



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**Propiedades electrónicas y estructurales de cúmulos
bimetálicos Au_mAg_n , $(m+n)=20$ con composición 1:3 y 1:1**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**F Í S I C O
P R E S E N T A:**

ALONSO EDUARDO VILADOMAT JASSO



**DIRECTOR DE TESIS:
DRA. BERTHA MOLINA BRITO**

Cd. Universitaria, D. F. 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

1. Datos del alumno

Viladomat

Jasso

Alonso Eduardo

55 5280 1955

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

410001415

2. Datos del tutor

Doctora

Bertha

Molina

Brito

3. Datos del sinodal 1

Doctora

Renela María

Valladares

Mc Neils

4. Datos del sinodal 2

Doctor

Luis Antonio

Pérez

López

5. Datos del sinodal 3

Doctor

Francisco Miguel de Jesús

Castro

Martínez

6. Datos del sinodal 4

Doctor

Eliel

Carvajal

Quiroz

7. Datos del trabajo escrito

Propiedades electrónicas y estructurales de
cúmulos bimetálicos Au_mAg_n , $(m+n)=20$ con
composición 1:3 y 1:1

109 p

2015

Palabras Clave

Bimetálicos, Nanoaleaciones, Nanociencia, Nanocúmulos, Au₂₀, Ag₂₀, Au₁₀Ag₁₀, Au₁₅Ag₅, DFT (Teoría Funcional de la Densidad)

Resumen

En la literatura existe la propuesta de usar átomos de plata para dopar a los cúmulos monometálicos, con el fin de mejorar las propiedades deseadas del cúmulo, catalíticas, ópticas o electrónicas, ya que la sinergia entre el oro y la plata permite construir isómeros estables basados en la estructuras de los cúmulos puros. Este tipo de propuestas ha incrementado el interés en estudiar a los nanocúmulos bimetálicos. Se ha descubierto que el isómero piramidal de Au₁₆Ag₄, con los átomos de plata en las puntas, presenta una mayor energía HOMO-LUMO que la del cúmulo de oro puros con propiedades catalíticas y ópticas de interés. Otros resultados muestran que los bimetálicos de oro y plata para veinte átomos con 1, 2, 3 y 4 platas tienden a conservar la estructura piramidal como la mas estable; sin embargo aún es escasa la investigación para las diferentes posibles proporciones Au:Ag, imposibilitando afirmar si la estructura piramidal es forecida para cualquier proporción. Este tipo de respudados muestran que es posible mejorar las propiedades de los cúmulos puros al formar cúmulos bimetálicos de oro y plata. En la actualidad existe poca evidencia experimental y teórica sobre las propiedades de los cúmulos bimetálicos Au_nAg_m debido a la complejidad y gran cantidad de posibles homótopos para cada isómero que este tipo de moléculas tienen.

En este trabajo se presenta un estudio basado en la Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT) dentro de la aproximación relativista ZORA escalar, de las propiedades estructurales, electrónicas y vibracionales de cúmulos Au_mAg_n, (m + n) = 20, m:n = 1:0, 3:1, 1:1 y 0:1. Nuestros resultados muestran que las estructuras de más baja energía para los cúmulos bimetálicos neutros son composómeros piramidales, que energéticamente se favorece la segregación de los átomos de plata en sitios de alta coordinación, y que la energía HOMO-LUMO aumenta al dopar los cúmulos monometálicos con átomos de oro o plata.

Agradecimientos

Agradezco primeramente a mi familia, mis padres Lissette Jasso Fouilloux, Alonso Viladomat Alonso, por su apoyo, paciencia y amor, a mi hermana Mariette Viladomat Jasso y mi primo Alan Viladomat Morales. También quiero agradecer a Rocío Yvonne Martínez Quiroz por su apoyo y fé en este trabajo de investigación. Agradezco a mi abuela Leticia Fouilloux Vásquez, a mi tía Angélica Jasso Fouilloux, Claudia Fouilloux, Daniel Martinez Hoyo y Rosa María Hoyo por su ayuda durante mis estudios de licenciatura. Sin su ayuda esta tesis de licenciatura no sería posible.

Quiero agradecer a mi asesora Dra. Bertha Molina Brito por su dirección en este Proyecto de Tesis y a mis sinodales, Dr. Eliel Carvajal, Dra. Renela María, Dr. Luis Antonio y al Dr. Francisco Miguel de Jesús por sus sugerencias y comentarios en la revisión de este trabajo.

Agradezco al Dr. Jorge Ramón Soto Mercado por compartir su conocimiento y por su asesoría en en mi Servicio Social.

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM proyecto PAPIIT IN119811 Propiedades electrónicas y estructurales de cúmulos bimetálicos Au_mAg_n , $(m+n)=20$ con composición 1:3 y 1:1. Agradezco a la DGAPA-UNAM por la beca recibida durante la realización de este proyecto de investigación.

