

**ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DINAMICA DEL SISTEMA  
 $\text{Cu}_n\text{CO}_2$  (n=3-5) MEDIANTE SIMULACIONES  
COMPUTACIONALES BASADAS EN DFT**



**JOSE MANUEL BADEL MONTESINO**

**DIRECTOR**

**LUIS ALCALA VARILLA**

**Dr. En ciencias Físicas**

**Co-DIRECTOR**

**MANUEL SILVESTRE PAEZ MEZA**

**Dr. Ciencias Químicas**

**UNIVERSIDAD DE CORDOBA**

**FACULTAD DE CIENCIAS BASICAS**

**DEPARTAMENTO DE QUIMICA**

**MONTERIA- CORDOBA**

**2023-I**

**ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DINAMICA DEL SISTEMA  
Cu<sub>n</sub>CO<sub>2</sub> (n=3-5) MEDIANTE SIMULACIONES  
COMPUTACIONALES BASADAS EN DFT**

**JOSE MANUEL BADEL MONTESINO**

**Propuesta de Trabajo de grado como requisito para optar al Título de Químico.**

**UNIVERSIDAD DE CORDOBA  
FACULTAD DE CIENCIAS BASICAS  
DEPARTAMENTO DE QUIMICA  
MONTERIA- CORDOBA**

**2023-I**



**UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS**



NOTA DE ACEPTACIÓN

**ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DINAMICA DEL SISTEMA  $Cu_nCO_2$  ( $n = 3 - 5$ )  
MEDIANTE SIMULACIONES COMPUTACIONALES BASADAS EN DFT.**

Realizado por el estudiante:

JOSE MANUEL BADEL MONTESINO, identificado por el número de cedula 1.005.640.591 de Corozal, que cumple con los requisitos exigidos por la facultad de Ciencias Básicas para optar el título de Químico y ha sido aprobado.

**José Manuel Badel Montesino**  
ESTUDIANTE

**Luis Arturo Alcalá Varilla, PhD.**  
DIRECTOR

**Adolfo Enzuncho**  
JURADO

**Jesús López**  
JURADO

*Se la dedico a mi hermano Manuel de Jesús Badel*

*QEPD*

# TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCION .....	4
2. OBJETIVOS.....	5
• 2.1. OBJETIVO GENERAL.....	5
• 2.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	5
3. MARCO TEORICO.....	6
• 3.1. CLUSTERS.....	6
• 3.2. ESTRUCTURA GEOMETRICA Y ELECTRONICA DE LOS CLUSTERS DE CUBRE.....	7
• 3.3. TEORIA DE LA FUNCIONAL DE DENSIDAD (DFT).....	9
• 3.4. DENSIDAD ELECTRONICA.....	10
• 3.5. MODELO DE THOMAS- FERMI.....	11
• 3.6. TEOREMAS DE HOHENBERG Y KOHN.....	12
• 3.7. MODELO Y ECUACIONES DE KOHN-SHAM.....	13
• 3.8. CLUSTERS DE COBRE Y SUS APLICACIONES.....	16
4. MATERIALES Y METODOS .....	16
• 4.1. DESCRIPCION DE LA METODOLOGIA DE TRABAJO.....	16
• 4.2. QUANTUM ESPRESSO.....	17
• 4.3.PHONOPY .....	17
5. RESULTADOS Y ANALISIS.....	18
• 5.1. ANALISIS Y DISCUSIÓN DE LA ESTABILIDAD DINAMICA.....	21
○ $Cu_3CO_2-1b$ .....	21
○ $Cu_4CO_2-1b$ .....	23
○ $Cu_5CO_2-6b$ y $Cu_5CO_2-7b$ .....	25
6. CONCLUSIONES .....	29
7. REFERENCIAS .....	30

## 1. INTRODUCCION

Hoy día, la humanidad enfrenta una crisis ambiental a causa del incremento de la concentración de las sustancias químicas que deterioran los equilibrios naturales. El World Energy Council (WEC) describe lo que podría ser la situación del mundo en el año 2050 si persistiese la actual falta de liderazgo y voluntad política para hacer frente a los grandes desafíos de la humanidad en materia de energía, agua, sanidad, contaminantes químicos, etc,[1] este escenario tiene que ver con una catástrofe ambiental, en donde el principal evento es el considerable aumento de los niveles de gases de efecto invernadero que traerían consigo un cambio climático fuera de control por falta de acuerdo en aplicar las medidas ambientales que hubiesen sido necesarias, pero que habrían afectado a la economía o al estilo de vida de las personas, por lo que es muy difícil, para no decir imposible, que los procesos antrópicos, principalmente la industria, que alteran el equilibrio del planeta, se paralicen para que el deterioro no continúe y así evitar tener que llegar a esta catástrofe ambiental.

Precisamente por esta falta de conciencia y desinterés es preferible invertir capital en la búsqueda de estrategias sostenibles que ayuden a minimizar los efectos ambientales producto del continuo incremento de sustancias químicas que alteran el equilibrio del planeta. Entre estas, se dispone de la catálisis redox, incluida la fotocatalisis y la fotoelectrocatalisis, que pueden minimizar los efectos del calentamiento global y aliviar la crisis energética al eliminar el exceso de emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera y convertirlo en recursos de valor agregado [2]. por otro lado, hay un nuevo campo de estudio que actualmente ha despertado gran interés en la comunidad científica, se trata de los clústeres atómicos, cuyas investigaciones han demostrado que son materiales de potencial aplicación debido a que pueden formar estructuras con propiedades fisicoquímicas únicas y que además se trata de un campo inexplorado, por lo que los clústeres atómicos podrían ser de gran importancia en cuanto a la búsqueda de nuevos materiales con características diferentes o mejores respecto a los materiales ya existentes, y todo esto gracias a que las propiedades de los clústeres, tanto químicas como físicas, varían respecto al tipo y número de átomos presente en cada estructura, lo que indica que sus propiedades presentan una elevada variabilidad,

que conlleva a que cada material tendría una propiedad peculiar dependiendo del tipo y forma del clúster que pueda ser usado como estructura de ensamblaje [3]. Además, los clústeres atómicos se caracterizan por su pequeño tamaño, el cual es responsable de la discretización de los niveles de energía por lo que estos cúmulos dejan de comportarse de forma metálica y adquieren un comportamiento similar al de las moléculas, apareciendo nuevas propiedades fisicoquímicas que los hacen de mayor interés investigativo [4]. Por esta razón modelar clústeres se ha convertido hoy en un campo muy prometedor en cuanto a la búsqueda de nuevos materiales con propiedades útiles para tratar de hacerle frente a muchas problemáticas actuales, entre ellas, minimizar las emisiones de dióxido de carbono y sus efectos sobre el cambio climático global que, por acción del principio de L-chatelier deterioran el equilibrio del planeta.

## **OBJETIVOS**

### **2.1. OBJETIVO GENERAL**

Estudiar la estabilidad dinámica del sistema  $\text{Cu}_n\text{CO}_2$  ( $n=3-5$ ) mediante simulaciones computacionales basadas en teoría del funcional de la densidad (DFT).

### **2.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS**

- Obtener las frecuencias dinámicas de los complejos  $\text{Cu}_n$  desnudos.
- Obtener las frecuencias dinámicas de los complejos  $\text{Cu}_n\text{CO}_2$  más estables y que activen la molécula de  $\text{CO}_2$ .
- Comparar los diferentes estados vibracionales obtenidos para cada clúster desnudo con su respectivo sistema  $\text{Cu}_n\text{CO}_2$

### 3. MARCO TEORICO

#### 3.1. CLÚSTERS

El término clúster fue usado por primera vez por Frank Albert Cotton para designar compuestos con enlaces metal-metal y con un número suficiente de átomos para definir una estructura poliédrica en tres dimensiones (menos de 100 átomos). Por tanto, un clúster atómico consiste en agrupaciones de átomos con composiciones bien definidas y que cuentan con tan solo unas pocas estructuras geométricas estables, lo que supone un distanciamiento de las propiedades de las nanopartículas y una mayor similitud con las moléculas. Después de los átomos, los clústeres atómicos constituyen las estructuras más elementales de la naturaleza y se caracterizan porque su tamaño es comparable a la longitud de onda de Fermi del electrón, lo que los convierte en estructuras puente entre las moléculas y las nanopartículas con propiedades que difieren de estos dos regímenes [5].

Dentro de los clústeres se puede hacer a la vez otra división. Por una parte, tenemos los clústeres grandes, entre 20 y 100 átomos, que en general tienen una capa protectora de ligandos fuertes como fosfinas o tioles para estabilizarlos, mientras que, por otro lado, tenemos los clústeres pequeños, de entre 2 y 20 átomos, que no necesitan obligatoriamente ligandos estabilizadores fuertes y que tienen todos sus átomos en la superficie. En estas especies los efectos de confinamiento cuántico son los responsables de sus propiedades químicas, ópticas y electrónicas, como, por ejemplo, magnetismo, fotoluminiscencia y actividades foto y electrocatalíticas. Estos efectos cuánticos se manifiestan por la desaparición de la banda plasmónica superficial típica de los vistosos colores que presentan las nanopartículas. Esta desaparición indica que los electrones en el clúster están ahora “enlazados” como una molécula [5].

La investigación en clústeres ha mostrado un desarrollo considerable tanto en investigaciones experimentales como teóricas. La comprensión de la intrincada conexión entre las estructuras atómica y electrónica puede representar un importante paso preliminar hacia el posible uso de nanoclústeres metálicos en futuras aplicaciones nanotecnológicas.

