522000 0.02480933  
6.83620400 -0.00103408  
3.37815300 0.00101290  
1.49190700 -0.00046678  
0.72114000 0.00018662  
0.33415200 -0.00008808  
S 19 1.00  
7503960.00000000 -0.00000065  
1123486.00000000 -0.00000507  
255663.50000000 -0.00002663  
72416.06000000 -0.00011266  
23626.04000000 -0.00041030  
8529.98600000 -0.00134111  
3327.34100000 -0.00399404  
1380.35400000 -0.01098903  
602.21490000 -0.02756447  
273.88740000 -0.06216246

A. *Ápendice*

128.94510000 -0.11860476  
62.42299000 -0.17410494  
30.57437000 -0.11847714  
13.85522000 0.19457468  
6.83620400 0.54661131  
3.37815300 0.38126324  
1.49190700 0.05187853  
0.72114000 -0.00204996  
0.33415200 0.00168809  
S 19 1.00  
7503960.00000000 0.00000022  
1123486.00000000 0.00000175  
255663.50000000 0.00000918  
72416.06000000 0.00003888  
23626.04000000 0.00014138  
8529.98600000 0.00046324  
3327.34100000 0.00137731  
1380.35400000 0.00380786  
602.21490000 0.00955641  
273.88740000 0.02183132  
128.94510000 0.04214951  
62.42299000 0.06462845  
30.57437000 0.04535983  
13.85522000 -0.08249853  
6.83620400 -0.32315107  
3.37815300 -0.36063496  
1.49190700 0.20438954  
0.72114000 0.69610089  
0.33415200 0.36177498  
S 19 1.00  
7503960.00000000 -0.00000005  
1123486.00000000 -0.00000042  
255663.50000000 -0.00000219  
72416.06000000 -0.00000929  
23626.04000000 -0.00003374  
8529.98600000 -0.00011070  
3327.34100000 -0.00032862  
1380.35400000 -0.00091050  
602.21490000 -0.00228090  
273.88740000 -0.00523095  
128.94510000 -0.01008361  
62.42299000 -0.01561294

A.1. Conjunto de funciones bases empleado

30.57437000 -0.01088338  
13.85522000 0.01995768  
6.83620400 0.08348860  
3.37815300 0.09594951  
1.49190700 -0.06395772  
0.72114000 -0.24522487  
0.33415200 -0.28584670  
S 1 1.00  
0.08238200 1.00000000  
S 1 1.00  
0.04165500 1.00000000  
S 1 1.00  
0.01997300 1.00000000  
P 13 1.00  
9363.01000000 0.00004617  
2216.25500000 0.00041049  
719.75960000 0.00235567  
275.17280000 0.01025491  
116.39240000 0.03566035  
52.77770000 0.09964056  
25.13188000 0.21320626  
12.31416000 0.33153524  
6.16679700 0.32934263  
3.11427900 0.15466414  
1.51901300 0.02215526  
0.72543500 0.00055191  
0.34092600 0.00015177  
P 13 1.00  
9363.01000000 -0.00001505  
2216.25500000 -0.00013361  
719.75960000 -0.00077014  
275.17280000 -0.00336453  
116.39240000 -0.01186624  
52.77770000 -0.03389423  
25.13188000 -0.07514329  
12.31416000 -0.12144348  
6.16679700 -0.12922084  
3.11427900 0.01587703  
1.51901300 0.30853676  
0.72543500 0.47281521  
0.34092600 0.29410281  
P 13 1.00

A. *Ápendice*

9363.01000000 0.00000313  
2216.25500000 0.00002795  
719.75960000 0.00016003  
275.17280000 0.00070417  
116.39240000 0.00246922  
52.77770000 0.00711899  
25.13188000 0.01569017  
12.31416000 0.02578564  
6.16679700 0.02693656  
3.11427900 -0.00485586  
1.51901300 -0.07654212  
0.72543500 -0.11554459  
0.34092600 -0.12127062  
P 1 1.00  
0.14400000 1.00000000  
P 1 1.00  
0.05800000 1.00000000  
P 1 1.00  
0.02316000 1.00000000  
D 4 1.00  
26.27083000 0.00734600  
7.30782000 0.04090100  
2.45498000 0.13006500  
0.88714000 0.24415100  
D 1 1.00  
0.30925000 1.00000000  
D 1 1.00  
0.10316000 1.00000000  
D 1 1.00  
0.03374000 1.00000000  
F 1 1.00  
0.48830000 1.00000000  
F 1 1.00  
0.11650000 1.00000000  
G 1 1.00  
0.14660000 1.00000000  
\*\*\*\*

## B. Artículos publicados

Como resultados de los trabajos de investigación en este trabajo se publicaron tres artículos en revistas internacionales indexadas con factor de impacto  $>1$ .

1. Comparative Theoretical Study of the Electron Affinities of the Alkaline-Earth Clusters:  $\text{Be}_n$ ,  $\text{Mg}_n$  and  $\text{Ca}_n$  ( $n = 2, 3$ ). *International Journal of Quantum Chemistry*, **111**, 103 (2011). Publicado en línea 19 de noviembre del 2009. Factor de impacto de los últimos cinco años, 1.357.
2. Nature of stability of  $\text{Mg}_4$  and many-body forces. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **955**, 39 (2010). Factor de impacto de los últimos cinco años, 1.277.
3. Many-body forces and stability of the alkaline-earth tetramers. *Chemical Physics*, **381**, 67 (2011). Factor de impacto de los últimos cinco años, 1.976.



# Comparative Theoretical Study of the Electron Affinities of the Alkaline-Earth Clusters: $\text{Be}_n$ , $\text{Mg}_n$ , and $\text{Ca}_n$ ( $n = 2, 3$ )

C. C. DÍAZ-TORREJÓN,<sup>1,2</sup> F. ESPINOSA-MAGAÑA,<sup>2</sup> ILYA G. KAPLAN<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Centro Nacional de Supercomputo, IPICYT, A.C., Camino a la Presa San José 2055, 78216 San Luis Potosí, SLP, México

<sup>2</sup>Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Av. Miguel de Cervantes 120, 31109, Chihuahua, Chih., México

<sup>3</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. Apdo. Postal 70–360, 04510, México D.F., México

Received 12 May 2009; accepted 8 June 2009

Published online 19 November 2009 in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com).

DOI 10.1002/qua.22387

**ABSTRACT:** If in atoms only one type of the electron affinity (EA) can be defined, in molecules there are three types of EAs: the vertical electron affinity (VEA), adiabatic electron affinity (AEA), and vertical electron detachment energy (VEDE). These three types of EAs for beryllium, magnesium, and calcium dimers and trimers are calculated at the all-electron MP4(SDTQ) level employing the Dunning-type basis sets. All obtained EAs satisfy the following inequality  $\text{VEDE} > \text{AEA} > \text{VEA}$  and are quite large to be observed in experiment, especially in the trimer case:  $\text{VEDE}(\text{Be}_3^-) = 1.63$  eV,  $\text{VEDE}(\text{Mg}_3^-) = 0.72$  eV, and  $\text{VEDE}(\text{Ca}_3^-) = 0.95$  eV. The decomposition of VEDE into physical components (Koopmans, relaxation, and correlation) and the atomic orbital population analysis (at the NBO level) are used to elucidate the nature of the outer electron binding in studied anions.

© 2009 Wiley Periodicals, Inc. *Int J Quantum Chem* 111: 103–110, 2011

**Key words:** alkaline earths; electron affinities; clusters; dimers; trimers

## 1. Introduction

The study of binding of an excess electron to clusters of the alkaline-earth elements is important as an instructive example of the negative cluster formation in the case of atoms not possessing the valence electrons. The alkaline-earth atoms

Be, Mg, Ca, etc. in the ground state have a close outer subshell ( $ns$ )<sup>2</sup>. It is quite natural that their dimers are very weakly bound only by the electron correlation forces and at the self-consistent field (SCF) level they are not stable. Thus, they can be attributed to the van der Waals molecules, as the rare-gas dimers.

The situation is changed in the alkaline-earth many-atom clusters, even in trimers. This is evidently a manifestation of many-body effects. The crucial role of the three-body forces in the stabilization of the alkaline-earth trimers and tetramers was established at the Møller–Plesset perturbation

Correspondence to: I.G. Kaplan; e-mail: kaplan@iim.unam.mx  
Contract grant sponsor: DGAPA-UNAM.  
Contract grant number: IN 102909.  
Contract grant sponsor: CONACyT.  
Contract grant number: 46770-F.

theory level up to the fourth order [MP4(SDTQ)] by Kaplan et al. [1–3].

As a result of many-body interactions, the alkaline-earth elements form solids with a quite large cohesive energy. For instance, the cohesive energy of solid Be equals 3.32 eV/atom, which is larger than that in solids of open one-valence *ns* shell atoms: Li (1.63 eV/atom) or Na (1.10 eV/atom).

It is well known that the rare-gas atoms (He, Ne, Kr, etc.) in ground state repel an additional electron, their negative ions are not stable. The same behavior takes place in the case of the alkaline-earth atoms. The Be atom binds an additional electron only in the excited state  $1s^2 2s 2p^3 P$ . The experimental electron affinity, 0.291 eV [4] corresponds to the  $1s^2 2s 2p^2 \ ^4P$  state of the  $Be^-$  anion. The theoretical calculation [5] predicted a rather close value of 0.29 eV. One may expect  $Be_n$  clusters and other alkaline-earth clusters as well to form stable anions in their ground states. As was shown in calculations of  $Be_n$  and  $Mg_n$  anion clusters at different levels of theory [6–16], it is really the case, see also the experimental measurements of the photoelectron spectra of  $Mg_n^-$  by Bowen et al. [17].

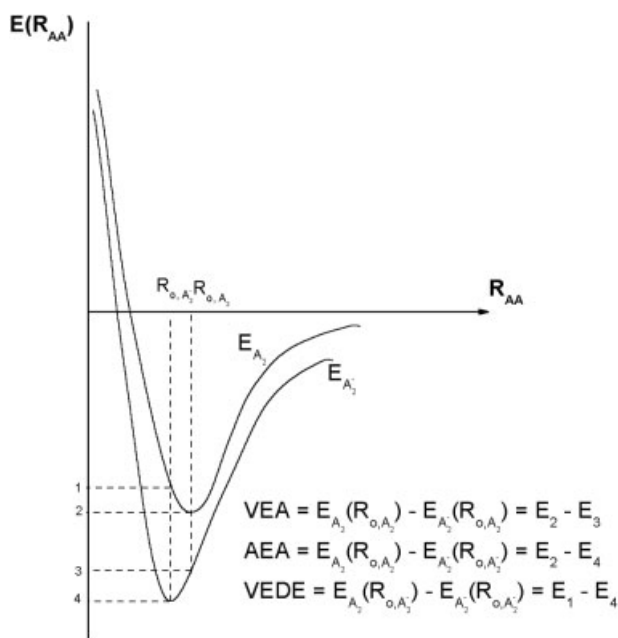
The binding energy of an attached electron (the electron affinity, EA) is equal to

$$\Delta E_e = EA = E_n(N) - E_a(N + 1) \quad (1)$$

where  $N$  denotes a neutral system and  $N + 1$  denotes an anion;  $n$  and  $a$  label the electronic states of neutral and charged systems, respectively. For molecules and clusters, depending at the internuclear distances, at which  $E(N)$  and  $E(N + 1)$  are calculated, three kinds of EA can be defined:

- *Vertical Electron Affinity* (VEA)—both energies in Eq. (1) are calculated at the equilibrium structure of the neutral system.
- *Adiabatic Electron Affinity* (AEA)—energies in Eq. (1) are calculated at the equilibrium structures of the neutral and charged systems, respectively.
- *Vertical Electron Detachment Energy* (VEDE)—energies in Eq. (1) are calculated at the equilibrium structure of the charged system.