Agradezco a la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de la Información por los recursos de cómputo proporcionados para la realización de esta tesis. Sin estos apoyos esta tesis de licenciatura no hubiese sido posible.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Inicios de la nanociencia	1
1.2. Motivación	1
1.3. Objetivos	3
2. Antecedentes	5
2.1. Au ₂₀	5
2.1.1. Resultados experimentales	6
2.1.2. Resultados teóricos	9
2.2. Ag ₂₀	12
2.2.1. Resultados experimentales	13
2.2.2. Resultados teóricos	13
2.3. Bimetálicos	17
2.3.1. Bimetálicos con veinte átomos	18
3. Marco Teórico	23
3.1. Aproximación Born-Oppenheimer	23
3.2. Teoremas de P. Hohenberg y W. Khon	25
3.2.1. Método autoconsistente	28
3.3. Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA)	31
3.4. Funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).	32
3.5. Aproximación Regular de Orden Cero (ZORA)	32
3.6. Bases	35
3.6.1. Bases con funciones tipo Gaussianas (GTO)	36
3.6.2. Bases con funciones tipo Slater (STO)	36
3.6.3. Orbitales con varias ζ	37
3.6.4. Funciones de polarización	38

ÍNDICE GENERAL

4. Resultados y análisis	39
4.1. Au ₂₀ y Au ₂₀ ^{±1}	39
4.1.1. Propiedades estructurales, electrónicas y vibracionales de Au ₂₀	40
4.1.2. Propiedades estructurales y electrónicas de Au ₂₀ ⁺¹	43
4.1.3. Propiedades estructurales y electrónicas de Au ₂₀ ⁻¹	47
4.1.4. Espectro IR de los isómeros D _{2d} Au ₂₀ ^{±1}	47
4.2. Ag ₂₀ y Ag ₂₀ ^{±1}	49
4.2.1. Propiedades estructurales, electrónicas y vibracionales de Ag ₂₀	50
4.2.2. Propiedades estructurales y electrónicas de Ag ₂₀ ⁺¹	54
4.2.3. Propiedades estructurales y electrónicas de Ag ₂₀ ⁻¹	55
4.3. Au ₁₅ Ag ₅ y Au ₁₅ Ag ₅ ^{±1}	57
4.3.1. Propiedades estructurales, electrónicas y vibracionales de Au ₁₅ Ag ₅	59
4.3.2. Propiedades estructurales y electrónicas de Au ₁₅ Ag ₅ ⁺¹	64
4.3.3. Propiedades estructurales y electrónicas de Au ₁₅ Ag ₅ ⁻¹	65
4.3.4. Espectro IR de los isómeros C _{3v} Au ₁₅ Ag ₅ y C _s Au ₁₅ Ag ₅ ^{±1} . . .	67
4.4. Au ₁₀ Ag ₁₀ y Au ₁₀ Ag ₁₀ ^{±1}	69
4.4.1. Propiedades estructurales, electrónicas y vibracionales de Au ₁₀ Ag ₁₀	70
4.4.2. Propiedades estructurales y electrónicas de Au ₁₀ Ag ₁₀ ⁺¹	74
4.4.3. Propiedades estructurales y electrónicas de Au ₁₀ Ag ₁₀ ⁻¹	75
4.4.4. Espectro IR de los isómeros C _s Au ₁₀ Ag ₁₀ ^{0,±1}	77
4.5. Tendencia de las propiedades en función de la proporción	77
5. Conclusiones	83
A. Definiciones	85
A.1. Densidad electrónica	85
A.2. Isómero	86
A.3. Homótopo	86
A.4. Composómero	86
Referencias	87

Índice de figuras

2.1.1. Imagen tomada con HAADF-STEM, se usó un tenue rayo de electrones de $\sim 8,8 \times 10^3 \text{ \AA}^{-2}$ para la toma de cada cuadro (tomada de [15]).	7
2.1.2. Espectros vibracionales. (A) y (B) son los espectros obtenidos experimentalmente para los cúmulos Au_{20}Kr y Au_{19}Kr respectivamente. Las gráficas (C) y (D) representan el espectro de absorción infrarrojo calculado teóricamente para los cúmulos Au_{20} y Au_{19} respectivamente. (imagen obtenida de la referencia [19]).	8
2.1.3. Estructura de Au_{20} ligada a cuatro trifosfinas tripodales (PP_3). El arreglo del cúmulo puede ser formulado como $[\text{Au}_{20}(\text{PP}_3)_4]\text{Cl}_4$. a) Las etiquetas de color corresponden a dorado para Au, naranja para P, gris para C y verde para Cl; los hidrógenos fueron omitidos. Esta estructura fue reportada y determinada en la referencia [20]. b) Estructura para la misma molécula reportada en la referencia [21].	8
2.1.4. Distribución a lo largo del tiempo de la molécula Au_{20}NCs inyectada en un ratón normal (A), en un ratón afectado por un tumor con células HeLa (B) y un ratón con un tumor con células A549 (C). Los tumores están marcados con flechas de color blanco. (ref [16]).	9
2.1.5. Diferentes estructuras esqueléticas usadas durante el estudio teórico-experimental reportado en la referencia [18]. La estructura tetraédral (A) fue reportada como la más estable.	10
2.1.6. Espectro de absorción calculado para Au_{20} . Se usaron dos funcionales diferentes para calcularlo, la estructura no muestra diferencias pero el espectro muestra desplazamientos en varios picos de absorción y cambios en sus intensidades. (tomada [14]).	11
2.1.7. Comparación de los orbitales moleculares de Au_{20} (a) y de OsH_4 (b), la imagen fue obtenida de la referencia [27].	11