Por lo tanto, se dedican enormes esfuerzos para determinar las estructuras de energía más baja de los clústeres de metales de transición [6].

### **3.2. ESTRUCTURA GEOMETRICA Y ELECTRONICA DE LOS CLUSTERS DE CUBRE**

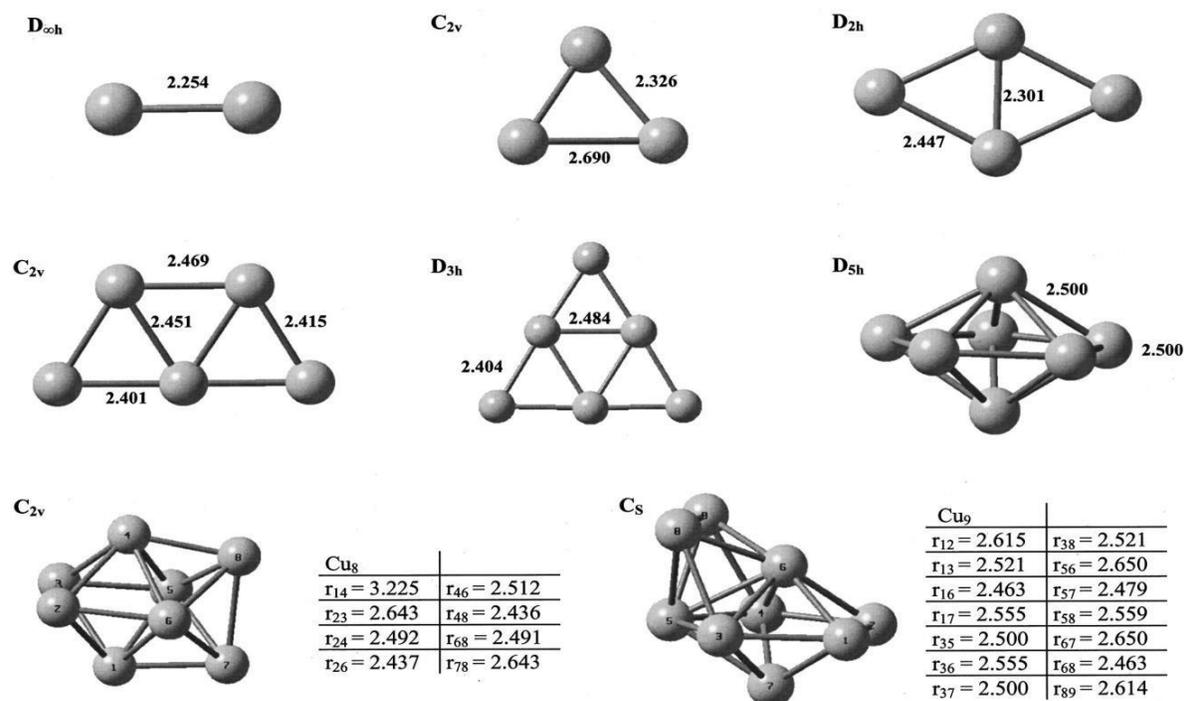
Cuando el tamaño de los materiales metálicos se reduce por debajo de  $\approx 100$  nm (campo de los nanomateriales) se producen cambios en algunas de las propiedades del metal. En lo que se refiere a su estructura electrónica, ésta se mantiene invariante, conduciendo tanto la electricidad como el calor de la misma forma que el metal masivo. Sin embargo, se produce una modificación de todas aquellas propiedades que dependen de la relación superficie/volumen como la afinidad electrónica, los potenciales de ionización o la temperatura de fusión. Esta elevada relación superficie/volumen es también la razón de que las nanopartículas y clusters resulten especialmente útiles en el campo de la catálisis, aumentando de forma notable la eficiencia en comparación con los catalizadores convencionales. Otra de las ventajas del uso de nanopartículas es la posibilidad de su modificación superficial, donde la adición de diferentes ligandos posibilita aplicaciones específicas tanto industriales como biológicas. La relación superficie/volumen muestra una elevada dependencia con el tamaño, aumentando de forma notable al reducir el tamaño de partícula.

Al seguir disminuyendo en la escala de tamaños hasta aproximadamente un par de nanómetros se encuentran los clústeres metálicos. Estos materiales se caracterizan por la pérdida de las bandas electrónicas características de los materiales metálicos, dando lugar a la discretización de los niveles energéticos y a la aparición de una banda de energía prohibida, hueco HOMO-LUMO, similar al de las moléculas o de los semiconductores tradicionales. Debido a este efecto cuántico los clústeres de átomos metálicos presentan propiedades magnéticas, catalíticas y fotoluminiscentes innovadoras y totalmente diferentes tanto de las nanopartículas como de las de los metales en estado masivo [7].

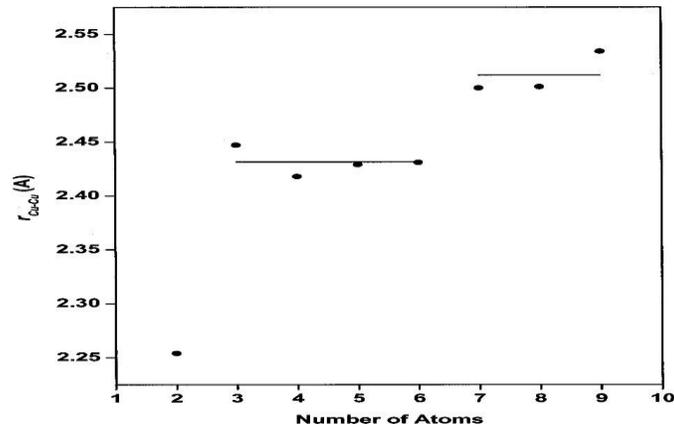
La estructura electrónica de los clústeres metálicos, como se ha mencionado anteriormente, está marcada por la discretización de los niveles de energía y por la aparición de un hueco HOMO-LUMO centrado en el nivel de Fermi del material masivo. La energía de la banda prohibida

se incrementa conforme el tamaño del clúster se hace más pequeño, y es la que permite explicar que estas propiedades sean fuertemente dependientes del tamaño evidenciándose en el hecho de que una variación de tan sólo un átomo puede alterar completamente las propiedades geométricas y electrónicas de un clúster, pasando por ejemplo de tener una elevada eficiencia catalítica en una reacción concreta a ser totalmente inactivo. Por esta razón es que se han dedicado enormes esfuerzos en comprender la conexión entre la estructura atómica y electrónica como paso preliminar hacia el posible uso de clústers metálicos en futuras aplicaciones nanotecnológicas. [8]

En la **Fig. 1** se muestran las estructuras optimizadas de los grupos de cobre neutro desde el dímero hasta el nonamero. En la **Tabla 1** se muestran los valores de la longitud media del enlace Cu–Cu ( $\langle r_{\text{Cu-Cu}} \rangle$ ) y el número medio de coordinación (CN) para cada número de átomos. El número medio de coordinación se calculó como la media aritmética de las longitudes de enlace de los primeros vecinos en cada sitio. La variación de ( $\langle r_{\text{Cu-Cu}} \rangle$ ) con el número de átomos de cada clúster muestra que se están produciendo transiciones estructurales cuando al aumentar el tamaño del clúster, tal como se muestra en la **Figura 2**.



**Fig. 1.** Estructuras del estado fundamental de clúster de cobre neutro,  $Cu_n$  ( $n=2-9$ ) [9].



**Fig. 2.** Dependencia de la longitud media del enlace ( $\langle r_{Cu-Cu} \rangle$ ) con el tamaño del clúster [9].

Clúster	$\langle r_{Cu-Cu} \rangle$	CN
Cu		
$Cu_2$	2.254	1
$Cu_3$	2.447	2
$Cu_4$	2.418	2.5
$Cu_5$	2.429	2.8
$Cu_6$	2.431	3
$Cu_7$	2.5	4.3
$Cu_8$	2.501	4.5
$Cu_9$	2.534	5.1
Exper	2.556	12

**Tabla 1.** Longitud promedio de enlace ( $\langle r_{Cu-Cu} \rangle$ ) en Å y número de coordinación promedio CN de clúster  $Cu_n$  [9]

### 3.3. TEORIA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD (DFT)

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), aplicada a sistemas electrónicos, es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, y a diferencia del método Hartree-Fock, basado en funciones de onda de muchos cuerpos, la DFT reformula el problema para ser capaz de obtener, por ejemplo, la energía y la

distribución electrónica del estado fundamental, trabajando con el funcional de la densidad electrónica en vez de la función de onda polielectrónica. Una ventaja es que la densidad es una magnitud mucho más simple que la función de onda y por lo tanto más fácil de calcular y en la práctica son accesibles sistemas mucho más complejos, debido a que la función de onda de un sistema de  $N$  electrones depende de  $3N$  variables, mientras que la densidad electrónica sólo depende de 3 variables, y es por esta razón que los métodos basados en teoría del funcional de la densidad electrónica son la opción por defecto de la química computacional para simular todo tipo de sistema molecular, salvo aquellos casos donde no se conoce de manera exacta el funcional universal que relaciona esta densidad con la energía del sistema.

### 3.4. DENSIDAD ELECTRONICA

Para un sistema electrónico el número de electrones por unidad de volumen para un estado estacionario corresponde a la densidad electrónica, se designa por  $\rho(x)$ , y refleja la probabilidad de encontrar un electrón en un elemento de volumen  $dx$  en un punto  $x$ .