In Figure 1, we represented the typical potential curves for a neutral and a stable anionic dimer. The potential curve for the stable anionic dimer is deeper than that of the neutral dimer and its equilibrium distance is usually reduced in comparison



**FIGURE 1.** Electron affinities for a typical disposal of the potential curves of neutral and anionic dimers. 1 –  $E_{A_2}(R_{0,A_2}^-)$ ; 2 –  $E_{A_2}(R_{0,A_2})$ ; 3 –  $E_{A_2}^-(R_{0,A_2})$ ; 4 –  $E_{A_2}^-(R_{0,A_2}^-)$ .

with the neutral dimer, that is,  $R_0(A_2^-) < R_0(A_2)$ . For this disposal of potential curves, as follows from Figure 1, the electronic affinities must satisfy the inequality:

$$VEDE > AEA > VEA \quad (2)$$

Theoretical studies of the electron affinities of beryllium and magnesium dimers and trimers at the MP4(SDTQ) and CCSD(T) levels were performed in Refs. [13, 14] (for beryllium the calculation were carried out up to the CCSDT level [13]). The electron affinities of the beryllium and magnesium tetramers were studied in Ref. [15] at the ROMP2 level. A reliable calculation of EAs demands the employment of large flexible basis set with diffuse functions of high angular momentum [18]. All EAs obtained in Refs. [13–15] satisfy Eq. (2) and are of the right magnitude to be observed with the standard photo-detachment technique.

In the present study, we calculated the EAs of  $Ca_n$  ( $n = 2, 3$ ) clusters at the all-electron MP4(SDTQ) level with the Dunning-type QZ basis set [19, 20], that is, we do not use the frozen core approximation as it was in Refs. [13, 14]. To the best of our knowledge, it is the first ab initio calculation of the calcium cluster anions. For performing the compari-

TABLE I

Dependence of the ground state dimer energy ( $E_o$ ) and adiabatic electron affinity (AEA) on the basis set (BS); energy calculated at the MP4(SDTQ) level.

Cluster	$R_o$ (Å)	BS	$E_o$ (a.u.)	AEA (eV)
Be <sub>2</sub>	2.54	6-311 + G(3d2f)	-29.229312953	0.512
Be <sub>2</sub>	2.54	cc-pVQZ	-29.232621398	0.420
Be <sub>2</sub>	2.54	aug-cc-pVQZ	-29.232746062	0.530
Be <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2.23	6-311 + G(3d2f)	-29.248134950	
Be <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2.23	cc-pVQZ	-29.248060781	
Be <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2.23	aug-cc-pVQZ	-29.252237442	
Mg <sub>2</sub>	3.91	6-311 + G(3d2f)	-399.27868620	0.189
Mg <sub>2</sub>	3.91	cc-pVQZ	-399.29448481	0.135
Mg <sub>2</sub>	3.91	aug-cc-pVQZ	-399.29455465	0.207
Mg <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3.22	6-311 + G(3d2f)	-399.28562728	
Mg <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3.22	cc-pVQZ	-399.29942863	
Mg <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3.22	aug-cc-pVQZ	-399.30216567	
Ca <sub>2</sub>	4.40	6-311 + G(3d2f)	-1354.0814079	-0.407
Ca <sub>2</sub>	4.40	cc-pVQZ	-1353.5757018	0.330
Ca <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3.85	6-311 + G(3d2f)	-1354.0664496	
Ca <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3.85	cc-pVQZ	-1353.5878280	

son with the corresponding beryllium and magnesium clusters, the latter were recalculated at the same level of accuracy. The decomposition of VEDE into three components (Koopmans, relaxation, and correlation) with clear physical sense and the atomic orbital population analysis at the NBO level are used to elucidate the nature of outer electron binding in all studied anions.

## 2. Methodology

All presented results were performed using the *Gaussian 03 Revision D.02* suite of programs [21]. The potential energy surfaces (PES) were obtained by means of Møller–Plesset perturbation theory at MP4(SDTQ) level with all electrons involved (without the frozen-core approximation). The electron density distribution analysis was studied by the Natural Bond Orbital (NBO) analysis [22, 23] at the MP4(SDTQ) level. The ground state geometries were found varying only the interatomic distances and maintaining the symmetry in the case of trimers. For the anionic cluster, the spin contamination was monitored at the UHF and MP4 levels. To eliminate the spin contamination, the PMP4,  $s + 1$ , spin projection procedure [24] embedded in *Gaussian* suite, was employed.

As we noted in “Introduction” section, to describe the reliable charge distribution of an attached

electron in the anionic clusters, the employed basis set (BS) in addition to standard valence basis functions must contain diffuse functions with high angular momentum. In Table I, the basis set dependence of the total energy and AEAs for neutral and anionic dimers is presented. We checked three BS: (a) 6-311+G(3d2f) [25], (b) cc-pVQZ [19, 20], and (c) aug-cc-pVQZ [19, 20]. BS labeled by (b) and (c) were taken directly from EMSL Basis Set Exchange web site [26–28] and (a) from *Gaussian 03* suite. As follows from Table I, for beryllium and magnesium dimers the best results are given by aug-cc-pVQZ basis set, but for Ca it is not elaborated. Thus, we performed all calculations exploiting aug-cc-pVQZ basis set for Be and Mg clusters and cc-pVQZ for the Ca clusters. Let us mention that the Ca<sub>2</sub> anion is unstable (AEA >0) when the 6-311+G(3d2f) basis set is employed.

In Table II, the equilibrium distances and binding energies at ground state geometry are presented in the *frozen core* approximation and *all electrons* approach at the MP4(SDTQ) level. The inclusion of all electrons in the perturbation procedure leads to a more complete account of the electron correlation. This provides, as follows from the presented data, a more deep energy for the ground state. Especially large increase is in the Ca<sub>2</sub> case. It can be expected because of a large number of inner electrons in Ca<sub>2</sub>. The all-electron MP4(SDTQ) calculations yield the equilibrium distances  $R_o$  very close to the experi-

TABLE II

Comparison of the equilibrium distance, ground state energy, and adiabatic electron affinity (AEA) of the alkaline-earth dimers calculated at the frozen core and the all-electron MP4(SDTQ) level.

Cluster	$R_o$ (Å)			$E_o$ (a.u.)			AEA (eV)	
	Exper.	Frozen	All	Frozen	All	$\Delta E_o$ (eV)	Frozen	All
Be <sub>2</sub>	2.45 <sup>a</sup>	2.54	2.46	-29.232746	-29.276523	-1.191	0.528	0.563
Mg <sub>2</sub>	3.89 <sup>b</sup>	3.91	3.75	-399.294555	-399.360439	-1.793	0.207	0.201
Ca <sub>2</sub>	4.227 <sup>c</sup>	4.40	4.24	-1353.575716	-1354.064364	-13.296	0.330	0.314

<sup>a</sup> Ref. [29].

<sup>b</sup> Refs. [29, 30].

<sup>c</sup> Ref. [31].

mental values for the Be<sub>2</sub> and Ca<sub>2</sub> dimers, although for Mg<sub>2</sub> the result is opposite. It is interesting to note that for Be<sub>2</sub> the all-electron AEA is larger than the frozen core one, but for the other two dimers the more account of the electron correlation decreases AEAs. The latter means that the additional electron correlation contribution in the neutral Mg and Ca dimers is larger than in their anions.

### 3. Results and Discussion

In Table III, we represent the equilibrium distances, ground state energies, and obtained values of three types of the electron affinities for the alkaline-earth dimers and trimers. All calculations were performed at the MP4(SDTQ) all-electron level using *aug-cc-pVQZ* BS for beryllium and magnesium clusters and *cc-pVQZ* BS for calcium clusters. The

equilibrium distance for neutral dimers rises from  $R_o = 2.46$  Å for Be<sub>2</sub> to  $R_o = 4.24$  Å for Ca<sub>2</sub>. The increase of the equilibrium distance in the row Be<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>, and Ca<sub>2</sub> is well correlated with the increase of the average radius of atomic valence shell, which is equal 2.65 Å for Be, 3.25 Å for Mg, and 4.22 Å for Ca, see Ref. [32]. The equilibrium distances for trimers are also increased in the row Be<sub>3</sub>, Mg<sub>3</sub>, and Ca<sub>3</sub>. But the addition of one more atom leads to the decrement in the equilibrium interatomic distance in comparison with dimers. The explanation of this decrement is based on the interplay of the two- and three-body interactions in the cluster formation [1].

However, EAs do not have such monotonic behavior. They decrease for Mg<sub>*n*</sub> in comparison with Be<sub>*n*</sub>, but then increase for Ca<sub>*n*</sub>, although they are still less than in the Be<sub>*n*</sub> case. EAs for trimers are larger than for dimers and all EAs satisfy the condition (2),

TABLE III

Total ground state energies ( $E_o$ , a.u.) and the electron affinities (in eV) of alkaline-earths clusters calculated at the MP4(SDTQ) all-electron level.

	$R_o$ (Å)	$E_o$	VEA	AEA	VEDE
Be <sub>2</sub>	2.46	-29.276523	0.473	0.563	0.627
Be <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2.20	-29.297223			
Be <sub>3</sub>	2.19	-43.958333	1.522	1.576	1.629
Be <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.09	-44.016253			
Mg <sub>2</sub>	3.75	-399.360439	0.095	0.201	0.271
Mg <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3.19	-399.367840			
Mg <sub>3</sub>	3.29	-599.052466	0.693	0.718	0.722
Mg <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.18	-599.078698			
Ca <sub>2</sub>	4.24	-1354.064364	0.313	0.314	0.390
Ca <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3.73	-1354.075917			
Ca <sub>3</sub>	3.87	-2031.118088	0.885	0.919	0.951
Ca <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.71	-2031.151858			

VEDE is the largest among the three calculated affinities.

All values of EAs are quite large for being observed in experiment, especially for trimers: VEDE ( $\text{Be}_3^-$ ) = 1.629 eV, VEDE ( $\text{Mg}_3^-$ ) = 0.722 eV, and VEDE ( $\text{Ca}_3^-$ ) = 0.951 eV. As was demonstrating in Ref. [13], where AEs for beryllium clusters were calculated at three levels of theory: MP4(SDTQ), CCSD(T), and CCSDT, the MP4(SDTQ) calculations slightly overestimate the EA's, whereas the CCSD(T) approximation underestimates the values of EA's. Thus, we may expect that the reliable values of EAs should be less than that represented in Table III.

For study of the nature of the excess electron binding in anions, it is useful to decompose its binding energy (EA) into three components

$$\Delta E_e = \text{EA} = \Delta E_e^{\text{KT}} + \Delta E_{\text{relax}}^{\text{SCF}} + \Delta E_e^{\text{corr}}. \quad (3)$$

The Koopmans approach corresponds to the SCF method, in which both energies in Eq. (1) are calculated with the same SCF orbitals. According to the Koopmans theorem (KT)[33], the difference between the HF energies is equal to the negative of the relevant orbital energy. For the VEDE the Koopmans contribution is determined at the anion equilibrium geometry as

$$\begin{aligned} \Delta E_e^{\text{KT}}(\text{VEDE}) \\ = E_0^{\text{SCF}}(N) - E_0^{\text{SCF}}(N+1)_{\text{non-relax}} = -\varepsilon_c(A_n) \end{aligned} \quad (4)$$

where  $\varepsilon_c(A_n)$  is the energy of the vacant orbital in the neutral system at its ground state occupied by the attached electron in an anion. The KT approximation does not take the relaxation effects into account and includes only the electrostatic and exchange interactions at the first order of the perturbation theory (it corresponds to the Heitler-London approximation). The remainder of the binding energy at the SCF level, we denote as the relaxation energy

$$\Delta E_{\text{relax}}^{\text{SCF}} = \Delta E_e^{\text{SCF}} - \Delta E_e^{\text{KT}}, \quad (5)$$

which stems from the relaxation of the orbitals of the neutral system in the field of the attached electron.  $\Delta E_{\text{relax}}^{\text{SCF}}$  consists mostly of the induction (polarization) energy, but contains also the exchange energy that cannot be separated from the induction energy.