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1.8. En la izquierda se muestra el cúmulo Au_{20}^{+2} más estable, en la derecha el Au_{20}^{-2} más estable. Las distancias interatómicas se muestran en Å. ([29])	12
2.2.1. Molécula 2.2.1 vista superior (izquierda) y vista lateral (derecha). Los colores corresponden a: violeta para Ag, amarillo para S, gris para C, azul para N y rojo para O (figura obtenida de [32]).	13
2.2.2. La solución formada con la molécula 2.2.1 fue expuesta paulatinamente a la lámpara UV de 365 nm durante 6 segundos una vez que fue enfriada a 77 K (figura obtenida de [32]).	14
2.2.3. Comparación de estructuras reportadas en diferentes artículos como las más estables. Las etiquetas corresponden a las referencias: a) [33], b) [30], c) [17], d) [34], e) [14], f) [35], g) [36], h) [37].	14
2.2.4. En la imagen de la izquierda se muestran los espectros de absorción calculados para tres isómeros diferentes, iso 1, iso 2 e iso 3, los isómeros se encuentran en la parte de arriba de las gráficas y están ordenados respectivamente de izquierda a derecha en orden de energía. La gráfica en negro corresponde al espectro de absorción obtenido experimentalmente [38]. En la imagen de la derecha se muestra el espectro de absorción para el cúmulo que se encuentra en la parte de arriba, el espectro de absorción calculado corresponde a la gráfica en rojo continuo; en negro continuo es el obtenido experimentalmente y la gráfica en rojo punteado le corresponde al espectro del isómero de abajo [36].	15
2.2.5. Espectros de absorción de los isómeros reportados como los más estables. Los espectros se calcularon teóricamente con diferentes funcionales. Las etiquetas corresponden a las referencias a) [14], b) [39], c) [40].	16
2.3.1. Imagen de cúmulos bimetálicos estables formados con átomos de oro y plata. La imagen fue obtenida de la referencia [12]	17
2.3.2. Geometrías de las nanoaleaciones $(\text{AgAu})_n$ con $n=20$ (primera fila), 30 (segunda fila), 98 (tercera fila) antes (izquierda) y después (derecha) de la reoptimización con DFT. (Ref [6])	18
2.3.3. Imagen de los cúmulos reportados en la referencia [11]. Las gráficas muestran la densidad de estados por unidad de energía, el valor de E_g representa la diferencia de energía de los orbitales HOMO y LUMO.	19

2.3.4. Cúmulos optimizados $\text{Au}_{10}\text{Ag}_{10}$ y $\text{Au}_{12}\text{Ag}_8$, las energías relativas en eV se muestran entre paréntesis. Los átomos de oro están mostrados de color oscuro y los de plata en color claro.	20
2.3.5. Gráfica de la probabilidad de reacciones con el CO por cantidad de átomos; se puede observar la disminución de la probabilidad en los impares.	20
3.6.1. Comparación de un orbital tipo Slater con uno tipo Gaussiano, el exponente orbital para ambas está fijo en 1.0 (Imagen tomada de la referencia [56]).	37

ÍNDICE DE FIGURAS

Índice de cuadros

4.1.1. Estructuras de más baja energía obtenidas para el Au ₂₀ . Energía relativa respecto al de más baja energía (E_{rel} en eV) y la diferencia HOMO-LUMO (E_{H-L} en eV).	41
4.1.2. Orbitales Moleculares del cúmulo Au ₂₀ con simetría a) T _d , b) C ₁ , c) C _s . En la izquierda se muestra el HOMO de cada isómero. En la derecha se muestra el LUMO.	42
4.1.3. Distribución de carga para los cúmulos de Au ₂₀ con simetría a) T _d , b) C ₁ y c) C _s	44
4.1.4. Espectro IR para los cúmulos de Au ₂₀ con simetría a) T _d , b) C ₁ y c) C _s	45
4.1.5. Estructuras de más baja energía obtenidas para el Au ₂₀ ⁺¹ . Energía relativa respecto al de más baja energía (E_{rel}).	45
4.1.6. Distribución de carga para los cúmulos de Au ₂₀ ⁺¹ con simetría a) D _{2d} , b) C ₁ y c) C ₁	46
4.1.7. Estructuras de más baja energía obtenidas para el Au ₂₀ ⁻¹ . Energía relativa respecto al de más baja energía (E_{rel}).	47
4.1.8. Distribución de carga para los cúmulos de Au ₂₀ ⁻¹ con simetría a) D _{2d} , b) C ₁ y c) C ₁	48
4.1.9. Espectro IR para los cúmulos a) T _d Au ₂₀ , b) D _{2d} Au ₂₀ ⁺¹ y c) D _{2d} Au ₂₀ ⁻¹	49
4.2.1. Estructuras de más baja energía obtenidas para el Ag ₂₀ . Energía relativa respecto al de más baja energía (E_{rel} en eV) y la diferencia HOMO-LUMO (E_{H-L} en eV).	51
4.2.2. Orbitales Moleculares del cúmulo Au ₂₀ con simetría a) T _d , b) C _s , c) C ₁ . En la izquierda se muestra el HOMO de cada isómero. En la derecha se muestra el LUMO. En la estructura T _d Ag ₂₀ el HOMO es un orbital con simetría E y el LUMO un orbital con simetría T	52
4.2.3. Distribución de carga para los cúmulos de Ag ₂₀ con simetría a) T _d , b) C _s y c) C ₁	53
4.2.4. Espectro IR para los cúmulos de Ag ₂₀ con simetría a) T _d , b) C _s y c) C ₁	54