Sea  $\psi_a(x)$  la función de onda espacial que describe a un electrón ( $a$ ), entonces,  $|\psi_a(x)|^2$  es la densidad electrónica, también llamada densidad de carga, y representa como ya se dijo la probabilidad de encontrar un electrón, en este caso ( $a$ ), en el elemento de volumen  $dx$  en un punto  $x$ .

Para un sistema formado por muchos electrones, esto es, dada una función de onda polielectrónica  $\psi(x_1, x_2, x_3 \dots)$ , la densidad electrónica es

$$\rho(x) = \int |\psi(x_1, x_2, x_3 \dots x_N)|^2 dx_1 dx_2 dx_3 \dots dx_N$$

Que se normaliza al número total de partículas del sistema, esto es, la integral en todo el espacio de la densidad electrónica es el número de electrones, es decir:

$$\int dx \rho(x) = N$$

### 3.5. MODELO DE THOMAS- FERMI

Es una teoría de la mecánica cuántica desarrollado por Thomas-Fermi en el año 1927, para explicar la estructura electrónica de sistemas formados por muchos cuerpos. La clave del modelo fue usar la densidad electrónica en lugar de la función de onda para obtener información sobre sistemas atómicos y moleculares. Esta teoría hecha por Thomas y Fermi, y presenta un formalismo de naturaleza mecánico-estadístico cuántico de electrones que, permite generar la energía cinética en términos de la densidad electrónica mientras que las contribuciones de electrones nucleares y electrón-electrón se tratan de una manera completamente clásica.

En su modelo, Thomas y Fermi llegan a la siguiente expresión muy simple para la energía cinética usando el concepto del gas de electrones libres no interactuantes.

$$T_{TF} = k \int \rho^{\frac{5}{3}}(r) dr$$

Donde

$$k = \frac{3^{\frac{5}{3}} \pi^{\frac{4}{3}}}{10} = 2,87123$$

Una aproximación simple para la energía potencial electron-electron  $V_{ee}$  es la energía electrostática de un gas repulsivo clásico que está dado por:

$$V_{ee} \approx J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2$$

Si esto se combina con la expresión clásica para el potencial de atracción entre el electrón y el núcleo, el resultado es la famosa expresión de Thomas-Fermi para la energía de sistema polielectrónico.

$$E = T_{TF}[\rho] + J[\rho] + \int \rho(r)\vartheta(r) dr$$

### 3.6. TEOREMAS DE HOHENBERG Y KOHN

En 1964 Hohenberg y Kohn construyeron los principales pilares de lo que hoy conocemos como Teoría del Funcional Densidad (DFT) a partir de los estudios realizados por Thomas-Fermi. Según este modelo, los electrones interactúan entre sí y con un "potencial externo". En donde, para el gas de electrones uniforme, el potencial externo es la carga positiva uniformemente distribuida, y en una molécula, el potencial externo es la atracción a los núcleos dada por la expresión habitual. Como se señaló anteriormente, para establecer una dependencia de la energía y la densidad, el teorema de Hohenberg-Kohn utiliza la densidad del estado fundamental, y se puede demostrar que esta densidad determina al operador hamiltoniano. También como se indicó anteriormente, la integración de la densidad da el número de electrones, por lo que todo lo que queda para definir al operador es la determinación del potencial externo (es decir, las cargas y las posiciones de los núcleos)

**Teorema 1:** *Dos sistemas de N electrones descritos por operadores Hamiltonianos cuyos respectivos potenciales externos difieren en más de una constante no pueden tener estados fundamentales con la misma densidad electrónica.*

El potencial externo, el cual corresponde a los potenciales de interacción núcleo-núcleo en ausencia de un campo electromagnético, está determinado unívocamente por la densidad electrónica, es decir, existe una relación uno a uno entre la densidad electrónica del estado fundamental y el potencial externo, dicho de otra forma, si tenemos dos sistemas no degenerados de N electrones cuyos potenciales externos son diferentes, entonces, el teorema asegura que, las funciones de onda representativas del sistema y en consecuencia la densidad electrónica, deben ser distintas, lo que implica que la identidad de un sistema electrónico queda determinado si se especifica el número de electrones y el potencial externo.

La energía expresada como una funcional de la densidad electrónica viene expresada por

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r)\vartheta(r)dr$$

En donde

$F[\rho] = \langle V_{ee} \rangle + \langle T \rangle$ , denominado funcional universal, es independiente del potencial externo y es el gran desconocido.

Un detalle a tener en cuenta es que el teorema prohíbe que dos sistemas diferentes tengan la misma densidad, pero no garantiza que, dada una densidad, exista al menos un sistema con esa densidad. En tal caso, tanto el funcional como la densidad quedarían indefinidos.

**Teorema 2:** También llamado desigualdad de Hohenberg-Kohn, y no es más que una consecuencia del principio variacional, y establece que:

$$E[\rho] \leq F[\rho'] + \int v(r)\rho' dr$$

Y se puede enunciar de la siguiente manera:

*El mínimo del funcional  $E[\rho] = F[\rho'] + \int v(r)\rho' dr$  se obtiene cuando  $\rho'$  es la densidad del estado fundamental  $\rho_0$  asociada al potencial externo  $v(r)$ .*

### 3.7. MODELO Y ECUACIONES DE KOHN-SHAM

El aporte de Kohn y Sham fue presentar una forma de aproximar al funcional universal  $F[\rho]$ . Para lograr este propósito, Kohn y Sham recurrieron a un experimento ficticio el cual está constituido por un sistema de electrones no interactuantes. Esto significa que tal sistema puede estar representado por un determinante de Slater cuyos elementos son funciones que representan a cada uno de los electrones del sistema  $\phi_i$ .

La premisa del método de Kohn-Sham, se puede resumir de la siguiente manera: el problema de  $N$  partículas interactuantes entre sí, y confinadas en un cierto potencial externo  $v(r)$ , se redefine en términos de un sistema artificial donde las partículas no interactúan pero se mueven bajo la acción de un distinto potencial efectivo  $V_{KS}$ , el cual este, debe modelar los efectos de la interacción del sistema físico original de forma que ambos problemas sean equivalentes, es decir, tengan la misma distribución de densidad y por lo tanto la misma energía.

Para desarrollar la idea, Kohn-Sham parten de un sistema de partículas no interactuantes, en donde la energía cinética viene dada por

$$T_S[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle$$

En donde naturalmente, esta energía cinética de referencia no representa a la energía cinética de nuestro sistema real  $T$ , y por lo tanto existe una diferencia

$$\Delta T = T[\rho] - T_S[\rho]$$

De la misma manera para la interacción electrón-electrón en el funcional Hohenberg y Kohn, existen dos partes,

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \text{ (interacción coulumbica)}$$

En la cual también existe una diferencia con respecto a nuestro sistema real.

A esta suma de las diferencias de nuestros dos sistemas, es lo que se conoce como la funcional de energía de intercambio y correlación electrónica, y se define como:

$$E_{XC}[\rho] = Q[\rho] - J[\rho] + T[\rho] - T_S[\rho]$$

Por lo que según el primer teorema de Hohenberg y Konh, y teniendo en cuentas las condiciones de ortonormalidad de los espin-orbitales, la energía de sistema tendría la forma:

$$E[\rho] = \int \rho(r)\vartheta(r)dr + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{XC}[\rho] - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \gamma_{ij} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij})$$

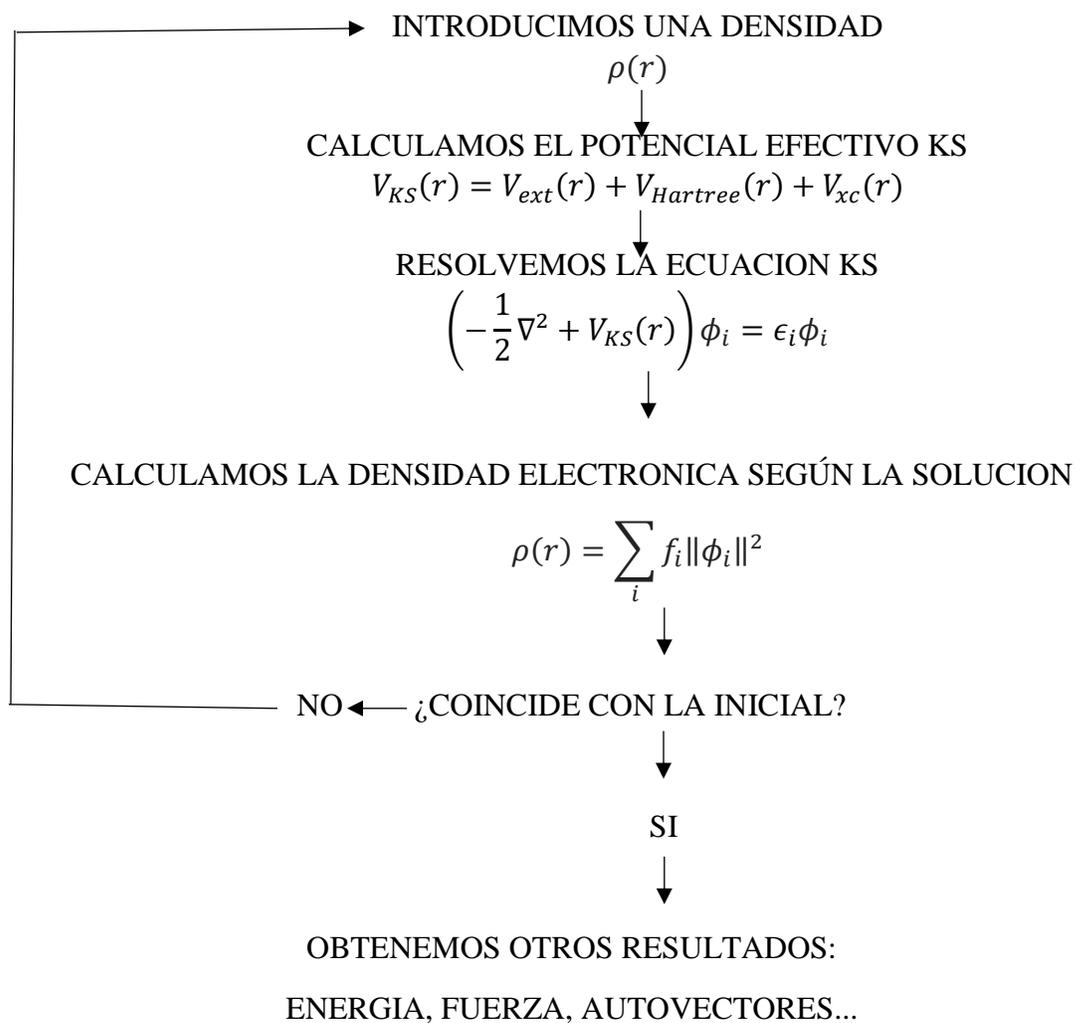
Que se minimiza respecto a  $\phi_i$ , dando como resultado la ecuación de autovalores Konh-Sham que debe cumplir el orbital  $\phi_i$ , es decir:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} + \vartheta(r) \right) \phi_i = \epsilon_i \phi_i$$