**TABLE IV**  
Decomposition of VEDE (in eV) in the ground states of Be, Mg, and Ca anions at the MP4(SDTQ) all-electron level.

	$\Delta E_e^{\text{KT}}$	$\Delta E_{\text{relax}}^{\text{SCF}}$	$\Delta E_e^{\text{corr}}$	VEDE
$\text{Be}_2^-$	-0.054	0.228	0.453	0.627
$\text{Be}_3^-$	0.148	0.581	0.900	1.629
$\text{Mg}_2^-$	-0.210	0.315	0.166	0.271
$\text{Mg}_3^-$	-0.014	0.288	0.448	0.722
$\text{Ca}_2^-$	-0.141	0.438	0.101	0.390
$\text{Ca}_3^-$	0.052	0.526	0.373	0.951

The electron correlation contribution is defined following the general definition of Löwdin [34]

$$\Delta E_e^{\text{corr}} = \Delta E_e - \Delta E_e^{\text{SCF}} \quad (6)$$

and depends on the correlation method used. In our calculation the MP4(SDTQ) method is employed, so

$$\Delta E_e^{\text{corr}}(\text{MP4(SDTQ)}) = \Delta E_e^{\text{MP4(SDTQ)}} - \Delta E_e^{\text{SCF}}. \quad (7)$$

At large distances where the exchange effects are negligible, the correlation contribution to the binding energy reduces to the dispersion energy, as was demonstrating in the calculation of the alkaline-earth dimers in Ref. [2]. The relaxation energy at large distances reduces to the classical induction energy.

In Table IV, the decomposition (3) of VEDE at the MP4(SDTQ) level for the alkaline-earth anions is represented using Eqs. (4)–(7). Let us discuss the conclusions according the binding of the excess electron, separately for dimers and trimers.

### 3.1. DIMERS

For all anionic dimers, the Koopmans contribution, which includes the electrostatic and exchange interactions, is negative; so it plays a destabilizing role. On the other hand, the relaxation energy, which includes induction and exchange energies, is large enough to stabilize these anions at the SCF level. The anionic dimers are stabilized by the relaxation and correlation energies. The main contribution for  $\text{Be}_2^-$  and  $\text{Mg}_2^-$  comes from the correlation energy, while in the  $\text{Ca}_2^-$  case the relaxation energy contributes more.

**TABLE V**

**Atomic orbital population  $n_i(A)$  in neutral and anionic alkaline earths, obtained by the natural bond orbitals (NBO) analysis at the MP4(SDTQ) all-electron level, and the atomic orbital distribution of the excess electron  $\Delta e_i$ , Eq. (8).**

	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s
Be <sub>2</sub>	1.95	0.04	—	—	—	0.01	—	—	—	—
Be <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.90	0.57	—	0.01	0.02	—	—	—	—	—
$\Delta e_i(\text{Be})$	-0.05	0.53	—	0.01	0.02	-0.01	—	—	—	—
Be <sub>3</sub>	1.72	0.26	—	0.01	—	—	—	—	—	—
Be <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.74	0.55	—	0.01	0.02	—	—	—	0.01	—
$\Delta e_i(\text{Be})$	0.02	0.29	—	0.00	0.02	—	—	—	0.01	—
Mg <sub>2</sub>	—	—	1.99	—	—	—	0.01	—	—	—
Mg <sub>2</sub> <sup>-</sup>	—	—	1.97	0.51	0.01	—	—	—	—	—
$\Delta e_i(\text{Mg})$	—	—	-0.02	0.51	0.01	—	-0.01	—	—	—
Mg <sub>3</sub>	—	—	1.95	0.04	—	—	—	—	—	—
Mg <sub>3</sub> <sup>-</sup>	—	—	1.92	0.37	0.03	—	—	—	0.01	—
$\Delta e_i(\text{Mg})$	—	—	-0.03	0.33	0.03	—	—	—	0.01	—
Ca <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	1.98	0.01	—	—	—
Ca <sub>2</sub> <sup>-</sup>	—	—	—	—	0.11	1.90	0.49	—	—	—
$\Delta e_i(\text{Ca})$	—	—	—	—	0.11	-0.08	0.48	—	—	—
Ca <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	1.90	0.08	0.01	—	0.01
Ca <sub>3</sub> <sup>-</sup>	—	—	—	—	0.10	1.90	0.32	—	—	—
$\Delta e_i(\text{Ca})$	—	—	—	—	0.10	0.00	0.24	-0.01	—	-0.01

### 3.2. TRIMERS

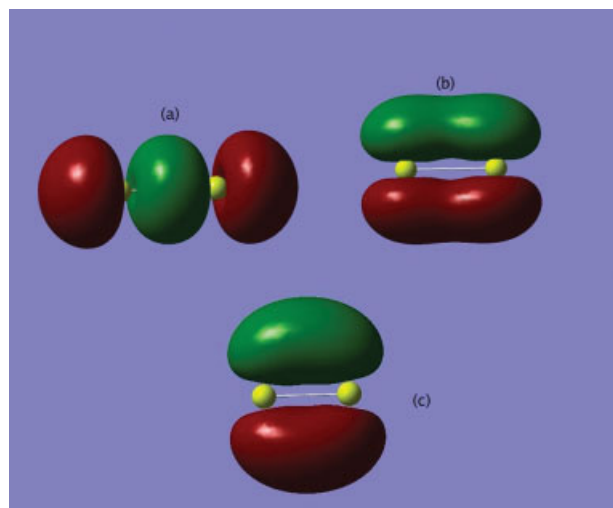
All anionic trimers are stable at the SCF level. The main contribution to the Be<sub>3</sub><sup>-</sup> and Mg<sub>3</sub><sup>-</sup> stability yields the correlation energy, while, as for the calcium dimer, for Ca<sub>3</sub><sup>-</sup> the contribution of the relaxation energy is larger. At large distances the relaxation and dispersion terms reduce to the induction and dispersion energies, respectively, between the excess electron and the neutral trimers, but at distances in anions they cannot be separated from the exchange and overlap effects [35].

It is important to mention that three-atomic clusters, especially anions, can undergo the Jahn–Teller distortion [36] and not be stable at the considered equilateral triangular geometry (the point symmetry group D<sub>3h</sub>). As follows from our calculations for all studied anion trimers the ground state belongs to the one-dimensional representation, A<sub>2</sub><sup>''</sup>. The outmost electron occupied orbital with the symmetry A<sub>2</sub><sup>''</sup> (see Figs. 3, 5). Thus, the anionic trimers can be studied at the adiabatic approximation without taking into account the Jahn–Teller effect. On the other hand, we may not exclude the pseudo Jahn–Teller effect, the second-order Jahn–Teller distortions, which can lead to transformation of the equilateral triangle into the isosceles triangle. But this is a

subject for a separate vibronic calculation and is beyond the scope of our study.

It is instructive to study the atomic orbital population in anions and compare it with the atomic orbital population in neutral clusters. We studied it by the Natural Bond Orbital (NBO) analysis that is more precise than the Mulliken population analysis. In Table V, we represented the atomic orbital population for neutral and anionic alkaline-earth dimers and trimers. It is useful to mention that the atomic orbital population in the neutral alkaline-earth dimers and trimers is discussed in details in Refs. [2, 3]. As follows from these studies, while in the isolated atoms at the SCF approximation only the *ns* subshell is populated (it is closed, (*ns*)<sup>2</sup>), the correlation effects and interatomic interactions induce the population of *np* shell. This gives rise to the *sp*-hybridization in the alkaline-earth clusters. In our study, we are interested in the nature of the anion stabilization. Therefore, it is important to study the distribution of the excess electron among the atomic states. It is described as the difference between the anionic and neutral atomic orbital populations

$$\Delta e_i(A) = n_i(A_n^-) - n_i(A_n) \quad (8)$$



**FIGURE 2.** Molecular orbital diagrams in the magnesium dimer: (a)  $Mg_2$  LUMO, (b)  $Mg_2$  LUMO + 1, (c)  $Mg_2^-$  HOMO, symmetry  $\sigma_u$ . [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

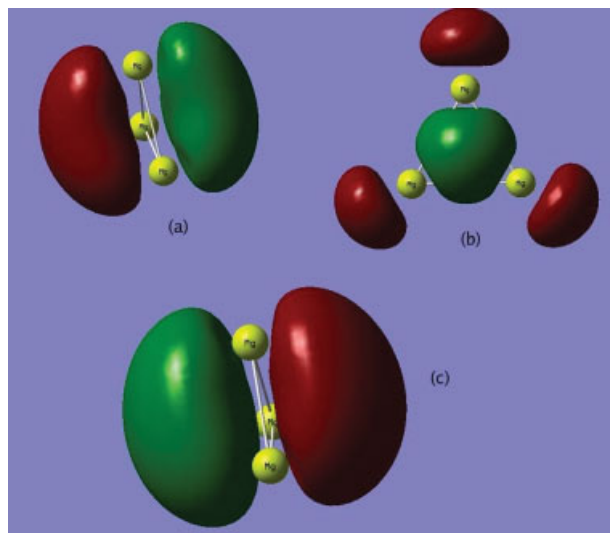
This difference is presented in Table V for all studied clusters.

The excess electron is equally distributed among atoms. Multiplying the values of  $\Delta_l(A)$  in Table V by 2 for dimers and 3 for trimers, we obtain the orbital population of the outer electron in anions  $A_n^-$  (the negative population of some orbitals means that the population of these orbitals in anion is less than it is in the neutral cluster):

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta e_l(Be_2^-): 2s^{-0.12}2p^{1.06}3p^{0.02}3d^{0.04}4s^{-0.02} \\ \Delta e_l(Be_3^-): 2s^{0.06}2p^{0.87}3d^{0.06}4f^{0.03} \\ \Delta e_l(Mg_2^-): 3s^{-0.04}3p^{1.02}3d^{0.02}4p^{-0.02} \\ \Delta e_l(Mg_3^-): 3s^{-0.09}3p^{0.99}3d^{0.09}4f^{0.03} \\ \Delta e_l(Ca_2^-): 3d^{0.22}4s^{-0.16}4p^{0.96} \\ \Delta e_l(Ca_3^-): 3d^{0.30}4p^{0.72}4d^{-0.03}5s^{-0.03} \end{array} \right. \quad (9)$$

Thus, in the beryllium and magnesium anions the attached electron mostly occupies the p-type orbitals. In calcium anions it is distributed among 4p-orbitals and 3d-orbitals. In  $Ca_3^-$ , the population of 3d-orbital is quite large, 0.3  $e$ .