ÍNDICE DE CUADROS

4.2.5. Estructuras de más baja energía obtenidas para el Ag_{20}^{+1} . Energía relativa respecto al de más baja energía (E_{rel} en eV).	55
4.2.6. Distribución de carga para los cúmulos de Ag_{20}^{+1} con simetría a) C_1 , b) C_1 y c) C_1	56
4.2.7. Estructuras de más baja energía obtenidas para el Ag_{20}^{-1} . Energía relativa respecto al de más baja energía (E_{rel} en eV).	57
4.2.8. Distribución de carga para los cúmulos de Ag_{20}^{-1} con simetría a) C_s , b) C_1 y c) D_{2d}	58
4.3.1. Estructuras de más baja energía obtenidas para el $\text{Au}_{15}\text{Ag}_5$. Energía relativa respecto al de más baja energía (E_{rel} en eV) y la diferencia HOMO-LUMO (E_{H-L} en eV).	60
4.3.2. Orbitales Moleculares del cúmulo $\text{Au}_{15}\text{Ag}_5$ con simetría a) C_{3v} , b) C_s , c) C_s . En la izquierda se muestra el HOMO de cada isómero. En la derecha se muestra el LUMO.	61
4.3.4. Espectro IR para los cúmulos de $\text{Au}_{15}\text{Ag}_5$ con simetría a) C_{3v} , b) C_s y c) C_s	62
4.3.3. Distribución de carga para los cúmulos de $\text{Au}_{15}\text{Ag}_5$ con simetría a) C_{3v} , b) C_s y c) C_s	63
4.3.5. Estructuras de más baja energía obtenidas para el $\text{Au}_{15}\text{Ag}_5^{+1}$. Energía relativa respecto al de más baja energía (E_{rel} en eV) y la diferencia HOMO-LUMO (E_{H-L} en eV).	65
4.3.6. Distribución de carga para los cúmulos de $\text{Au}_{15}\text{Ag}_5^{+1}$ con simetría a) C_s , b) C_s y c) C_1	66
4.3.7. Estructuras de más baja energía obtenidas para el $\text{Au}_{15}\text{Ag}_5^{-1}$. Energía relativa respecto al de más baja energía (E_{rel} en eV) y la diferencia HOMO-LUMO (E_{H-L} en eV).	67
4.3.8. Distribución de carga para los cúmulos de $\text{Au}_{15}\text{Ag}_5^{-1}$ con simetría a) C_s , b) C_s y c) C_s	68
4.3.9. Espectro IR para los cúmulos a) C_{3v} $\text{Au}_{15}\text{Ag}_5$, b) C_s $\text{Au}_{15}\text{Ag}_5^{+1}$ y c) C_s $\text{Au}_{15}\text{Ag}_5^{-1}$	69
4.4.1. Estructuras de más baja energía obtenidas para el $\text{Au}_{10}\text{Ag}_{10}$. Energía relativa respecto al de más baja energía (E_{rel} en eV) y la diferencia HOMO-LUMO (E_{H-L} en eV).	71
4.4.2. Orbitales Moleculares del cúmulo $\text{Au}_{10}\text{Ag}_{10}$ con simetría a) C_s , b) C_1 , c) C_1 . En la izquierda se muestra el HOMO de cada isómero. En la derecha se muestra el LUMO.	72

4.4.3.Distribución de carga para los cúmulos de Au ₁₀ Ag ₁₀ con simetría a) C _s , b) C ₁ , c) C ₁	73
4.4.4.Espectro IR para los cúmulos de Au ₁₅ Ag ₅ con simetría a) C _s , b) C ₁ , c) C ₁	74
4.4.5.Estructuras de más baja energía obtenidas para el Au ₁₅ Ag ₁₀ ⁺¹ . Energía relativa respecto al de más baja energía (E _{rel} en eV) y la diferencia HOMO-LUMO (E _{H-L} en eV).	75
4.4.6.Distribución de carga para los cúmulos de Au ₁₀ Ag ₁₀ ⁺¹ con simetría a) C _s , b) C ₁ y c) C ₁	76
4.4.7.Estructuras de más baja energía obtenidas para el Au ₁₅ Ag ₁₀ ⁻¹ . Energía relativa respecto al de más baja energía (E _{rel} en eV) y la diferencia HOMO-LUMO (E _{H-L} en eV).	77
4.4.8.Distribución de carga para los cúmulos de Au ₁₀ Ag ₁₀ ⁻¹ con simetría a) C _s , b) C ₁ y c) C ₁	78
4.4.9.Espectro IR para los cúmulos a) C _s Au ₁₀ Ag ₁₀ , b) C _s Au ₁₀ Ag ₁₀ ⁺¹ y c) C _s Au ₁₀ Ag ₁₀ ⁻¹	79
4.5.1.a) Afinidad electrónica adiabática, b) potencial de ionización adiabático y c) diferencia HOMO-LUMO de los cúmulos más estables T _d Au ₂₀ , T _d Ag ₂₀ , C _{3v} Au ₁₅ Ag ₅ y C _s Au ₁₀ Ag ₁₀ en función de la proporción. . .	79
4.5.2.Espectro IR calculado para a) T _d Au ₂₀ , b) C _{3v} c) Au ₁₅ Ag ₅ , c) C _s Au ₁₀ Ag ₁₀ y d) T _d Ag ₂₀	81

ÍNDICE DE CUADROS

Capítulo 1

Introducción

1.1. Inicios de la nanociencia

El concepto de nanociencia es inicialmente atribuido a Richard Feynman tras mencionar en 1959 en una de sus pláticas visioneras que los principios y leyes de la física no contradicen la posibilidad de manipular las cosas átomo por átomo. En la actualidad contamos con instrumentos con una capacidad precisamente acorde a lo que Feynman predecía.

Los inicios del estudio de la nanociencia se deben principalmente a dos eventos: la invención de la microscopía por escaneo de efecto túnel y la microscopía de fuerza atómica, realizados en 1981 por Gerd Binnig y Heinrich Rohrer. Con esa herramienta fue posible observar el comportamiento de sistemas cuyo tamaño es del orden de los nanómetros. El entendimiento de los sistemas nanométricos ha resultado de gran importancia debido a la gran gama de aplicaciones que estos sistemas tienen, sin embargo, aún en la actualidad se desconoce la razón de muchos fenómenos presentes en los sistemas nanométricos y existe mucha polémica en el ámbito teórico de la nanociencia. En particular, el estudio de los sistemas formados por cúmulos de menos de una decena de átomos metálicos hasta de cientos de átomos es de gran interés, sobre todo por las aplicaciones y resultados experimentales que estos sistemas presentan, este tipo de cúmulos se le conocen como nanocúmulos metálicos.