O también:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS} \right) \phi_i = \epsilon_i \phi_i$$

Resultando así un método iterativo y autoconsistente llamado modelo de Kohn-Sham, que se resume según el siguiente esquema:



El esquema muestra que, partiendo de una densidad electrónica de prueba,  $\rho^{prueba}(r)$ , se puede construir el potencial de Kohn-Sham  $V_{KS}$ , que luego será usado para resolver la ecuación de Kohn-Sham y así obtener los orbitales  $\phi_i$  que satisfacen esta ecuación; posteriormente, estos orbitales serán usados para construir otra densidad electrónica que será usada para repetir el proceso.

### **3.8. CLUSTERS DE COBRE Y SUS APLICACIONES**

Los clústeres de cobre aún siguen siendo un terreno inexplorado, por lo que hay pocas aplicaciones de los clústeres atómicos de cobre. Entre estas pocas, cabe mencionar, el uso de clústeres de cobre en las reacciones de ciclotrimerización con elevada selectividad [10], para la reacción de Suzuki de acoplamiento entre haluros y ácidos borónicos[11], para la cicloadición de azidas a alquinos terminales[12], para la electroreducción de oxígeno[13], para la reducción fotocatalítica de azul de metileno a azul de leucometileno.[14], para la detección de metales pesados contaminantes como  $Pb^{2+}$  [15], y en el caso de esta tesis, para la posible absorción y activación de  $CO_2$ .

## **4. MATERIALES Y METODOS**

### **4.1. DESCRIPCION DE LA METODOLOGIA DE TRABAJO**

Se planteó la siguiente metodología: se empezó por una revisión bibliográfica de artículos teóricos realizados sobre el dióxido de carbono y su adsorción sobre clústeres de cobre empleando el método de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), estos artículos fueron consultados de la base de datos y recursos electrónicos de la universidad de Córdoba y Google académico.

Para estudiar la estabilidad dinámica de los complejos  $Cu_nCO_2$  se partió de los resultados obtenidos por Wilmer Nuñez De los Reyes en su trabajo titulado como “Estudio de clústeres de cobre ( $Cu_n$  n=2-5) como almacenadores de  $CO_2$  usando métodos de primeros principios”[16] en donde se realizó los siguientes pasos: como primer punto hizo un estudio de convergencia para conocer la energía de corte ( $E_{cutoff}$ ) y tamaño de celda unidad, esto para ajustar el número de ondas planas y evitar interacciones entre imágenes periódicas. Posteriormente caracterizó tanto las propiedades estructurales como electrónicas de los clústeres ( $Cu_n$ ; n=2-5) en vacío, para obtener geometrías de

optimización, nivel de energía HOMO-LUMO y energía de unión por átomo. Luego identificó los isómeros de mayor estabilidad calculando energía de enlace de los pequeños clústeres de su estudio, y posterior análisis de los sitios de adsorción de CO<sub>2</sub> sobre dichos isómeros de baja energía. Por último, estudió los sistemas Cu<sub>n</sub>CO<sub>2</sub> que presentaron más baja energía de adsorción realizando la caracterización de sus propiedades estructurales y electrónicas.

Ahora, para nuestro trabajo, partimos de estos complejos Cu<sub>n</sub>CO<sub>2</sub> energéticamente más estables reportados, y examinamos sus propiedades vibracionales para saber si también son dinámicamente estables. Para esto empleamos el paquete QUANTUM ESPRESSO y PHONOPY.

#### **4.2. QUANTUM ESPRESSO**

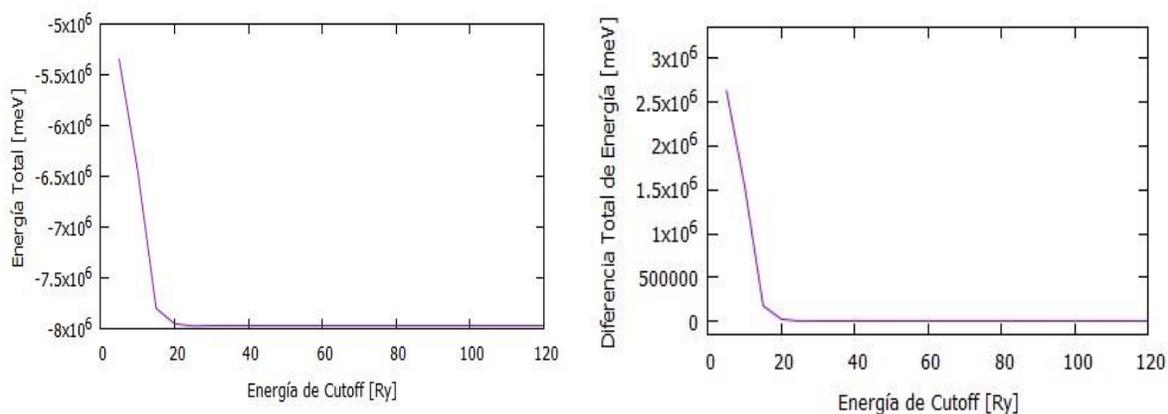
El paquete Quantum-ESPRESSO es un software multipropósito y multiplataforma para cálculos ab-initio y de sistemas de materia condensada (periódico y desordenada). Los códigos en el paquete son basados en la Teoría del Funcional Densidad y en una descripción de ondas planas/pseudopotencial del estado electrónico fundamental y es idealmente apropiado para las optimizaciones estructurales.

#### **4.3. PHONOPY**

Es un paquete de código abierto para cálculo de fonones a nivel armónicos y cuasi-armónicos. El paquete puede obtener estructura de banda de fonones, DOS de fonones, DOS parciais, etc.

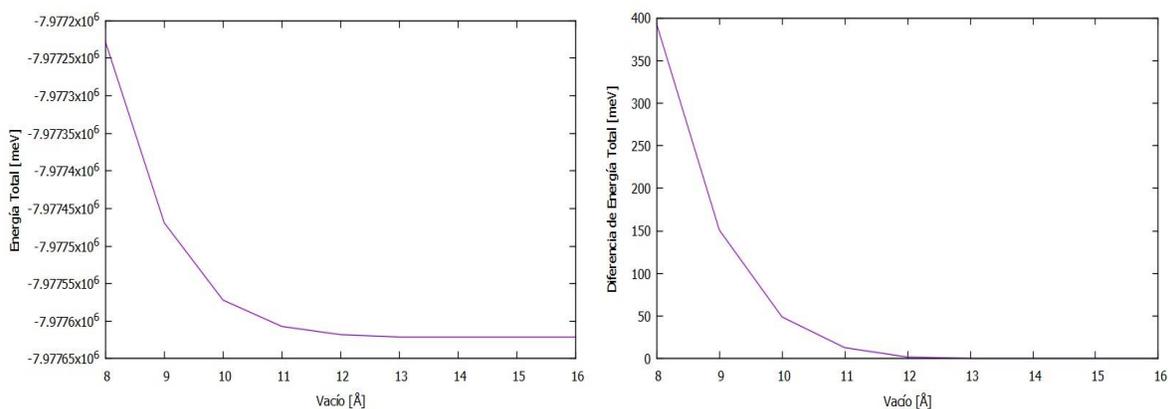
## 5. RESULTADOS Y ANALISIS

Los estudios realizados anteriormente por Wilmer muestran que para los sistemas  $Cu_n$  ( $n=2-5$ ), el punto de equilibrio entre la precisión de los cálculos y costo computacional se ajusta con una función de base formada por 55 ondas planas como se muestra en la **figura 3 (a) y 3 (b)**.