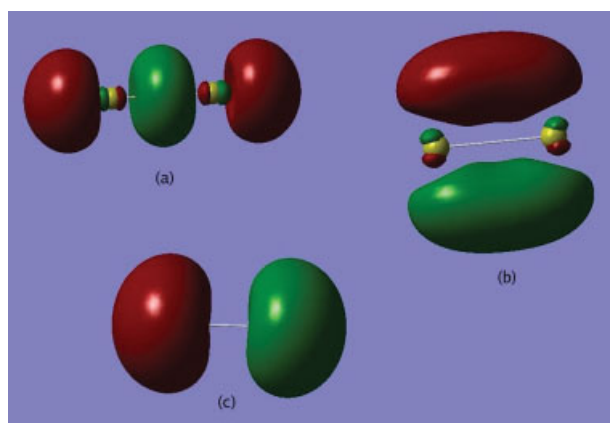
The alkaline-earth anions are evidently may be considered as valence-bound and the excess electron must occupy one of the valence vacant orbitals in the neutral cluster. In Figs. 2–5, we represented plots of two lowest unoccupied molecular orbitals (LUMO and LUMO + 1) in neutral clusters and highest occupied molecular orbitals in correspond-



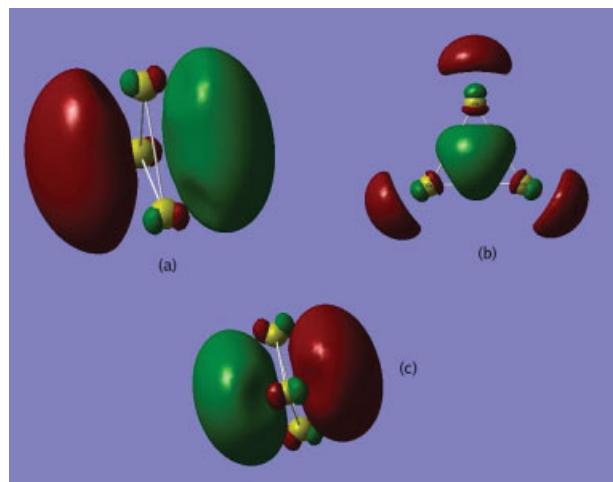
**FIGURE 3.** Molecular orbitals in the magnesium trimer: (a)  $Mg_3$  LUMO, (b)  $Mg_3$  LUMO + 1, (c)  $Mg_3^-$  HOMO, symmetry  $A_2''$ . [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

ing anions. From the symmetry of the orbitals it follows that for magnesium and calcium dimers the outer electron in anions occupies LUMO + 1 orbital, while in trimers it occupies LUMO.

As follows from the orbital population analysis and presented molecular orbital diagrams (Figs. 2–5), the studied anions must be attributed to the valence-bound anions.



**FIGURE 4.** Molecular orbitals in the calcium dimer: (a)  $Ca_2$  LUMO, (b)  $Ca_2$  LUMO + 1, (c)  $Ca_2^-$  HOMO, symmetry  $\pi_u$ . [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]



**FIGURE 5.** Molecular orbitals in the calcium trimer: (a)  $\text{Ca}_3$  LUMO, (b)  $\text{Ca}_3$  LUMO + 1, (c)  $\text{Ca}_3^-$  HOMO, symmetry  $A_2$ . [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com).]

#### ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful to Victor Polinger and a referee of our article for useful comments. The authors would like to acknowledge the National Supercomputer Center (CNS) of IPICYT, A.C. for supercomputer facilities.

#### References

- Kaplan, I. G.; Hernández-Cobos, J.; Ortega-Blake, I.; Novaro, O. *Phys Rev A* 1996, 53, 2493.
- Kaplan, I. G.; Roszak, S.; Leszczynski, J. *J Chem Phys* 2000, 113, 6245.
- Kaplan, I. G.; Roszak, S.; Leszczynski, J. *Adv Quantum Chem* 2001, 40, 257.
- Kristensen, P.; Petrunin, V. V.; Andersen, H. H.; Andersen, T. *Phys Rev A* 1995, 52, R2508.
- Hsu, J. J.; Chung, K. T. *Phys Rev A* 1995, 52, R898.
- Jordan, K. D.; Simons, J. *J Chem Phys* 1977, 67, 4027.
- Jordan, K. D.; Simons, J. *J Chem Phys* 1980, 72, 2889.
- Jordan, K. D.; Simons, J. *J Chem Phys* 1982, 77, 5250.
- Bauschlicher, C. W., Jr.; Patridge, H. *J Chem Phys* 1984, 80, 334.
- (a) Reuse, F.; Khanna, S. N.; de Coulon, V.; Buttet, J. *Phys Rev B* 1989, 39, 12911; (b) Reuse, F.; Khanna, S. N.; de Coulon, V.; Buttet, J. *Phys Rev B* 1990, 41, 11743.
- Acioli, P. H.; Jellinek, J. *Phys Rev Lett* 2002, 89, 213402.
- Jellinek, J.; Acioli, P. H. *J Phys Chem A* 2002, 106, 10919.
- Kaplan, I. G.; Dolgounitcheva, O.; Watts, J. D.; Ortiz, J. V. *J Chem Phys* 2002, 117, 3687.
- Kaplan, I. G.; Díaz, C. C. *Int J Quantum Chem* 2005, 104, 468.
- Díaz, C. C.; Kaplan, I. G.; Roszak, S. *J Mol Model* 2005, 11, 330.
- Zhang, J. M.; Duan, Y. N.; Xu, K. W.; Ji, V.; Man, Z. Y. *Physica B* 2008, 403, 3119.
- Thomas, O. C.; Zeng, W.; Xu, S.; Shiloh, M.; Bowen, K. H. *Phys Rev Lett* 2002, 89, 213403.
- Dunning, T. H., Jr.; Peterson, K. A.; van Mourik, T. In *Calculations of Electronic Affinities. A Roadmap in Dissociative Recombination of Molecular Ions with Electrons*; Guberman, S. L., Eds.; Kluwer Academic Press: New York, 2003; p 415.
- Woon, D. E.; Dunning, T. H., Jr. *J Chem Phys* 1993, 98, 1358.
- Woon, D. E.; Dunning, T. H., Jr. *J Chem Phys* 1995, 103, 4572.
- Gaussian 03, Revision D. 02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K. Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- Biegler-König, F. W.; Bader, R. F. W.; Tang, T. H. *J Comput Chem* 1982, 3, 317.
- Wiberg, K. B.; Hadad, C. M.; LePage, T. J.; Breneman, C. M.; Frisch, M. J. *J Phys Chem* 1992, 96, 671.
- Schlegel, H. B. *J Chem Phys* 1986, 84, 4530.
- Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. *J Chem Phys* 1984, 80, 3265.
- EMSL web site. Available at: <https://bse.pnl.gov/bse/portal>. Accessed on August 24, 2008.
- Feller, D. *J Comput Chem* 1996, 17, 1571.
- Schuchardt, K. L.; Didier, B. T.; Elsethagen, T.; Sun, L.; Gurumoorathi, V.; Chase, J.; Li, J.; Windus, T. L. *J Chem Inf Model* 2007, 47, 1045. Doi:10.1021/ci600510j.
- Bondybey, E. *Chem Phys Lett* 1984, 109, 436.
- Balfour, W. J.; Douglas, A. E. *Can J Phys* 1970, 48, 901.
- Vidal, C. R. *J Chem Phys* 1980, 72, 1864.
- Bunge, C. F.; Barrientos, J. A.; Vivier-Bunge, A. *At Data Nucl Data Tables* 1993, 53, 113.
- Koopmans, T. *Physica (Amsterdam)* 1934, 1, 104.
- Löwdin, P. O. *Adv Chem Phys* 1959, 2, 207.
- Kaplan, I. G. *Intermolecular Interactions: Physical Pictures Computational Methods, and Model Potentials*; Wiley: Chichester, 2006.
- Bersuker, I. B. *The Jahn-Teller Effect*; Cambridge University Press: Cambridge, 2006.



Copyright of International Journal of Quantum Chemistry is the property of John Wiley & Sons, Inc. and its content may not be copied or emailed to multiple sites or posted to a listserv without the copyright holder's express written permission. However, users may print, download, or email articles for individual use.



Contents lists available at ScienceDirect

## Journal of Molecular Structure: THEOCHEM

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/theochem](http://www.elsevier.com/locate/theochem)Nature of stability of Mg<sub>4</sub> and many-body forcesC.C. Díaz-Torrejón<sup>a,b</sup>, F. Espinosa-Magaña<sup>b</sup>, Ilya G. Kaplan<sup>c,\*</sup><sup>a</sup> Centro Nacional de Supercómputo, IPICYT, A.C., Camino a la Presa San José 2055, 78216 San Luis Potosí, SLP, Mexico<sup>b</sup> Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Av. Miguel de Cervantes 120, 31109 Chihuahua, Chih., Mexico<sup>c</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Apdo. Postal 70-360, 04510 México D.F., Mexico

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 12 March 2010

Received in revised form 25 May 2010

Accepted 25 May 2010

Available online 31 May 2010

## Keywords:

Alkaline-earth clusters

Magnesium tetramers

Chemical bonding

Many-body forces

Orbital population

CCSD(T)

## ABSTRACT

The precise *ab initio* calculations of the tetramer Mg<sub>4</sub> were performed at the all-electron CCSD(T)/aug-cc-pVQZ level. The dissociation energy in respect to all possible dissociation channels at different levels of accuracy, from SCF till CCSD(T), but with the same large basis set, was calculated. Except the SCF method, in all approximations Mg<sub>4</sub> was found stable. The many-body decomposition of the interaction energy was performed. From it follows that the three-body forces are not only a single factor of stabilization, but the dominant factor of the many-body expansion. The three-body interactions favor the promotion of the 3s-valence electrons to the 3p orbitals with the subsequent *sp*-hybridization.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Noble gas atoms have the closed-shell electronic structure and interact only by the weak van der Waals (dispersion) forces. Even in a bulk, the noble gas atoms have such small cohesive energy that they can form solids only at low temperature and He remains liquid at all temperatures. On the other hand, the alkaline-earth elements Be, Mg, Ca, etc., have closed upper electronic subshell, (ns)<sup>2</sup>, but form solids with a quite large cohesive energy. The cohesive energy in the solid Be equals 3.32 eV/atom, which is larger than that in solids of open one-valence ns-shell atoms: Li (1.63 eV/atoms) and Na (1.10 eV/atom).

The dimers of Be, Mg and Ca are very weakly bound by the dispersion forces (at the self-consistent field (SCF) level they are not stable), therefore they can be attributed to the van der Waals molecules. The nature of bonding is drastically changed in many-atom clusters. This can be considered as a manifestation of many-body effects [1]. The crucial role of the three-body forces in the stabilization of the Be<sub>n</sub> clusters was revealed at the SCF level a long ago [2,3]. Then it was established at the Møller–Plesset perturbation theory level up to the fourth order (MP4(SDTQ)) [4,5]. The detailed MP4(SDTQ) studies of the trimers Be<sub>3</sub>, Mg<sub>3</sub>, and Ca<sub>3</sub> in Refs. [6,7] demonstrated that it is the three-body interactions that stabilized these trimers.

The alkaline-earth atoms have closed electronic shells and do not possess multipole moments. Therefore the induction forces between them are equal to zero and its the exchange and dispersion forces of the third and higher orders that give contributions to the nonadditive energy [1]. It is important to study the many-body decomposition for tetramers and reveal the role of three- and four-body forces in their stability.

Among alkaline-earth clusters the magnesium clusters have a weakest binding. There are many publications devoted to calculations of Mg<sub>4</sub> [1,8–20]. In most of these studies, different computational approaches were applied to calculate the equilibrium geometry and binding energy; the nature of binding has been discussed only in few studies. From all calculations of the atomization energy it follows that Mg<sub>4</sub> is a stable tetramer. The only exception was the study by Jalbout [19]. From results based on the DFT calculations he came to conclusion that Mg<sub>4</sub> is unstable in respect to the dissociation into two dimers Mg<sub>2</sub> and claimed that Mg<sub>4</sub> is not likely to be formed under normal condition in nature [19]. We note that Mg<sub>2</sub> is bound by very weak van der Waals forces, while the tetramer is characterized by the covalent bonding, and these conclusions are tested in the calculation reported here.