1.2. Motivación

Recientemente se han desarrollado métodos experimentales que muestran la propiedad de catálisis, así como propiedades ópticas y magnéticas en los nanocúmulos metálicos de oro y plata, en estos experimentos se muestra también que las propiedades del cúmulo y su eficiencia en la aplicación deseada varían enormemente, entre

1. INTRODUCCIÓN

otras variables, en función a la geometría, tamaño, carga y arreglo atómico del nanocúmulo. Una de las aplicaciones propuestas para estos nanocúmulos de oro consiste en la detección de agentes biológicos externos, ya que se ha detectado que emiten luz en el visible al enlazarse con cadenas de ADN. El color que es emitido cambia por distintos factores, tales como el tamaño, la geometría o cantidad de átomos del cúmulo, así como de la cadena misma de ADN [1, 2]. Los nanocúmulos metálicos también tienen aplicación al realizar diversas reacciones químicas, en particular, se ha descubierto que catalizan eficientemente la conversión de monóxido de carbono a dióxido de carbono o bien en la catálisis con alguna sustancia deseada [3, 4, 5, 6, 7]. Existen estudios recientes que buscan implementar este tipo de nanocúmulos en la detección y destrucción de células cancerígenas usando luz infraroja para excitar al cúmulo y matar las células cancerígenas sin afectar a las células sanas [8, 9], sin embargo, es necesario mas investigación en ese tipo de tratamientos ya que el tamaño del nanocúmulo puede filtrarse en las células sanas y dañarla de algún modo, provocando efectos tóxicos en el cuerpo del paciente. En la búsqueda de mejorar dichas propiedades de interés se han propuesto diferentes técnicas y métodos en la fabricación de los nanocúmulos metálicos, entre ellas, existe la propuesta de dopar al nanocúmulo con otro metal diferente de tal forma que las propiedades del átomo metálico nuevo en conjunto con las del metal previo, resulten en una mejoría o bien en una deseada propiedad nueva [10, 11]. Sin embargo, en muchos casos, al llevarse a la práctica el resultado experimental muestra un comportamiento distinto al esperado. Siguiendo la idea de construir nanoaleaciones se ha propuesto usar átomos de plata para dopar a los nanocúmulos de oro ya que sus diámetros son muy similares, dando lugar a que los nanocúmulos bimetálicos de oro y plata sean factibles de ser sintetizados. En tales nanoaleaciones se ha observado que algunas proporciones en particular presentan una sinergia entre los átomos que provoca un fuerte cambio en sus propiedades comparadas con aquellas de los cúmulos puros. Claramente, esta cualidad ofrece la posibilidad de variar o diseñar a priori las propiedades del cúmulo en función de la aplicación requerida [12, 13, 11].

Con la finalidad de obtener mas control y mejor entendimiento de los sistemas nanométricos se ha desarrollado una gran variedad de métodos tanto teóricos como experimentales. La teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) ha resultado ser muy exitosa en modelar el comportamiento de muchos sistemas nanométricos en su estado base, así como en el estudio del estado sólido, por lo tanto se espera que esta teoría sea prometedora para modelar el comportamiento y predecir las propiedades de los nanocúmulos bimetálicos de oro y plata.

1.3. Objetivos

En este trabajo de tesis de nivel de licenciatura se calculó con un método computacional basado en la teoría DFT, las propiedades de nanocúmulos bimetálicos de oro y plata de veinte átomos Au_nAg_m con proporciones n:m de 1:1, 3:1 y puros, usando una base triple Z (ζ) doblemente polarizada (TZ2P) para modelar los orbitales moleculares. En este trabajo se usó una aproximación de orden cero regular en el origen (ZORA por sus siglas en inglés, Zero-Order Regular Aproximation) al hamiltoniano de Dirac, en su formulación escalar relativista. Para aproximar el término de correlación e intercambio se utilizó el funcional de Perdiew, Burke Ernzerhof (PBE) dentro de la aproximación de gradiente generalizado (GGA). El objetivo de este trabajo es estudiar las propiedades estructurales, vibracionales y electrónicas de los cúmulos antes mencionados, con el fin de caracterizarlos y lograr entender su comportamiento en el estado base, así como, predecir los efectos en los cúmulos puros al ser dopados por Ag y Au.

1. INTRODUCCIÓN

Capítulo 2

Antecedentes

En el Capítulo 1 se ha destacado la importancia que tienen los nanocúmulos bimetálicos, en particular los de oro y plata. Cabe señalar que en la actualidad se ha realizado una intensa investigación en el ámbito teórico sobre nanocúmulos puros de oro y plata y existen varios resultados experimentales, principalmente para los cúmulos ionizados. En particular, para los cúmulos de Au_{20} y Ag_{20} se han encontrado varios reportes teóricos y experimentales, sin embargo, para los nanocúmulos bimetálicos la investigación teórica y experimental aún es escasa y con discrepancias en los resultados entre cada autor. En este capítulo se revisan brevemente algunos resultados publicados como antecedentes a este proyecto de investigación.

2.1. Au_{20}

El cúmulo Au_{20} , en comparación con los demás cúmulos aquí estudiados, es el que se tiene con mayor cantidad de resultados experimentales y teóricos reportados en la literatura.