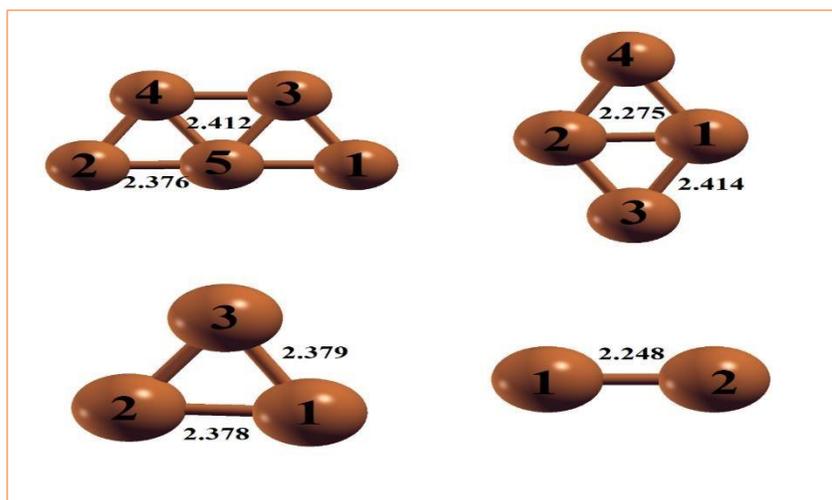
**Figura 3.** (a) Energía total en [meV/clúster  $Cu_5$ ] en función de la energía de Cutoff en [Ry] (b) Diferencia de Energía total [meV/clúster  $Cu_5$ ] en función de Energía de la Cutoff en [Ry]. [16]

Del mismo modo, los resultados obtenidos por el mismo, demuestran que a partir de una distancia de 16 Å como parámetro de red, las interacciones periódicas son despreciables, por lo que se puede asumir que el clúster se encuentra en un espacio vacío, tal como se observa en la **figura 4 (a) y 4 (b)**.



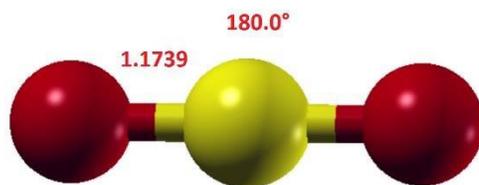
**Figura 4.** (a) Energía total en [meV/ Clúster  $Cu_5$ ] en función del vacío en Å (b) Diferencia de energía total en [meV/ Clúster  $Cu_5$ ] en función del vacío en Å.[16]

La implementación de los parámetros anteriores en los cálculos de relajación para los clúster  $Cu_n$  (n=2-5) conduce a la formación de las siguientes estructuras que corresponden a las de menor energía.

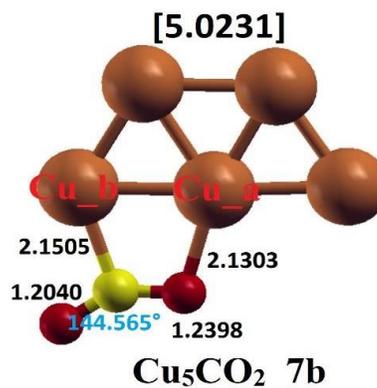
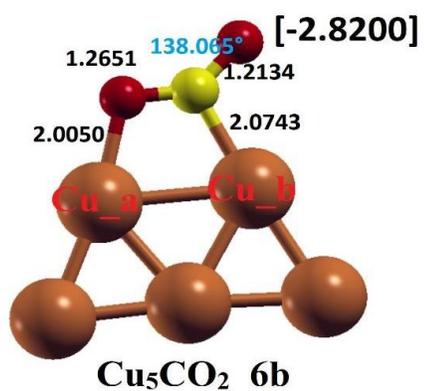
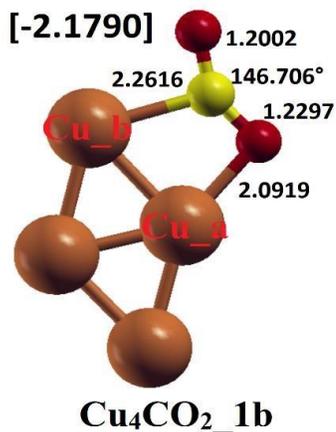
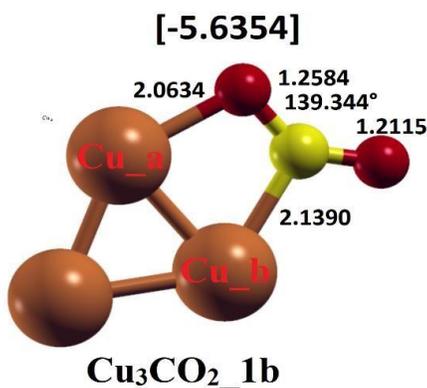


**Figura 5.** Estado fundamental de los isómeros más estables de los clústeres  $Cu_2$ ,  $Cu_3$ ,  $Cu_4$ ,  $Cu_5$  usados en el presente estudio DTF. Se ilustran las distancias de enlace (Å) más representativas en cada caso [16].

Las estructuras anteriores fueron sometidas a otro cálculo de relajación, pero esta vez con una molécula de  $CO_2$  cercana al clúster (menor a 1.6Å) y por diferentes puntos de geometría no equivalentes. Los resultados mostraron que, de todas las permutaciones hechas, solo 4 geometrías de  $Cu_nCO_2$  fueron de interés, debido a que son las únicas que satisfacen al mismo tiempo las condiciones de viabilidad física y activación de la molécula de  $CO_2$ . A continuación, se muestran las estructuras de los complejos  $Cu_nCO_2$  de mayor importancia investigativa reportadas en el estudio realizado por Wilmer Nuñez en su trabajo de investigación.



CO<sub>2</sub> fase gas



**Figura 6.** Sitios de adsorción de más baja energía de para Cu<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>\_1b, Cu<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>\_1b, Cu<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>\_6 y Cu<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>\_7b. Las energías de adsorción se muestran entre corchetes. Átomo de cobre, carbono y oxígeno en marrón, amarillo y rojo, respectivamente.[16]

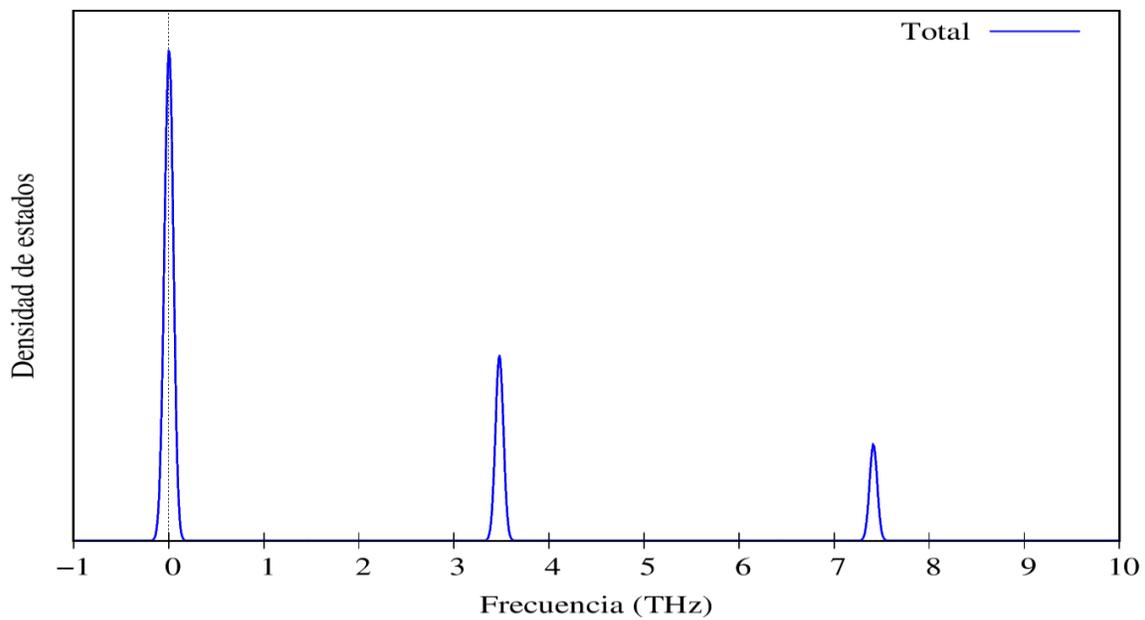
## 5.1. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE ESTABILIDAD DINÁMICA

En la **sección 5** se reportó las estructuras más estables para cada complejo  $Cu_nCO_2$  en el vacío, encontrando que la estructura más probable para el sistema  $Cu_3CO_2$  es aquella etiquetada como  $Cu_3CO_2_{1b}$  con energía de absorción de -5.6354 Kcal/mol, para  $Cu_4CO_2$  es la etiquetada como  $Cu_4CO_2_{1b}$  con energía de absorción de -2.1790 Kcal/mol, finalmente para el sistema  $Cu_5CO_2$  tenemos dos estructuras no equivalentes marcadas como  $Cu_5CO_2_{6b}$  y  $Cu_5CO_2_{7b}$  con energías de absorción de -0.282 Kcal/mol y 5.0231 Kcal/mol respectivamente, ahora, en esta sección se desarrolló un cálculo de fonones, que, por medio de la representación de la densidad de estados en función de la frecuencia, se buscó responder a la inquietud de saber si los sistemas  $Cu_nCO_2$  podían mantenerse estables aun cuando todo el sistema este vibrando.