In this paper, we calculated the binding energy of Mg<sub>4</sub> at the CCSD(T) level with the quite large aug-cc-pVQZ basis set [21] taking into account all electrons, including inner-shell electrons. All possible dissociation channels were studied at different levels of theory. We performed the many-body decomposition of the binding energy and analyzed each many-body contribution to the tetramer stability. For study the dependence of the binding energy

\* Corresponding author. Tel.: +52 55 5622 4652; fax: +52 55 5616 1251.  
E-mail address: [kaplan@im.unam.mx](mailto:kaplan@im.unam.mx) (I.G. Kaplan).

on the cluster size, we calculated at the same level of theory the magnesium dimer and trimer. The last data are also needed for obtaining the appropriate dissociation channels.

## 2. Computational method and basic formulas for the many-body decomposition

All presented results were performed using MOLPRO 2008.1 suite of program [22], with the basis set aug-cc-pVQZ, taken directly from EMSL Basis Set Exchange web site [21]. The potential energy surfaces (PES) were calculated by means of the Coupled Cluster method at the CCSD(T) level [23,24] with all electrons involved (without the frozen-core approximation). The electron density distribution was studied by the Natural Bond Orbital (NBO) analysis [25,26] at the MP4(SDQ) level, using the *Gaussian 03 Revision D.02* suite of programs [27].

In all variational methods only the total energies are calculated. The interaction energy is found as a difference of the total energy of the system  $E(N)$  and the energies of the isolated subsystems, in our case of isolated atoms,

$$E_{\text{int}}(N) = E(N) - NE_a, \quad (1)$$

it can be represented as a finite many-body decomposition

$$E_{\text{int}}(N) = E_2(N) + E_3(N) + \dots + E_N(N). \quad (2)$$

The many-body contributions are convenient to obtain using the recurrent procedure described in Ref. [1],

$$E_2(N) = \sum_{a<b} E(ab) - a_{2N}^1 E_1(N), \quad (3)$$

$$E_3(N) = \sum_{a<b<c} E(abc) - a_{3N}^1 E_1(N) - a_{3N}^2 E_2(N), \quad (4)$$

$$E_4(N) = \sum_{a<b<c<d} E(abcd) - a_{4N}^1 E_1(N) - a_{4N}^2 E_2(N) - a_{4N}^3 E_3(N), \quad (5)$$

⋮

where the coefficients in Eqs. (3)–(5) are given by expression:

$$a_{mN}^k = \frac{(N-k)!}{(N-m)!(m-k)!}. \quad (6)$$

## 3. Results and discussion

For comparison and for obtaining all dissociation channels we calculated not only  $\text{Mg}_4$ , but also the smaller clusters. In Table 1 the total and binding energies of  $\text{Mg}_n$  ( $n = 1-4$ ), calculated at the all-electron CCSD(T)/aug-cc-pVQZ level, are represented. The obtained value for the  $\text{Mg}_4$  binding energy,  $E_b = 32.6$  kcal/mol, is in an agreement with published *ab initio* values, e.g.  $E_b = 31$  kcal/mol obtained in Ref. [12] by the MRCI method and  $E_b = 31.5$  kcal/mol obtained in Ref. [15] by the MP-R12 method. If in the magnesium dimer the binding energy is relatively small, in the trimer and tetramer its value rapidly increases. What is important, the binding energy per atom also essentially increases in the row  $\text{Mg}_2$ ,  $\text{Mg}_3$  and  $\text{Mg}_4$ . In comparison with the dimer,  $E_b/N$  is 3.5 times larger in

**Table 1**

Total ( $E_0$ ) and binding ( $E_b = -E_{\text{int}}$ ) energies of magnesium clusters calculated at the all-electron CCSD(T)/aug-cc-pVQZ level; total energies in Hartrees, binding energies in kcal/mol.

	$R_0$ (Å)	$E_0$ (CCSD(T))	$E_b$	$[E_b/N]$
Mg	–	–199.6802915	–	–
$\text{Mg}_2$	3.79	–399.3632206	1.654	0.827
$\text{Mg}_3$	3.33	–599.0548734	8.777	2.926
$\text{Mg}_4$	2.86	–798.7731644	32.603	8.150

$\text{Mg}_3$  and 10 times larger in  $\text{Mg}_4$ . This increase stems from the many-body forces. We will discuss it below.

In Table 2, we calculated the dissociation energy in respect to the four possible dissociation channels at different levels of accuracy, from SCF till CCSD(T), all with the same large basis set, aug-cc-pVQZ. Except for the SCF method, in all approximations  $\text{Mg}_4$  was found stable, contrary to the conclusions made by Jalbout [19]. As it can be expected, the dissociation energy increases in the row of the dissociation channels corresponding to the consecutive decrease of the cluster size:  $\text{Mg}_3 + \text{Mg}$ ,  $2\text{Mg}_2$ ,  $\text{Mg}_2 + 2\text{Mg}$  and  $4\text{Mg}$ .

All studied magnesium clusters are not stable at the SCF level; they are stabilized by the electron correlation energy, which at large distances is equivalent to the dispersion energy, but at the equilibrium distance cannot be separated from the exchange forces. The binding energy of the dimer,  $\text{Mg}_2$ , is very small;  $\text{Mg}_2$  can be attributed to the molecules of the van der Waals type. Adding of the third atom leads to a large increase of the binding energy in trimers. This is evidently the effect of the three-body forces, which are absent in dimers. In the tetramer,  $\text{Mg}_4$ , the binding becomes much larger. It can be attributed to the four-body forces, but this conclusion is not correct. For study the many-body effects, we should obtain the many-body decomposition (2) for  $\text{Mg}_4$ .

The many-body contributions to the interaction energy were calculated at the all-electron CCSD(T)/aug-cc-pVQZ level using the recurrent formulae (3)–(5). The following decomposition was obtained:

$$E_{\text{int}}(\text{Mg}_4) = E_2(4) + E_3(4) + E_4(4) = 24.36 - 67.75 + 10.78 = -32.61 \text{ kcal/mol}. \quad (7)$$

From these data follows that the three-body forces are not only a single factor of stabilization, but the dominant factor of the many-body expansion. The four-body contribution, as two-body one, is repulsive. Nevertheless, the binding in  $\text{Mg}_4$  is stronger than in  $\text{Mg}_3$ , where the repulsive four-body forces are absent. This paradox is resolved very simple, if we take into account that in  $\text{Mg}_4$  we have four different attractive three-body contributions, while in  $\text{Mg}_3$  there is only one. In the expression for the three-body energy [1]

$$E_3(N) = \sum_{a<b<c} \varepsilon_{abc}, \quad (8)$$

$$\varepsilon_{abc} = E(abc) - E_1(abc) - E_2(abc). \quad (9)$$

The sum (8) contains four terms – number of different combinations of three objects from four objects:  $4!/3! = 4$ .

The three-body interactions favor the promotion of the 3s-valence electrons to the 3p orbitals and the sp-hybridization. Even in the earlier studies of  $\text{Mg}_4$  by Bauschlicher et al. [10,11], the stability of  $\text{Mg}_4$  was attributed to the promotion of atomic electrons from 3s to 3p orbital leading to the sp-hybridization. Authors made a conclusion that the ratio of p-populations in different tetramers is in an agreement to the ratio of their dissociation energies. But their Mulliken population analysis was performed at the SCF level, for which the isolated atoms are not populated at the excited orbitals. Whereas, at an electron correlation level, because of the p-population in the isolated atoms, we cannot expect that the amount of the p-population in clusters can be used as a quantita-

**Table 2**

Energy of the dissociation of  $\text{Mg}_4$  with respect to different dissociation channels, energies in kcal/mol.

Method	$D_e$			
	$\text{Mg}_3 + \text{Mg}$	$\text{Mg}_2 + \text{Mg}_2$	$\text{Mg}_2 + 2\text{Mg}$	4Mg
SCF	–11.322	–15.210	–17.245	–19.280
MP2	29.758	35.562	37.192	38.821
MP4(SDTQ)	27.348	33.727	35.748	37.768
CCSD(T)	23.826	29.296	30.949	32.603

**Table 3**

The NBO atomic orbital population at the all-electron MP4(SDQ) level.

	3s	3p	4s	3d	4p	4f
Mg	1.89	0.10	–	–	–	–
Mg <sub>2</sub>	1.88	0.11	–	0.01	–	–
Mg <sub>3</sub>	1.84	0.14	0.01	0.01	–	–
Mg <sub>4</sub>	1.74	0.21	–	0.02	0.01	0.01

tive measure of the bond strength, although qualitatively they can be connected.

In Table 3, we represent the valence NBO populations for magnesium clusters calculated at the all-electron MP4(SDQ)/aug-cc-pVQZ level. As follows from Table 3, the inclusion of the electron correlation effects in isolated atoms leads to an essential population of the vacant (in the SCF approximation) 3p orbitals. Interatomic interactions lead to a further increase of the population of excited atomic orbitals. An increment of 3p-population in the dimers is small and it does not produce the covalent bonding; Mg<sub>2</sub> is binding by the weak van der Waals forces. In the trimers and especially in tetramers the significant 3p-population leads to the sp-hybridization, and the nature of binding should be attributed to the covalent bonding.

#### 4. Conclusions

The precise *ab initio* calculations demonstrated that Mg<sub>4</sub> is stable in respect to all possible dissociation channels. The conclusions, based on the DFT calculations [19], about the thermodynamically instability of Mg<sub>4</sub> are wrong. The possible reasons for unreliability of DFT calculations in this case are unclear. The DFT methods have serious problems in the case of unclosed electronic shells when the total spin  $S \neq 0$ , see Refs. [28,29], but for the close-shell systems, as in the case of Mg<sub>4</sub>, they usually provide quite reasonable results.

The binding energy per atom,  $E_b/N$ , essentially increases with the cluster size. Namely:  $E_b/N$  is 3.5 times larger in Mg<sub>3</sub> and 10 times larger in Mg<sub>4</sub> than it is in Mg<sub>2</sub>. This is an evident manifestation of many-body forces. It was revealed that the tetramers are stabilized by the three-body forces, as it takes place in the case of the trimers. The three-body interactions favor the promotion of the 3s-valence electrons to the 3p orbitals with the subsequent sp-hybridization.

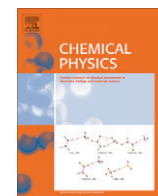
#### Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the National Supercomputer Center (CNS) of IPICYT, A.C. for supercomputer facilities. The

study was partly supported by the DGAPA – UNAM, Grant No. IN102909.