Como es bien sabido, en la actualidad se ha concluido, tanto teórica como experimentalmente, que los cúmulos de Au_{20} tienen como estructura esquelética más estable la tetraédrica [14, 15]. Recientemente se han estudiado ampliamente, las propiedades de este cúmulo tetraédrico, entre las que destacan la propiedad catalítica ya mencionada en el capítulo 1 y su uso como tratamiento en tumores y cancerígenos [16], sus propiedades ópticas y su estabilidad al ser unido con alguna otra molécula de interés, así como la estabilidad del cúmulo al ser cargado principalmente de forma negativa Au_{20}^{-n} [17].

En general, la mayoría de la literatura muestra resultados que parecen concordar entre cada grupo de investigación, lo cual nos permite usar este cúmulo como

2. ANTECEDENTES

punto de partida para estudiar y comparar los demás cúmulos de interés con los que trabajaremos.

2.1.1. Resultados experimentales

La primera evidencia experimental de la estructura esquelética tetraédrica del Au_{20} fue reportada por Li et al. [18], quienes usaron espectrografía de fotoelectrones combinada con cálculos DFT para determinar la geometría adoptada por este cúmulo. Estos autores concluyeron que este cúmulo $T_d \text{Au}_{20}$ presenta una estructura muy estable con un HOMO-LUMO de 1.77 eV, mayor que el reportado para el fullereno C_{60} (1.57 eV).

Para confirmar la estructura esquelética tetraédrica del cúmulo de Au_{20} realizaron una microscopía por escaneo de transmisión de electrones tomando a dicho cúmulo como muestra, seleccionando el tamaño de los cúmulos usando una rendija de cobre recubierta con una película amorfa de carbono [15].

Durante el escaneo el cúmulo adquiría y perdía carga, Au_{20}^{\pm} , por lo tanto se observan ligeras deformaciones de la estructura piramidal (fig.2.1.1), mostrando de esta manera que la estructura esquelética para el cúmulo de oro puro ionizado es también de forma piramidal.

También se ha observado experimentalmente fuertes propiedades catalíticas asociadas al tetraedro Au_{20} , exhibiendo en estas reacciones una alta estabilidad, ya que no se deforma significativamente al ser dopado o bien al reaccionar con alguna molécula. Cabe señalar que al tener un HOMO-LUMO tan grande permite enlazar moléculas al cúmulo sin afectar fuertemente las propiedades que originalmente tenía. En particular en [19] se usó un átomo de Kriptón para formar Au_{20}Kr y Au_{19}Kr , con el fin de estudiar el espectro de absorción infrarrojo de ese cúmulo sin la necesidad de ionizarlo, para luego compararlo con el espectro de absorción infrarrojo de Au_{20} calculado teóricamente (figura 2.1.2). El cúmulo Au_{19} fue construido a partir del tetraedro Au_{20} , al cual se le truncó una de las puntas de la pirámide para formarlo.

En la figura 2.1.2 se pueden observar dos picos altos en el espectro del Au_{19} (un pico adicional comparado con el espectro del Au_{20}), mostrando el efecto en los modos de vibración al removerle un átomo en una de las puntas de la pirámide, dicho pico se ubica en la frecuencia 166 cm^{-1} , mientras que el otro pico presente en ambos cúmulos se encuentra en la frecuencia 149 cm^{-1} . Al comparar las gráficas (A) con la (C) y la (B) con (D) de la figura 2.1.2, los autores destacan la similitud entre el resultado experimental y el teórico, mostrando como consecuencia la fuerte propiedad catalítica del Au_{20} .

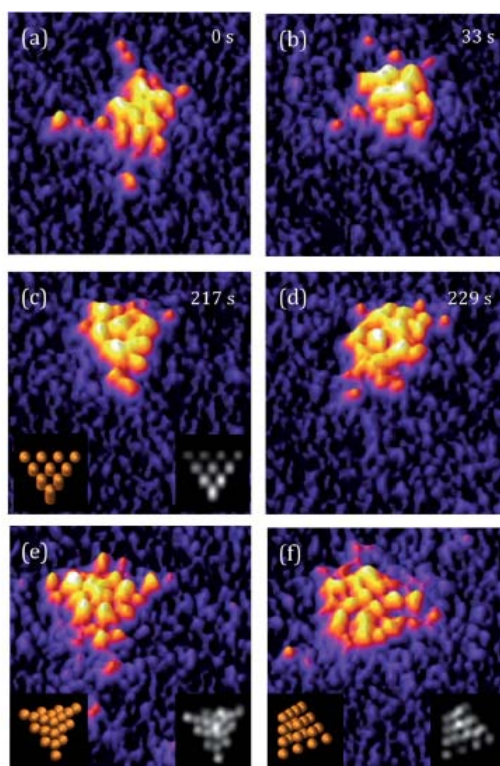


Figura 2.1.1: Imagen tomada con HAADF-STEM, se usó un tenue rayo de electrones de $\sim 8,8 \times 10^3 \text{ \AA}^{-2}$ para la toma de cada cuadro (tomada de [15]).

También se puede encontrar reportado en la literatura que el cúmulo de Au₂₀ puede presentar fuertes deformaciones al unirse con moléculas mucho más complejas. Las referencias [20, 21] son dos reportes sobre dicho efecto. En ambos artículos se estudió la misma molécula, sin embargo se reportaron estructuras de Au₂₀ ligeramente diferentes entre sí, las estructuras reportadas en dichas referencias se pueden observar en la figura 2.1.3.