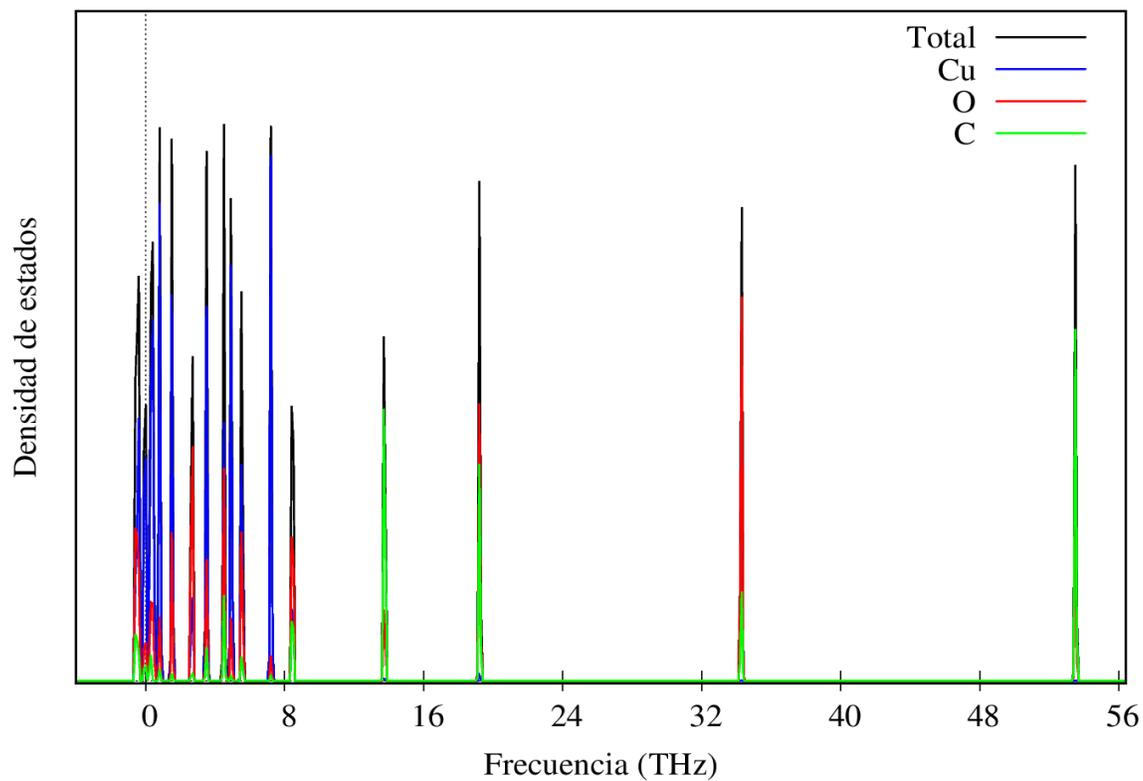
A continuación, se muestran las densidades de estado-frecuencia para las estructuras  $Cu_3CO_2_{1b}$ ,  $Cu_4CO_2_{1b}$ ,  $Cu_5CO_2_{6b}$  y  $Cu_5CO_2_{7b}$  respectivamente y para cada clúster desnudo  $Cu_n$  según el caso.

### **$Cu_3CO_2_{1b}$**

Los resultados de cálculos reportados en la sección 5 hemos visto que, la interacción  $Cu_3$  con  $CO_2$  conlleva a una quimisorción espontánea entre estas dos moléculas y que además en el complejo formado se ve una clara activación de la molécula de  $CO_2$  en donde el valor de  $E_{abs}$  de -5.6354 Kcal/mol confirma la viabilidad física del proceso. Sin embargo, cuando se compara la densidad de estado-frecuencia para el clúster de cobre desnudo  $Cu_3$  **figura 7** con la densidad de estado-frecuencia para  $Cu_3CO_2$  **figura 8** se vio claramente un aumento considerable en los modos de vibración para el  $Cu_3$  al unirse a la molécula de  $CO_2$ , pues se notó que la molécula de  $Cu_3$  presentaba pocos modos vibracionales en comparación al complejo formado. Además que, en el gráfico ahora aparecen picos de intensidad alta en frecuencias negativas para el complejo  $Cu_3CO_2$  que no presentaba el trímero desnudo, por lo que se concluye entonces que el sistema  $Cu_3CO_2$  no es dinámicamente estable, por ende en cualquier momento se puede dar la desorción de la molécula de  $CO_2$ .



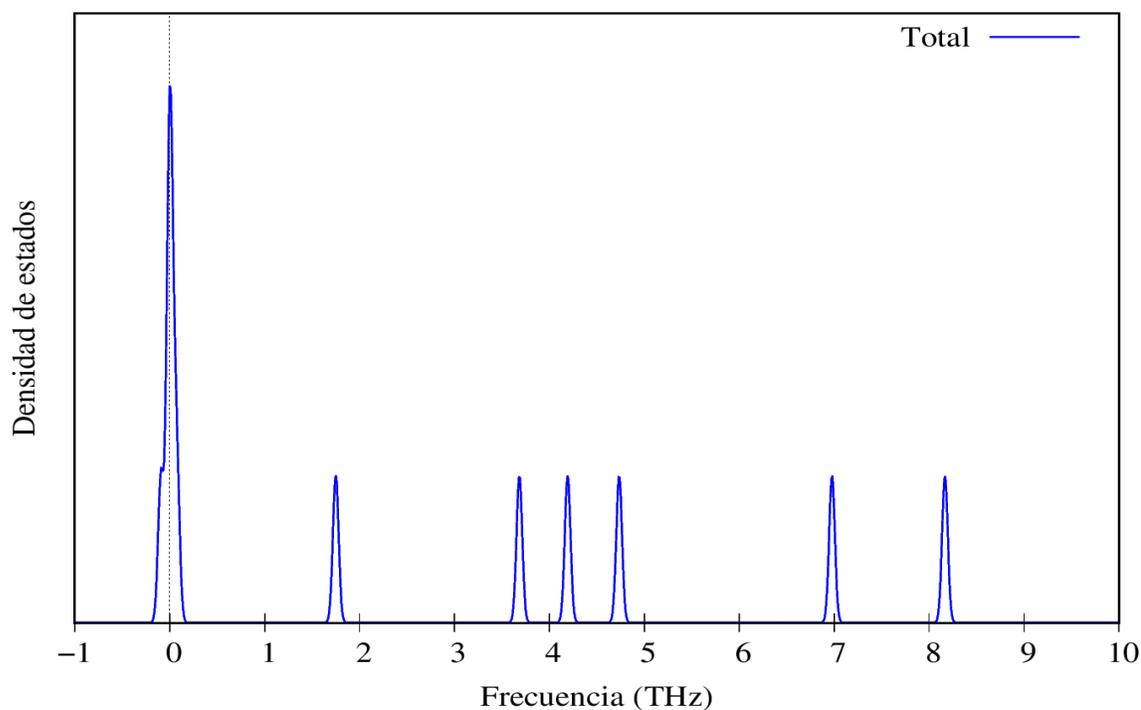
**Figura 7.** Densidad de estado-frecuencia para el clúster  $Cu_3$ .



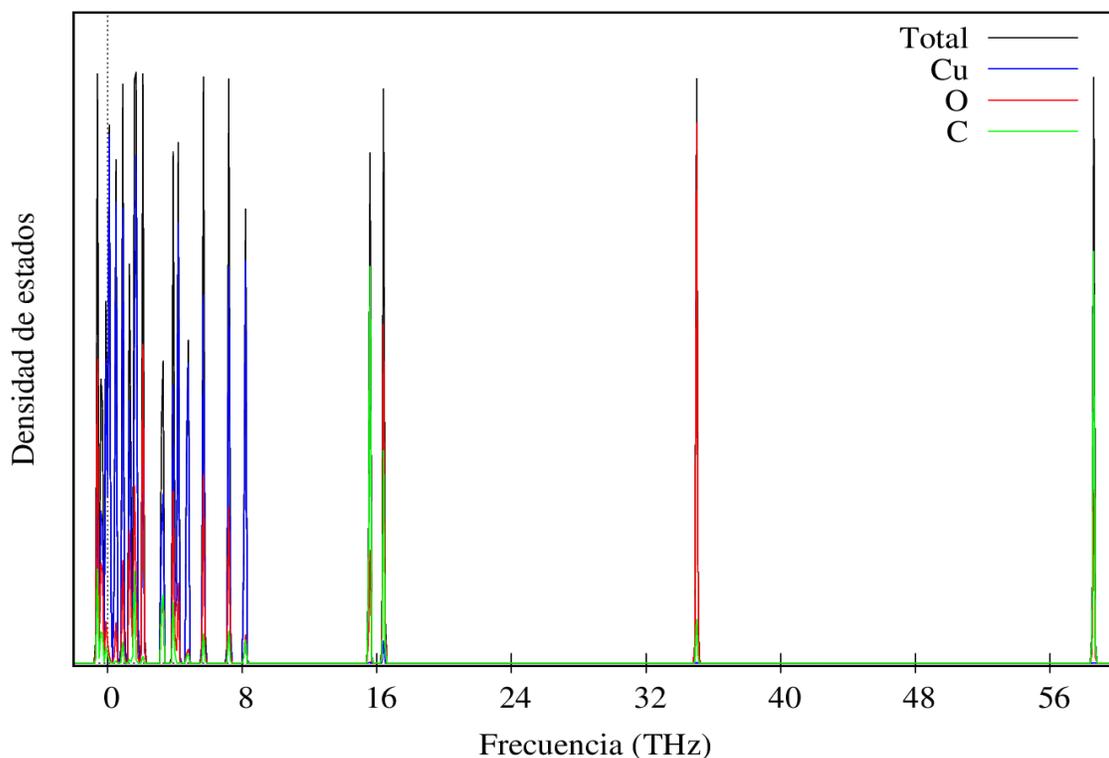
**Figura 8.** Densidad de estado-frecuencia para el complejo  $Cu_3CO_2_{1b}$ . densidades de cobre, carbono y oxígeno en azul, verde y rojo respectivamente, en negro la densidad total.