#### References

- [1] I.G. Kaplan, *Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials*, Wiley, 2006.
- [2] W. Kolos, F. Nieves, O. Novaro, *Chem. Phys. Lett.* 41 (1976) 431.
- [3] J.P. Daudey, O. Novaro, W. Kolos, M. Berrondo, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 4297.
- [4] I.G. Kaplan, J. Hernández-Cóbo, I. Ortega-Black, O. Novaro, *Phys. Rev. A* 53 (1996) 2493.
- [5] I.G. Kaplan, *Adv. Quant. Chem.* 31 (1999) 137.
- [6] I.G. Kaplan, S. Roszak, J. Leszczynski, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 6245.
- [7] I.G. Kaplan, S. Roszak, J. Leszczynski, *Adv. Quant. Chem.* 40 (2001) 257.
- [8] R.A. Chiles, C.E. Dykstra, K.D. Jordan, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 1044.
- [9] Gianfranco Pacchioni, Jaroslav Koutecky, *Chem. Phys.* 71 (1982) 181–198.
- [10] C.W. Bauschlicher Jr., P.S. Bagus, B.N. Cox, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 4032.
- [11] P.S. Bagus, C.J. Nelin, C.W. Bauschlicher Jr., *Surf. Sci.* 156 (1985) 615.
- [12] T.J. Lee, A.P. Rendell, P.R. Taylor, *J. Chem. Phys.* 93 (1990) 6636.
- [13] F. Reuse, S.N. Khanna, V. de Coulon, J. Butt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 11743.
- [14] V. Kumar, R. Car, *Z. Phys.* 19 (1991) 177.
- [15] W. Klopper, J. Almlöf, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 5167.
- [16] C.W. Bauschlicher Jr., H. Partridge, *Chem. Phys. Lett.* 300 (1999) 364.
- [17] R. Sekine, K. Tanaka, J. Onoe, K. Takeuchi, H. Nakamatsu, *Adv. Quant. Chem.* 37 (2000) 237.
- [18] P.H. Acioli, J. Jellinek, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 213402.
- [19] F. Jalbout, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 629 (2003) 7.
- [20] C.C. Díaz, I.G. Kaplan, S. Roszak, *J. Mol. Model.* 11 (2005) 330.
- [21] Basis set EMSL web site. <<http://www.bse.pnl.gov/bse/portal>>.
- [22] H.-J. Werner, P.J. Knowles, R. Lindh, F.R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, T.B. Adler, R.D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A.J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Knizia, C. Köppl, Y. Liu, A.W. Lloyd, R.A. Mata, A.J. May, S.J. McNicholas, W. Meyer, M.E. Mura, A. Nicklaß, P. Palmieri, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, U. Schumann, H. Stoll, A.J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang, A. Wolf, *MOLPRO 2008.1. A Package of ab initio Program*.
- [23] K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, M. Head-Gordon, *J. Chem. Lett.* 157 (1989) 479.
- [24] P.J. Knowles, C. Hampel, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 5219.
- [25] F.W. Biegler-König, R.F.W. Bader, T.H. Tang, *J. Comput. Chem.* 3 (1982) 317.
- [26] K.B. Wiberg, C.M. Hadad, T.J. LePage, C.M. Breneman, M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 671.
- [27] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, *Gaussian 03, Revision D.02*, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [28] I.G. Kaplan, *J. Mol. Struct.* 838 (2007) 39.
- [29] I.G. Kaplan, *Int. J. Quant. Chem.* 107 (2007) 2595.



## Many-body forces and stability of the alkaline-earth tetramers

C.C. Díaz-Torrejón<sup>a,b</sup>, Ilya G. Kaplan<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup>Centro Nacional de Supercómputo, IPICYT, A.C., Camino a la Presa San José 2055, 78216 San Luis Potosí, SLP, Mexico

<sup>b</sup>Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Av. Miguel de Cervantes 120, 31109 Chihuahua, Chih., Mexico

<sup>c</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Apdo. Postal 70-360, 04510 México D.F., Mexico

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 25 August 2010

In final form 19 January 2011

Available online 26 January 2011

#### Keywords:

Alkaline-earth tetramers

Many-body forces

Coupled cluster method

Nature of binding

### ABSTRACT

The comparative study of the interaction energy and its many-body decomposition for Be<sub>4</sub>, Mg<sub>4</sub>, and Ca<sub>4</sub> at the all-electron CCSD(T)/aug-cc-pVQZ level is performed. For study of dependence of the binding energy and the orbital population on the cluster size the corresponding dimers and trimers were also calculated at the same level of theory. In comparison with weakly bound dimers, the binding energy in trimers and, especially, in tetramers drastically increases; e.g.,  $E_b/N$  in Be<sub>3</sub> is 7 times larger and in Be<sub>4</sub> is 18.4 times larger than in Be<sub>2</sub>. This sharp increase is explained as a manifestation of many-body forces. As follows from the many-body decomposition, the tetramers, and trimers as well, are stabilized by the three-body forces, whereas the two- and four-body forces are repulsive. The attractive contribution to the three-body forces has a three-atom electron exchange origin. The latter benefits the promotion of *ns*-electrons to *np*-orbitals. The natural bond orbital (NBO) population analysis reveals a relatively large *np*-population in trimers and tetramers (in Be<sub>4</sub> it is equal to  $2p^{0.44}$ ). The population of the valence *np*-orbitals leads to the *sp*-hybridization providing the covalent bonding.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

As is well known, the noble-gas atoms interact only by the van der Waals (dispersion) forces. This results in a very weak binding. Even in a bulk, the noble-gas atoms have such small cohesive energy that they can form solids only at low temperature and He remains liquid at all temperatures. This is the consequence of the closed-shell electronic structure of the noble gas elements. On the other hand, the alkaline-earth elements Be, Mg, Ca, etc., have closed upper electronic subshell, (*ns*)<sup>2</sup>, but form solids with a quite large cohesive energy. The cohesive energy in the solid Be equals 3.32 eV/atom, which is larger than that in solids of open one-valence *ns*-shell atoms: Li (1.63 eV/atoms) and Na (1.10 eV/atom).

The alkaline-earth atoms have no valence electrons and it is important to study the nature of binding in small clusters of these elements. The dimers of Be, Mg and Ca are very weakly bound by the dispersion forces (at the self-consistent field (SCF) level they are not stable), therefore they can be attributed to the van der Waals molecules. The nature of bonding is drastically changed in many-atom clusters. This can be considered as a manifestation of many-body effects. The crucial role of the three-body forces in the stabilization of the Be<sub>*n*</sub> clusters was revealed at the SCF level a long ago. [1,2] Then it was established at the Møller–Plesset perturbation theory level up to the fourth order (MP4(SDTQ)). [3,4] The detailed MP4(SDTQ) studies of the trimers Be<sub>3</sub>, Mg<sub>3</sub>, and Ca<sub>3</sub>

in Ref. [5,6] demonstrated that it is the three-body interactions that stabilized these trimers.

The energy of many-particle classical system is always additive, because charges are considered as point objects and bodies are rigid. The charges in atoms and molecules are distributed and they are not rigid. The electronic structure of atoms and molecules can be modified in different environments. Thus, in quantum mechanics the interaction energy of many-particle system is usually nonadditive. The exchange and induction interactions are non-additive and the dispersion interactions of the third and higher orders as well, see Chapter 4 in Ref. [7].

The nonadditivity arising from the polarization forces is the most evident. The third atom polarized the electronic charge distribution of two others and their interaction depends on its location. As a result, each pair interaction depends on coordinates of all three atoms:

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = V_{12}(r_{12}, r_{13}, r_{23}) + V_{13}(r_{13}, r_{12}, r_{23}) + V_{23}(r_{23}, r_{12}, r_{13}). \quad (1)$$

Thus, terms in Eq. (1) cannot be considered as pure two-body interactions. However, Eq. (1) can be always represented as a sum of the two-body interactions of isolated pairs,  $\varepsilon_{ik}$ , and a remainder, depending upon coordinates of three atoms:

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \varepsilon_{12}(r_{12}) + \varepsilon_{13}(r_{13}) + \varepsilon_{23}(r_{23}) + V_3(r_{12}, r_{13}, r_{23}). \quad (2)$$

This additional term stems from the three-body interactions and is called the three-body interaction energy.

\* Corresponding author.

E-mail address: [kaplan@iim.unam.mx](mailto:kaplan@iim.unam.mx) (I.G. Kaplan).

The alkaline-earth atoms have closed electronic shells and do not possess multipole moments. Therefore the induction forces between them have a pure charge overlap origin, from which follows their short-range character. It is the exchange and the dispersion forces of the third and higher orders that give main contributions to the nonadditive energy of alkaline-earth clusters [7]. It is important to study the many-body decomposition for tetramers and reveal the role of three- and four-body forces in their stability.

There are many publications devoted to calculations of alkaline-earth tetramers [1,8–24]. But in most of these studies, different computational approaches were applied to calculate the equilibrium geometry and binding energy. The nature of binding has been discussed only in few studies. We will discuss them in relation with our results in Section 3.

In this paper we calculated the binding energy of the tetramers  $\text{Be}_4$ ,  $\text{Mg}_4$ , and  $\text{Ca}_4$  at the CCSD(T) level with the quite large aug-cc-pVQZ basis set [25] taking into account all electrons, including inner-shell electrons. Using these data we performed the many-body decomposition and analyzed each many-body contribution. For studying the dependence of the binding energy and the orbital population on the cluster size, we also calculated at the same level of theory corresponding dimers and trimers.

## 2. Computational method and basic formulae for the many-body decomposition

All presented results were performed using MOLPRO 2008.1 suite of program [26] with the basis set aug-cc-pVQZ, taken directly from EMSL Basis Set Exchange web site [25]. The potential energy surfaces (PES) were calculated by means of the Coupled Cluster method at the CCSD(T) level [27,28] with all electrons involved (the frozen-core approximation is not used). The electron density distribution was studied by the Natural Bond Orbital (NBO) analysis [29,30] at the MP4(SDQ) level, using the *Gaussian 03 Revision D.02* suite of programs [31].

In all variational methods only the total energies are calculated. The interaction energy of  $N$ -atomic cluster is found as a difference of the total energy of the system  $E(N)$  and a sum of the energies of the isolated atoms,  $E_1(N)$ :

$$E_{\text{int}}(N) = E(N) - E_1(N) = E(N) - \sum_{a=1}^N E_a. \quad (3)$$

For clusters composed with the same atoms:

$$E_{\text{int}}(N) = E(N) - NE_a. \quad (4)$$

The interaction energy can be represented as finite many-body decomposition:

$$E_{\text{int}}(N) = E_2(N) + E_3(N) + \dots + E_N(N), \quad (5)$$

where  $E_k(N)$  is the  $k$ -body interaction energy in  $N$ -atomic cluster. The many-body contributions is convenient to obtain using the recurrent procedure [7,32]:

$$E_2(N) = \sum_{a<b} E(ab) - a_{2N}^1 E_1(N), \quad (6)$$

$$E_3(N) = \sum_{a<b<c} E(abc) - a_{3N}^1 E_1(N) - a_{3N}^2 E_2(N), \quad (7)$$

$$E_4(N) = \sum_{a<b<c<d} E(abcd) - a_{4N}^1 E_1(N) - a_{4N}^2 E_2(N) - a_{4N}^3 E_3(N), \quad (8)$$

⋮

where the coefficients in Eqs. (6)–(8) are given by expression:

$$a_{mN}^k = \frac{(N-k)!}{(N-m)!(m-k)!}. \quad (9)$$

## 3. Results and discussion

For study of dependence of cluster properties on the cluster size we calculated not only tetramers, but also all smaller clusters. In Table 1 the total energy of clusters at the equilibrium distance of the optimized geometry, calculated at different approximation, is represented. For trimers the optimized geometry corresponds to the symmetry group  $D_{3h}$ , for tetramers it corresponds to the  $T_d$  symmetry. As follows from Table 1, the negative ground-state energy,  $E_o$ , is gradually increases with increasing account of the electron correlation in employed methods. But if for dimers and trimers the ground-state energy is the largest at the CCSD(T) level, for tetramers the MP4(SDTQ) method gives a slightly deeper potential well than the CCSD(T) approach.

The increase of the equilibrium distance in the row  $\text{Be}_n$ ,  $\text{Mg}_n$ , and  $\text{Ca}_n$  is correlated with an increase in the average radius of the atomic  $ns$  valence shell for  $n = 2, 3$ , and 4, see Ref. [33]. On the other hand, the increase of the cluster size leads to a decrease in an interatomic distance,  $R_o$ , for all elements. This decrement stems from the interplay of many-body interatomic forces and will be discuss later.