Algunos resultados experimentales sobre el Au₂₀ muestran la ventaja que tiene este cúmulo en el diagnóstico y tratamiento de tumores. Muchos tejidos biológicos pueden absorber fotones y generar interferencia durante un escaneo; sin embargo, los tejidos vivos son prácticamente transparentes a fotones con longitudes de onda cercanas al rojo visible y el infrarrojo. Además este tipo de radiación electromagnética no afecta a los tejidos vivos. Debido a que el cúmulo de Au₂₀ tiene una longitud de onda de emisión cercana al rojo visible y al infrarrojo, este cúmulo es muy favorable para ser usado como sonda para escaneos en la detección de tumores. En esa línea de investigación [16] se sintetizó la siguiente molécula:

2. ANTECEDENTES

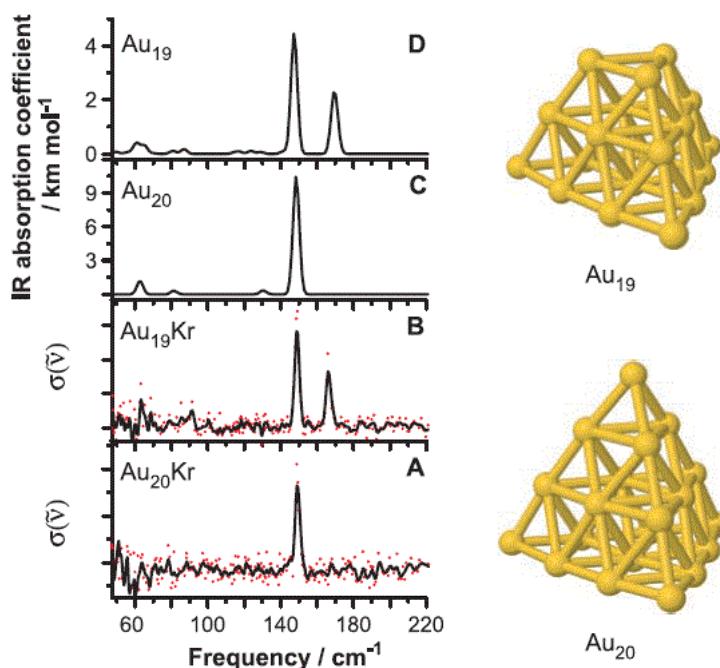


Figura 2.1.2: Espectros vibracionales. (A) y (B) son los espectros obtenidos experimentalmente para los cúmulos Au₂₀Kr y Au₁₉Kr respectivamente. Las gráficas (C) y (D) representan el espectro de absorción infrarrojo calculado teóricamente para los cúmulos Au₂₀ y Au₁₉ respectivamente. (imagen obtenida de la referencia [19]).

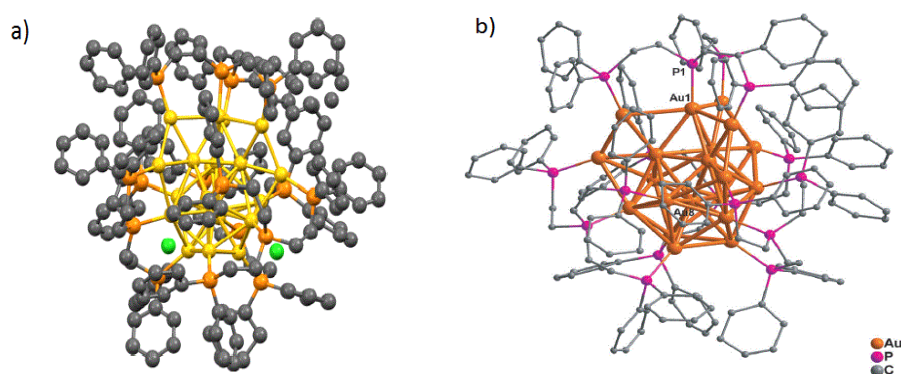


Figura 2.1.3: Estructura de Au₂₀ ligada a cuatro trifosfinas tripodales (PP₃). El arreglo del cúmulo puede ser formulado como [Au₂₀(PP₃)₄]Cl₄. a) Las etiquetas de color corresponden a dorado para Au, naranja para P, gris para C y verde para Cl; los hidrógenos fueron omitidos. Esta estructura fue reportada y determinada en la referencia [20]. b) Estructura para la misma molécula reportada en la referencia [21].

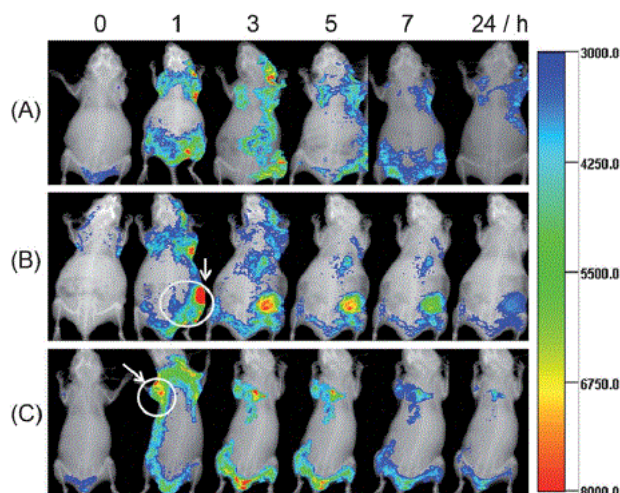


Figura 2.1.4: Distribución a lo largo del tiempo de la molécula $Au_{20}NCs$ inyectada en un ratón normal (A), en un ratón afectado por un tumor con células HeLa (B) y un ratón con un tumor con células A549 (C). Los tumores están marcados con flechas de color blanco. (ref [16]).

$$Au_{20}NCs \quad (2.1.1)$$

la cual fue inyectada en un ratón vivo, afectado por un tumor. Posteriormente, a través de un escaneo en el infrarrojo fue posible monitorear la molécula, resultando en una imagen clara, tanto de la forma como de la localización del tumor. (fig. 2.1.4).