## ***Cu<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>\_1b***

Para la molécula de  $CO_2$  absorbida sobre  $Cu_4$ , en donde también hubo activación de la molécula de  $CO_2$  y formación de especie  $CO_2^{-\delta}$  con un valor de  $E_{abs}$  de  $-2.1790$  Kcal/mol que, al igual que el complejo anterior, el  $Cu_4CO_2$  también resulto ser físicamente viable y; a diferencia del  $Cu_3$  desnudo, el  $Cu_4$  muestra en su densidad de estado-frecuencia un mayor número de modos de vibración discretizados y esto es así porque, al ser el  $Cu_4$  más grande que el trímero, habrá un mayor número de grados de libertad vibracionales que se traducen en una mayor cantidad de modos de vibración, razón por la cual el complejo  $Cu_4CO_2$  presenta un amplio número de modos vibracionales que incluso parecieran solaparse y formar modos continuos en comparación al tetrámero desnudo con pocos modos y más discretos. Además, cuando se compara la densidad de estado-frecuencia para el clúster de cobre desnudo  $Cu_4$  **figura 9** con la densidad de estado-frecuencia para  $Cu_4CO_2$  **figura 10** se ve que el complejo  $Cu_4CO_2$  también presenta picos intensos a frecuencias negativas, por lo que se concluye entonces que el sistema  $Cu_4CO_2$  tampoco es dinámicamente estable, pues en cualquier momento se puede romper el sistema  $Cu_4CO_2$ .



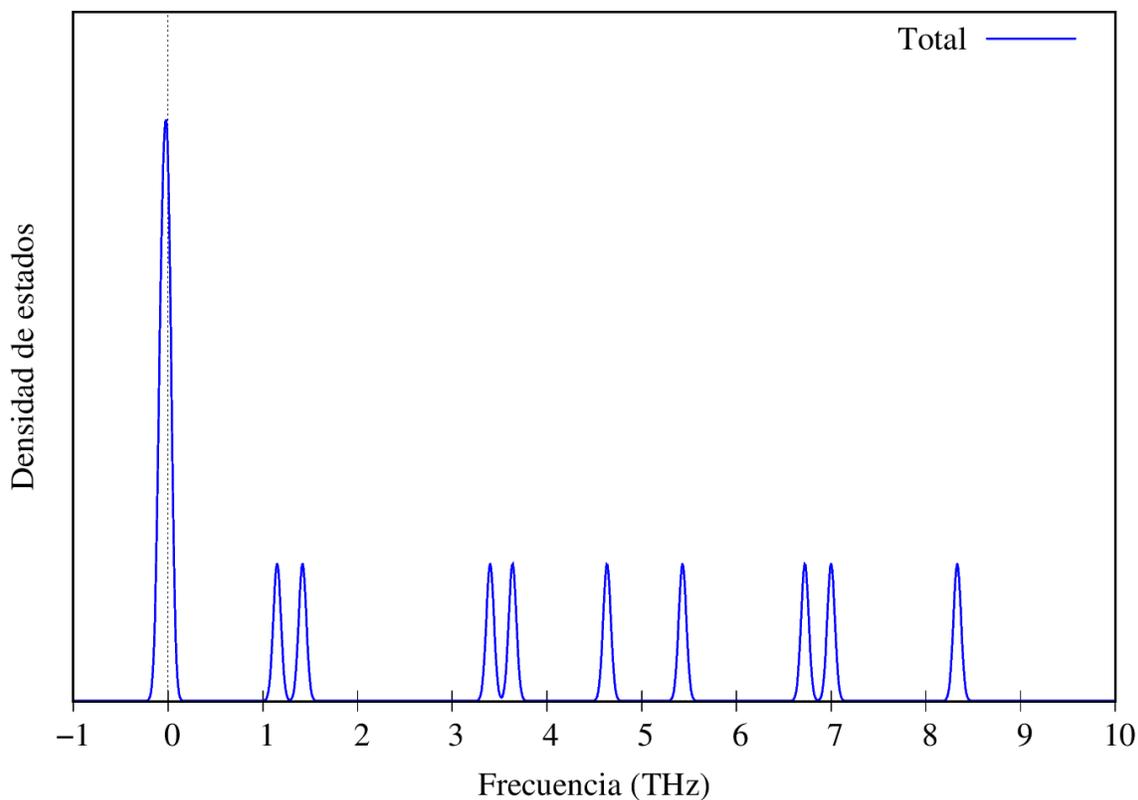
**Figura 9.** Densidad de estado-frecuencia para el clúster  $Cu_4$ .



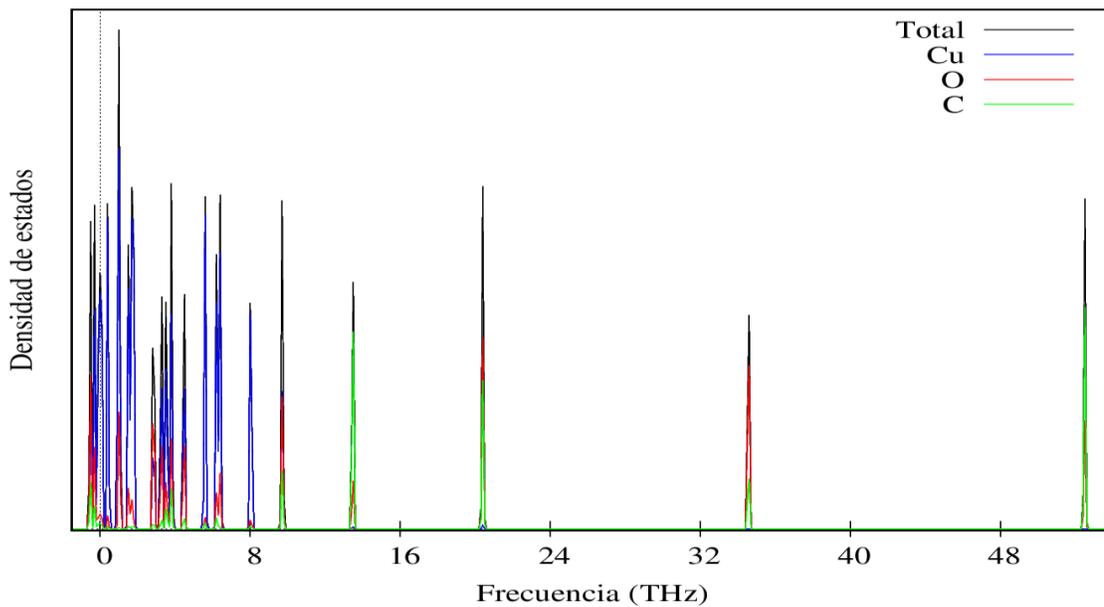
**Figura 10.** Densidad de estado-frecuencia para el complejo  $Cu_4CO_2-1b$ . densidades de cobre, carbono y oxígeno en azul, verde y rojo respectivamente, en negro la densidad total.

### **$Cu_5CO_2-6b$ y $Cu_5CO_2-7b$**

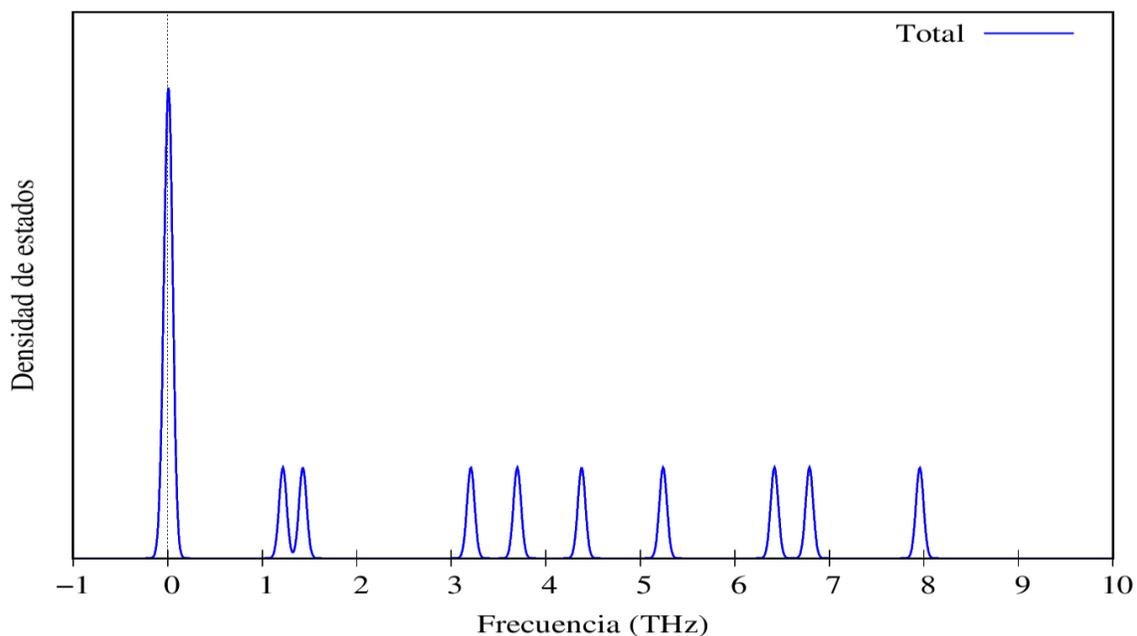
Se comparó las densidades de estado del pentámero desnudo para una configuración tipo  $Cu_5CO_2-6b$  respecto al isómero  $Cu_5CO_2-7b$  (que solo difieren en el sitio de absorción del  $CO_2$ ), y pudimos ver que el número de modos de vibración se conserva y solo se exhibe un despreciable corrimiento a frecuencias más altas por parte del clúster desnudo que forma parte de la configuración  $Cu_5CO_2-6b$ . El comportamiento de este clúster no fue muy diferente a los anteriores, pues también mostraron una mayor número de estados cuánticos vibracionales en regiones de baja frecuencia y una mayor separación entre picos a frecuencias más altas y en adición a que también presentaron picos en regiones de frecuencia negativa. Se concluye entonces que, si la molécula de dióxido de carbono llegase a unirse al clúster, nada evita que, sin la acción de una fuente externa, la molécula de  $CO_2$  se separe de nuestro clúster; de esta forma también se afirma que el complejo  $Cu_5CO_2$  es dinámicamente inestable.