In Table 2 the interaction energy of the  $\text{Be}_n$ ,  $\text{Mg}_n$ , and  $\text{Ca}_n$  ( $n = 2-4$ ) clusters and the electron correlation energy at the all-electron SCF and CCSD(T)/aug-cc-pVQZ level are represented. The electron correlation energy was defined by Löwdin [34] as a difference between the precise value of the energy and the Hartree–Fock value. But except for one-electron systems or simplest two-electron systems, as  $\text{H}_2$  molecule, the exact energy cannot be calculated. So, the definition of the electron correlation energy is conventional and its value depends upon the approximation used. At the CCSD(T) level, the correlation energy is defined as:

$$\Delta E^{\text{corr}}(\text{CCSD}(T)) = E^{\text{CCSD}(T)} - E^{\text{SCF}}. \quad (10)$$

All dimers and trimers are unstable at the SCF level; they are stabilized by the correlation energy. In the tetramer case only  $\text{Mg}_4$  is unstable at the SCF level and stabilized by the correlation energy, although in the stabilization of  $\text{Ca}_4$  the correlation energy also plays a dominant role. The  $\text{Be}_4$  is stabilized by both the SCF and the correlation energies.

As is well known [7], the SCF energy can be divided on the electrostatic, exchange, and induction energies. Atoms with closed shells (and subshells) have no multipole moments and their electrostatic and induction interactions have a pure overlap origin, from which follows their short-range character. The exchange interaction between atoms with closed electronic shells is repulsive, as in the noble-gas atom systems. In this connection a question arises, what kind of energy stabilized  $\text{Be}_4$  at the SCF level?

As follows from the analysis of the many-body decomposition, at the SCF level the three-body energy, for which the main contribution stems from the three-body exchange forces, is negative and for  $\text{Be}_4$  its absolute value is the largest, see Table 4, below we discuss this in detail.

If in dimers the binding energy,  $E_b = -E_{\text{int}}^{\text{CCSD}(T)}$ , is relatively small, in trimers and tetramers its value rapidly increases. What is important, the binding energy per atom also essentially increases in the row: dimers, trimers, and tetramers. In comparison with dimers,  $E_b/N$  is 7–3.5–3.5 times larger in trimers and 18–10–7 times larger in tetramers in the consecutive order: Be–Mg–Ca. This increase stems from the many-body forces. A large increase of the binding energy in trimers is evidently the effect of the three-body forces, which are absent in dimers. In tetramers the binding per atom becomes considerably larger. The latter can be attributed to the four-body forces, but this conclusion is not correct. For study the many-body effects, we should obtain the many-body decomposition (5)–(8) for  $N = 4$ .

**Table 1**

Total energy of alkaline-earth clusters calculated at different approximations, distances are in Å, energies are in hartree.

ATOMO	$R_0(\text{Å})$	SCF	MP2	MP4(SDTQ)	CCSD(T)
Be <sub>2</sub>	2.43	-29.13348051	-29.24642169	-29.27649945	-29.28437963
Mg <sub>2</sub>	3.79	-399.2252223	-399.3411086	-399.3604327	-399.3632206
Ca <sub>2</sub>	4.26	-1353.5130010	-1354.0143650	-1354.0643610	-1354.06573
Be <sub>3</sub>	2.18	-43.71781762	-43.91956078	-43.95830909	-43.96373758
Mg <sub>3</sub>	3.33	-598.8300097	-599.0222194	-599.0524335	-599.0548734
Ca <sub>3</sub>	3.87	-2030.2663590	-2031.0417080	-2031.1180880	-2031.118258
Be <sub>4</sub>	2.03	-58.35858460	-58.67119510	-58.71260068	-58.71214461
Mg <sub>4</sub>	2.86	-798.4261868	-798.7389344	-798.7746563	-798.7731644
Ca <sub>4</sub>	3.73	-2707.0329900	-2708.1013920	-2708.2010710	-2708.196098

**Table 2**Dependence of the energy of alkaline-earth clusters on the cluster size;  $E_b = -E_{\text{int}}^{\text{CCSD(T)}}$ , distances are in Å, energies are in kcal/mol.

Cluster	$R_0(\text{Å})$	$E_{\text{int}}^{\text{SCF}}$	$E_{\text{int}}^{\text{CCSD(T)}}$	$\Delta E_{\text{corr}}$	$(E_b/N)$
Be <sub>2</sub>	2.43	7.811134	-2.582690	-10.393824	1.2913
Mg <sub>2</sub>	3.79	2.035196	-1.653788	-3.688984	0.8269
Ca <sub>2</sub>	4.26	2.059210	-3.182928	-5.242138	1.5915
Be <sub>3</sub>	2.18	0.683385	-27.178642	-27.862027	9.0595
Mg <sub>3</sub>	3.33	7.958324	-8.777380	-16.735704	2.9258
Ca <sub>3</sub>	3.87	5.059178	-17.103192	-22.162370	5.7011
Be <sub>4</sub>	2.03	-41.826174	-95.068711	-53.242537	23.7672
Mg <sub>4</sub>	2.86	19.280153	-32.603257	-51.883410	8.1508
Ca <sub>4</sub>	3.73	-0.263091	-46.894206	-46.631114	11.7236

In Table 3 the many-body contributions to the interaction energy, calculated at the all-electron CCSD(T)/aug-cc-pVQZ level, are represented. Using these data, the decomposition (5) can be represented as:

$$\begin{aligned} E_{\text{int}}(\text{Be}_4) &= E_2(\text{Be}_4)[1 - 8.92 + 1.18], \\ E_{\text{int}}(\text{Mg}_4) &= E_2(\text{Mg}_4)[1 - 2.78 + 0.44], \\ E_{\text{int}}(\text{Ca}_4) &= E_2(\text{Ca}_4)[1 - 7.13 + 1.65]. \end{aligned} \quad (11)$$

From these data follows that for all studied tetramers the three-body forces are not only a single factor of stabilization, but the dominant factor of the many-body expansion. The four-body contributions, as the two-body ones, are repulsive. Nevertheless, the binding in tetramers is stronger than in trimers, where the repulsive four-body forces are absent. This can be simply explained, if we take into account that in tetramers we have four attractive three-body contributions, while in trimers there is only one. In the expression for the three-body energy [7]:

$$E_3(N) = \sum_{a<b<c} \varepsilon_{abc}, \quad (12)$$

$$\varepsilon_{abc} = E(abc) - E_1(abc) - E_2(abc), \quad (13)$$

**Table 3**

Many-body energy decomposition for the alkaline-earth tetramers at the CCSD(T)/aug-cc-pVQZ level; distances are in Å, energies are in kcal/mol.

	$R_0(\text{Å})$	$E_{\text{int}}^{\text{CCSD(T)}}$	$E_2$	$E_3$	$E_4$	$E_{\text{nonadd}}$	$E_{\text{nonadd}}/E_{\text{add}}$
Be <sub>4</sub>	2.03	-95.068711	14.099411	-125.797468	16.629345	-109.168123	7.742743
Mg <sub>4</sub>	2.86	-32.603257	24.362530	-67.751151	10.785364	-56.965787	2.338254
Ca <sub>4</sub>	3.73	-46.894206	-7.235889	-51.606023	11.947706	-39.658317	5.480781

**Table 4**

Detailed many-body energy decomposition for the alkaline-earth tetramers; distances are in Å, energies are in kcal/mol.

	$R_0(\text{Å})$	$E_2^{\text{SCF}}$	$\Delta E_2^{\text{corr}}$	$E_3^{\text{SCF}}$	$\Delta E_3^{\text{corr}}$	$E_4^{\text{SCF}}$	$\Delta E_4^{\text{corr}}$
Be <sub>4</sub>	2.03	123.822665	-109.723254	-229.491329	103.693861	63.842489	-47.213144
Mg <sub>4</sub>	2.86	80.062770	-55.700240	-72.038862	4.287711	11.256245	-0.470881
Ca <sub>4</sub>	3.73	44.652286	-51.888175	-55.609826	4.003803	10.694448	1.253258

the sum (12) contains 4 terms – number of different combinations of 3 objects from 4 objects:  $4!/3! = 4$ .

For the interpretation of the physical sense of many-body forces it is useful to decompose them in the SCF and correlation components. It can be done in the same manner as for the total interaction energy. Many-body energies can be represented as:

$$E_m^{\text{CCSD(T)}} = E_m^{\text{SCF}}(N) + \Delta E_m^{\text{corr}}. \quad (14)$$

In Table 4 we present the SCF and correlation components for each term in the many-body decomposition of the interaction energy of tetramers. The two-body SCF energy for tetrahedral tetramers can be presented as:

$$E_2^{\text{SCF}}(A_4) = 6E_{\text{int}}^{\text{SCF}}(A_2). \quad (15)$$

It indicates that the physical sense of the two-body SCF energy in tetramers is the same as for the SCF interaction energy in dimers; it is predominantly the exchange interactions, which are repulsive for two interacting atoms with closed electronic shells. The attractive contributions from the electrostatic and induction energies are less than the repulsive exchange forces. This is the reason that  $E_2^{\text{SCF}}$  is positive for all alkaline-earth tetramers.

The situation is different in the case of the three-body SCF energy. For a tetrahedral tetramer it is equal to:

$$E_3^{\text{SCF}}(A_4) = 4E_3^{\text{SCF}}(A_3). \quad (16)$$

The main contribution to  $E_3^{\text{SCF}}(A_4)$  stems from the three-body exchange forces. These forces originate from the three-atomic electron exchange, which mixes electrons of three atoms involved in this exchange. In closed-shell atom systems, contrary to the two-body exchange forces, the three-body exchange forces are attractive and make a main contribution to the stability of tetramers.

Similarly to Eq. (15), the two-body correlation energy,  $\Delta E_2^{\text{corr}}(A_4)$ , can be presented as:

$$\Delta E_2^{\text{corr}}(A_4) = 6\Delta E_2^{\text{corr}}(A_2). \quad (17)$$

**Table 5**

The NBO valence orbital population in the alkaline-earth atoms and clusters calculated at the MP4(SDQ)/aug-cc-pVQZ level.

	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	4f	5p
Be	1.87	0.12	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Be <sub>2</sub>	1.79	0.19	0.01	–	–	0.01	–	–	–	–	–
Be <sub>3</sub>	1.67	0.29	0.01	0.01	–	0.02	–	–	–	0.01	–
Be <sub>4</sub>	1.50	0.44	–	0.01	–	0.02	–	–	–	0.01	–
Mg	–	–	1.89	0.10	–	–	–	–	–	–	–
Mg <sub>2</sub>	–	–	1.88	0.11	–	0.01	–	–	–	–	–
Mg <sub>3</sub>	–	–	1.84	0.14	0.01	0.01	–	–	–	–	–
Mg <sub>4</sub>	–	–	1.74	0.21	–	0.02	0.01	–	–	0.01	–
Ca	–	–	–	–	1.88	0.09	0.11	–	0.01	–	0.01
Ca <sub>2</sub>	–	–	–	–	1.85	0.10	0.12	0.01	0.01	–	0.01
Ca <sub>3</sub>	–	–	–	–	1.78	0.11	0.16	0.01	0.03	–	0.01
Ca <sub>4</sub>	–	–	–	–	1.72	0.13	0.19	0.01	0.03	0.01	0.01

As in the case of dimers, it is reduced at large distances to the dispersion energy of the second order. At intermediate distances it contains both the dispersion and exchange contributions, the latter decreases the dispersion attraction. For Be<sub>4</sub> and Mg<sub>4</sub>, the two-body  $E_2^{\text{SCF}}(A_4)$  repulsion is larger than the  $\Delta E_2^{\text{corr}}(A_4)$  attraction and, upon the whole, for these two tetramers the two-body forces,  $E_2(A_4)$ , are repulsive. Only for Ca<sub>4</sub> they give a small attractive contribution.

For tetrahedral tetramers the three-body correlation energy  $\Delta E_3^{\text{corr}}(A_4)$  is equal to:

$$\Delta E_3^{\text{corr}}(A_4) = 4\Delta E_3^{\text{corr}}(A_3). \quad (18)$$

At large distances  $\Delta E_3^{\text{corr}}(A_3)$  is reduced to the Axilrod–Teller–Muto (ATM) dispersion energy [35,36]. The tetrahedron consists of four equal equilateral triangles. For each triangle the ATM dispersion energy is transformed to:

$$e_{\text{disp}}^{(3)} = \frac{11}{8} \frac{C_9(ABC)}{R_{ab}^9}, \quad (19)$$

see discussion in Ref. [7]. Thus, it is positive. At intermediate distances the dispersion energy cannot be separated from the exchange effects; the three-body exchange gives some negative contribution, although, as follows from Table 4, for all three tetramers  $\Delta E_3^{\text{corr}}(A_4) > 0$ .

The analysis above demonstrates that it is the three-body interactions that stabilize the alkaline-earth trimers and tetramers. This fact and the relative small values of the repulsive two- and four-body interactions explain the decrement in the interatomic distances, as the size of the cluster increases, see Table 2. The attractive three-body forces become larger with a decrease of the interatomic distance, while the repulsive two- and four-body forces undergo small changes.

The physical origin of the three-body attraction stems from the three-atomic electron exchange forces. This leads to a rearrangement of the atomic orbital structure. It is instructive to study the atomic orbital population in clusters of different size. In Table 5 we present the valence orbital population obtained by the NBO analysis [29,30]. The NBO valence population in atoms was also calculated. At the SCF level, which corresponds to the population in the Periodic Table of Elements, the following, well known, orbital population is valid:

$$\text{Be} : 1s^2 2s^2; \quad \text{Mg} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2; \quad \text{Ca} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2.$$

According to Table 5, the electron correlation partly populates  $np$ -valence orbitals even in the isolated atoms. In trimers and tetramers the amount of  $np$ -population increases considerably, especially in beryllium clusters. The largest increase of the excited orbital population takes place in the beryllium tetramer  $-2p^{0.44}$ . The population of  $np$ -orbitals favors the  $sp$ -hybridization [37] of the alkaline-earth atoms providing the covalent bonding in trimers and tetramers.

The crucial role of the  $sp$ -hybridization in the explanation of stability of alkaline-earth tetramers was stressed in some earlier studies [8,9]. Bauschlicher et al. [8], basing on the SCF Mulliken population analysis, came to the conclusion that the promotion of  $ns$ -electrons to  $np$ -orbitals leading to the  $sp$ -hybridization is the main mechanism responsible for binding in the alkaline-earth tetramers. The authors [8] found the ratio of  $np$ -population in different tetramers proportional to the ratio of their dissociation energies. However at an electron correlation level because of the  $np$ -population in the isolated atoms, we cannot expect such proportionality and this is confirmed by the data presented in Tables 2 and 5. For instance, in Be<sub>4</sub>, in comparison with Mg<sub>4</sub>, the  $np$ -population is twice larger, while the binding energy is three times larger; the  $np$ -populations in Mg<sub>4</sub> and Ca<sub>4</sub> are practically the same, while their binding energies differ almost in 1.5 times.

We also should keep in mind that some of atom–atom interactions, which enhanced the excited orbital population, do not provide the bonding. This is confirmed by the valence orbital population for the alkaline-earth dimers and trimers found at the SCF level [5,6]. The NBO analysis at the SCF level gives rather non-negligible  $np$ -population especially for trimers. But at the SCF level the dimers and trimers are not stable. As follows from the analysis above, the stability of cluster depends upon the interplay of different components of the many-body energy, see Tables 3 and 4.

It is worth-while to discuss the connection of the three-body interactions, which stabilized the considered atomic clusters, with so-called Efimov's three-particle states [38,39], see also the review [40]. In 1970 Efimov analyzing a three-particle system came to conclusion that if the two-particle interaction can be divided on a short-range non-resonance part with the effective range  $r_0$  and a long-range resonance part with the scattering length  $a$ , then the presence of the third particle leads to some effective resonance interaction among the three particles, which does not depend on the nature of two-particle forces. This interaction produces a large number of stable three-body states, if the scattering length of the resonance interaction is large,  $a \gg r_0$ . After more than 35 years from this theoretical prediction, the Efimov three-particle states were revealed experimentally in an ultracold gas of cesium atoms [41].

From the description above it follows that the Efimov states are produced by long-range three-body resonance interactions with large  $a$ , while the three-body forces in stable clusters have not a resonance character and their range is determined by the relatively small cluster dimensions, about 5 bohr. Thus, the three-body forces, stabilizing the clusters considered in our study are not the Efimov three-body interactions.

#### 4. Conclusion

In comparison with very weakly bound dimers, the binding energy per atom in the larger alkaline-earth clusters is drastically



increases. For instance,  $E_b/N$  in  $\text{Be}_3$  is 7 times larger and in  $\text{Be}_4$  is 18.4 times larger than in  $\text{Be}_2$ , see Table 2. This is evidently a manifestation of many-body interactions. As follows from our results, within the framework of the many-body decomposition the three-body forces are the single factor of the tetramer stability and the dominant factor in the many-body decomposition. The two- and four-body forces are repulsive. The attractive contribution to the three-body energy stems from the three-body SCF component, which has the electron exchange origin. The three-body exchange mixed electrons of three atoms involved in the exchange. This benefits the promotion of  $ns$ -electrons to  $np$ -orbitals.

The NBO population analysis reveals a relatively large  $np$ -population in trimers and tetramers, especially in beryllium clusters. The largest increase of the valence  $np$ -orbital population is revealed in  $\text{Be}_4$  and equals  $2p^{0.44}$ . The population of  $np$ -orbitals leads to the atomic  $sp$ -hybridization. The hybridized orbitals enhance the overlap in the bond region increasing the strength of the bond [37] and provide the covalent bonding in trimers and tetramers.

On the other hand, the strength of bonding is not proportional to the amount of the  $np$ -population; compare the data in Tables 2 and 5. Let us stress that not all atom–atom interactions, which enhanced the  $np$ -population, lead to binding. The alkaline-earth dimers and trimers have a non-negligible  $np$ -population already at the SCF level, [5,6] although in this approximation they are not stable. The cluster stability depends upon the interplay of different components of many-body forces. The main factors of stabilizations are the three-body exchange forces. The attractive two-body dispersion forces are suppressed by the repulsive two-body exchange.

## Acknowledgements

The authors are grateful to Vitalij Efimov, Lev Pitaevsky and Victor Polinger for references and valuable discussions of the Efimov states. We would like to acknowledge the National Supercomputer Center (CNS) of IPICYT, A.C., for supercomputer facilities. The study was partly supported by the DGAPA-UNAM, Grant No. IN102909.

## References

- [1] W. Kolos, F. Nieves, O. Novaro, Chem. Phys. Lett. 41 (1976) 431.
- [2] J.P. Daudey, O. Novaro, W. Kolos, M. Berrondo, J. Chem. Phys. 71 (1979) 4297.
- [3] I.G. Kaplan, J. Hernández-Cóbo, I. Ortega-Black, O. Novaro, Phys. Rev. A 53 (1996) 2493.
- [4] I.G. Kaplan, Adv. Quantum Chem. 31 (1999) 137.
- [5] I.G. Kaplan, S. Roszak, J. Leszczynski, J. Chem. Phys. 113 (2000) 6245.
- [6] I.G. Kaplan, S. Roszak, J. Leszczynski, Adv. Quantum Chem. 40 (2001) 257.
- [7] I.G. Kaplan, Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials, Wiley, Chichester, England, 2006.
- [8] C.W. Bauschlicher Jr., P.S. Bagus, B.N. Cox, J. Chem. Phys. 77 (1982) 4032.
- [9] G. Pacchioni, J. Kouřtecký, Chem. Phys. 71 (1982) 181.
- [10] P.S. Bagus, C.J. Nelin, C.W. Bauschlicher Jr., Surf. Sci. 156 (1985) 615.
- [11] R.J. Harrison, N.C. Handy, Chem. Phys. Lett. 123 (1986) 321.
- [12] C.M. Rohlfing, J.S. Binkley, Chem. Phys. Lett. 134 (1987) 110.
- [13] M.M. Marino, W.C. Ermler, J. Chem. Phys. 86 (1987) 6283.
- [14] T.J. Lee, A.P. Rendell, P.R. Taylor, J. Chem. Phys. 93 (1990) 6636.
- [15] F. Reuse, S.N. Khanna, V. de Coulon, J. Buttet, Phys. Rev. B 41 (1990) 11743.
- [16] V. Kumar, R. Car, Z. Phys. 19 (1991) 177.
- [17] W. Klopper, J.J. Almlöf, Chem. Phys. 99 (1993) 5167.
- [18] P.V. Sudhakar, K. Lammertsma, J. Chem. Phys. 99 (1993) 7929.
- [19] C.W. Bauschlicher Jr., H. Partridge, Chem. Phys. Lett. 300 (1999) 364.
- [20] R. Sekine, K. Tanaka, J. Onoe, K. Takeuchi, H. Nakamatsu, Adv. Quantum Chem. 37 (2000) 237.
- [21] P.H. Acioli, J. Jellinek, Phys. Rev. Lett. 89 (2002) 213402.
- [22] F. Jalbout, THEOCHEM 629 (2003) 7.
- [23] J.S. Lee, Phys. Rev. A 68 (2003) 043201.
- [24] C.C. Díaz, I.G. Kaplan, S. Roszak, J. Mol. Model. 11 (2005) 330.
- [25] Basis set EMSL web site. <<https://bse.pnl.gov/bse/portal>>.
- [26] H.J. Werner, P.J.R. Knowles, R. Lindh, F.R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, T.B. Adler, R.D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A.J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Knizia, C. Köppl, Y. Liu, A.W. Lloyd, R.A. Mata, A.J. May, S.J. McNicholas, W. Meyer, M.E. Mura, A. Nicklaß, P. Palmieri, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, U. Schumann, H. Stoll, A.J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang, A. Wolf, MOLPRO 2008.1. A Package of *Ab Initio* Program.
- [27] K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, M. Head-Gordon, J. Chem. Lett. 157 (1989) 479.
- [28] P.J. Knowles, C. Hampel, H.-J. Werner, J. Chem. Phys. 99 (1993) 5219.
- [29] F.W. Biegler-König, R.F.W. Bader, T.H. Tang, J. Comput. Chem. 3 (1982) 317.
- [30] K.B. Wiberg, C.M. Hadad, T.J. LePage, C.M. Breneman, M.J. Frisch, J. Phys. Chem. 96 (1992) 671.
- [31] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 03 Revision D.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [32] I.G. Kaplan, R. Santamaria, O. Novaro, Mol. Phys. 84 (1995) 105.
- [33] C.F. Bunge, J.A. Barrientos, A. Vivier-Bunge, Atom. Data Nucl. Data Tables 53 (1993) 113.
- [34] P.-O. Löwdin, Adv. Chem. Phys. 2 (1959) 207.
- [35] B.M. Axilrod, E. Teller, J. Chem. Phys. 11 (1943) 299.
- [36] J. Muto, Proc. Phys. Math. Soc. Jpn. 17 (1943) 629.
- [37] R. McWeeny, Coulson's Valence, third ed., Oxford University Press, Oxford, 1979.
- [38] V. Efimov, Phys. Lett. B 33 (1970) 563.
- [39] V. Efimov, Comments Nucl. Part. Phys. 19 (1990) 271.
- [40] E. Braaten, H.-W. Hammer, Phys. Rep. 428 (2006) 325.
- [41] T. Kraemer et al., Nature 440 (2006) 315.