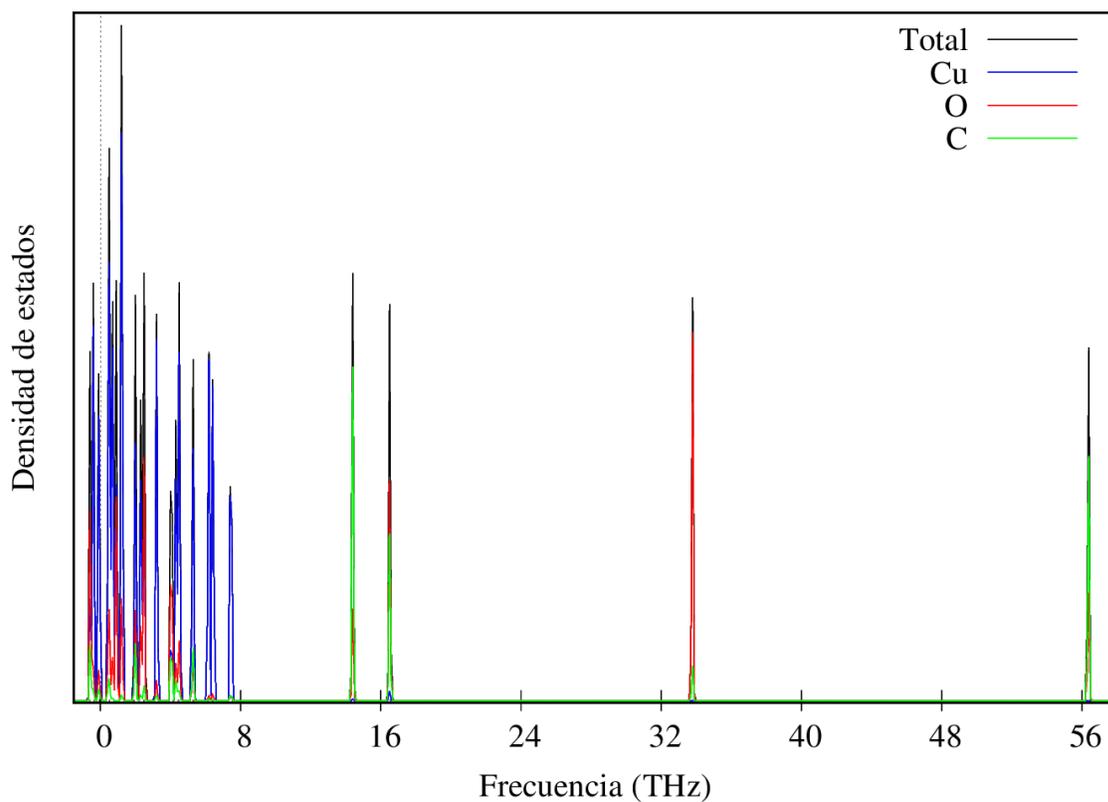
**Figura 11.** Densidad de estado-frecuencia para el clúster  $Cu_5$  en la configuración  $Cu_5CO_2_{-6b}$ .



**Figura 12.** Densidad de estado-frecuencia para el complejo  $Cu_5CO_2_{-6b}$ . densidades de cobre, carbono y oxígeno en azul, verde y rojo respectivamente, en negro la densidad total.



**Figura 13.** Densidad de estado-frecuencia para el clúster  $Cu_5$  en la configuración  $Cu_5CO_2_{7b}$ .



**Figura 14.** Densidad de estado-frecuencia para el complejo  $Cu_5CO_2_{6b}$ . densidades de cobre, carbono y oxígeno en azul, verde y rojo respectivamente, en negro la densidad total.

## 6. CONCLUSION

Se llevó a cabo un estudio teórico de estabilidad dinámica de sistemas  $Cu_nCO_2$  con  $n = 3 - 5$ , en el marco de teoría del funcional de la densidad (DFT). Reiteramos que son pocos los estudios referidos a formación de complejos clúster- molécula y ninguno referido a absorción y estabilidad dinámica de  $CO_2$  en clústeres de cobre según nuestro conocimiento, por lo que la importancia de este trabajo radica en la posibilidad de comprender en detalle los fenómenos de absorción- desorción y activación de dióxido de carbono en presencia de minúsculos clústers de cobre. En este trabajo se presentan las densidades de estado-frecuencia para el trímero, tetrámero y pentámero desnudos; así como también la de los 4 complejos  $Cu_nCO_2$  reportados por Wilmer Nuñez De los Reyes. Nuestros cálculos indican que los modos vibracionales para los clústers desnudos y unidos a la molécula de  $CO_2$  están discretizados, resultado bastante de acuerdo con la mecánica cuántica. A demás encontramos que, a medida que aumenta el tamaño del cluster aparecen mayor cantidad de modos vibracionales, esto debido a que al aumentar la complejidad molecular hay más grados de libertad vibracionales disponibles. Nuestros resultados también indican que los complejos  $Cu_3CO_2_{1b}$ ,  $Cu_4CO_2_{1b}$ ,  $Cu_5CO_2_{6b}$  y  $Cu_5CO_2_{7b}$  presentan picos a frecuencias negativas, por lo que se concluye que, todos los complejos  $Cu_nCO_2$  ( $n = 3 - 5$ ) son dinámicamente inestables por lo que los clústers  $Cu_n$  con  $n=3-5$  no pueden ser usados para almacenar  $CO_2$ . Sin embargo, como los clusters  $Cu_3$ ,  $Cu_4$  y  $Cu_5$  activan el  $CO_2$  a especies  $CO_2^{\delta-}$ , en consecuencia, si pueden usarse para catalizar reacciones de importancia industrial en donde uno de los sustratos sea la molécula de  $CO_2$  que de por sí es bastante inerte.

## 7. REFERENCIAS

- [1] Ramírez; K, (2007). Nuevo Regionalismo, cooperación energética y desarrollo de una nueva estrategia energética global: hacia una nueva política de transición. Universidad Complutense de Madrid.
- [2] Wang L, Chen W, Zhang D, Du Y, Amal R, Qiao S, et al. Surface strategies for catalytic CO<sub>2</sub> reduction: from two-dimensional materials to nanoclusters to single atoms. *Chem Soc Rev.* 28 de octubre de 2019;48(21):5310-49.
- [3] Qian M, Reber AC, Ugrinov A, Chaki NK, Mandal S, Saavedra HM, et al. Clusterassembled materials: Toward nanomaterials with precise control over properties. *ACS Nano.* 26 de enero de 2010;4(1):235-40.
- [4] González, V. P. (2017). Importancia de las interacciones de los clusters de plata con células tumorales humanas (Doctoral dissertation, Universidade de Santiago de Compostela).
- [5] Olivier; J, (2014). Clústeres Moleculares de Oro, Paladio y Cobre como catalizadores de reacciones orgánicas. Universidad Politécnica de Valencia. Pag:7-8.
- [6] Böyükata M, Belchior JC. Structural and energetic analysis of copper clusters: MD study of Cu<sub>n</sub> (n = 2-45). *J Braz Chem Soc.* 2008;19(5):884-93.
- [7] Calvo Fuentes, J.; Rivas Rey, J.; López-Quintela, M. A.; Rivas, J. Synthesis of Subnanometric Metal Nanoparticles. *Encycl. Nanotechnol.* 2011, 1–21. <https://doi.org/10.1007/978-90-481-9751-4>
- [8] Iglesia D, (2020). Estudio de la caracterización, purificación y propiedades catalíticas de clústeres cuánticos atómicos de cobre y plata. Universidad de Santiago de Compostela.
- [9] Jaque P, Toro-Labbé A. Characterization of copper clusters through the use of density functional theory reactivity descriptors. *J Chem Phys.* 15 de agosto de 2002;117(7):3208-18.
- [10] Judai, K.; Abbet, S.; Wörz, A. S.; Ferrari, A. M.; Giordano, L.; Pacchioni, G.; Heiz, U. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2003, 199, 103.
- [11] Thathagar, M. B.; Beckers, J.; Rothenberg, G. J. *Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 11858.
- [12] Durán Pachón, L.; van Maarseveen, J. H.; Rothenberg, G. *Adv. Synth. Catal.* 2005, 347, 2060.
- [13] Wei, W.; Lu, Y.; Chen, W.; Chen, S. J. *Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 2060
- [14] Vilar-Vidal, N.; Rivas, J.; Lopez-Quintela, M. A. *ACS Catal.* 2012, 2, 1693.
- [15] Vilar-Vidal, N.; Rivas, J.; Lopez-Quintela, M. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014.

[16] Nuñez De los Reyes, W. (2020). Estudio de clústeres de cobre (**C u N** N= 2-5) como almacenadores de co2 usando métodos de primeros principios.