2.1.2. Resultados teóricos

La mayoría de los resultados teóricos que se tienen para Au_{20} han sido obtenidos computacionalmente usando DFT, aplicando una gran gama de funcionales y bases diferentes, obteniéndose resultados comparables entre sí sin importar el funcional o la base usada[14]. Debido a que es bien conocida la estructura esquelética mas estable de oro, se puede agilizar el estudio teórico de sus propiedades, ya que en un estudio teórico gran parte del tiempo se destina a la calibración de funcionales y bases que reproduzcan lo que se obtiene experimentalmente.

Estos resultados son recientes y a inicios de la primera década del siglo XXI aún se intentaba descubrir la estructura mas estable de Au_{20} y de oro puro en general [17, 18, 22], por lo tanto aún es de importancia estudiar las propiedades del cúmulo de Au_{20} , tanto teórica como experimentalmente.

2. ANTECEDENTES

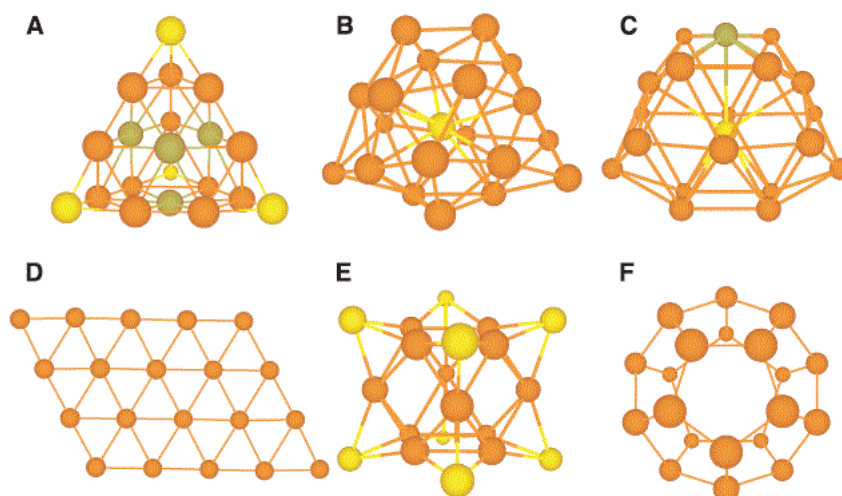


Figura 2.1.5: Diferentes estructuras esqueletales usadas durante el estudio teórico-experimental reportado en la referencia [18]. La estructura tetraedral (A) fue reportada como la más estable.

De acuerdo a la investigación reportada en [18], la estructura esqueletal tetraedral está asociada con la energía mínima, entre las estructuras de mas baja energía (fig. 2.1.5); además, se tiene que la estructura se conserva para el cúmulo aniónico Au_{20}^{-1} .

Como se ha mencionado en el capítulo 1, las propiedades ópticas son de suma importancia en los nanocúmulos, por lo que la investigación teórica de estas propiedades del cúmulo de Au_{20} es muy extensa. En [23] se reportan los resultados de un estudio referente a esta propiedad, reportando un comportamiento no lineal óptico como respuesta del cúmulo Au_{20} , el análisis sugiere que la transferencia de cargas de las puntas en el cúmulo a los vértices juegan un papel primordial en la respuesta óptica no lineal del Au_{20} .

Así como en la parte experimental se ha logrado sintetizar cúmulos de Au_{20} enlazados con fonsfinas, teóricamente se busca estudiar estas moléculas para compararlas con los resultados experimentales. Estos estudios se llevaron a cabo con el propósito de estudiar las propiedades catalíticas del cúmulo de Au_{20} [24, 25, 26].

Existen estudios teóricos del cúmulo Au_{20} que reflejan el interés del comportamiento del modelo Superátomo. El estudio busca comparar las capas formadas por orbitales moleculares del nanocúmulo de oro (fig. 2.1.7) con el llenado de capas de un átomo individual o bien una molécula con menos átomos [27, 28].

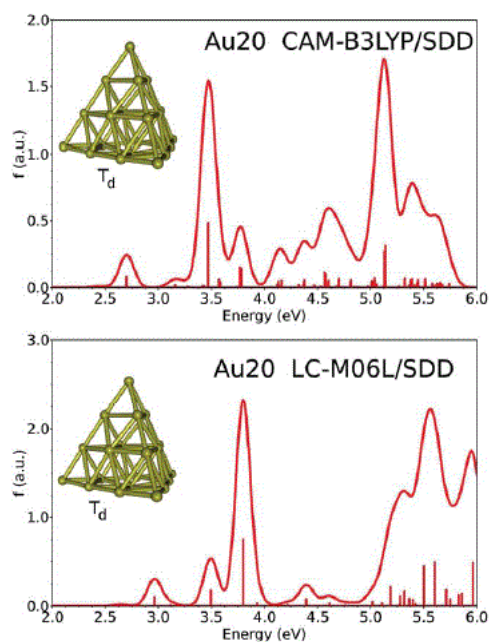


Figura 2.1.6: Espectro de absorción calculado para Au₂₀. Se usaron dos funcionales diferentes para calcularlo, la estructura no muestra diferencias pero el espectro muestra desplazamientos en varios picos de absorción y cambios en sus intensidades. (tomada [14]).

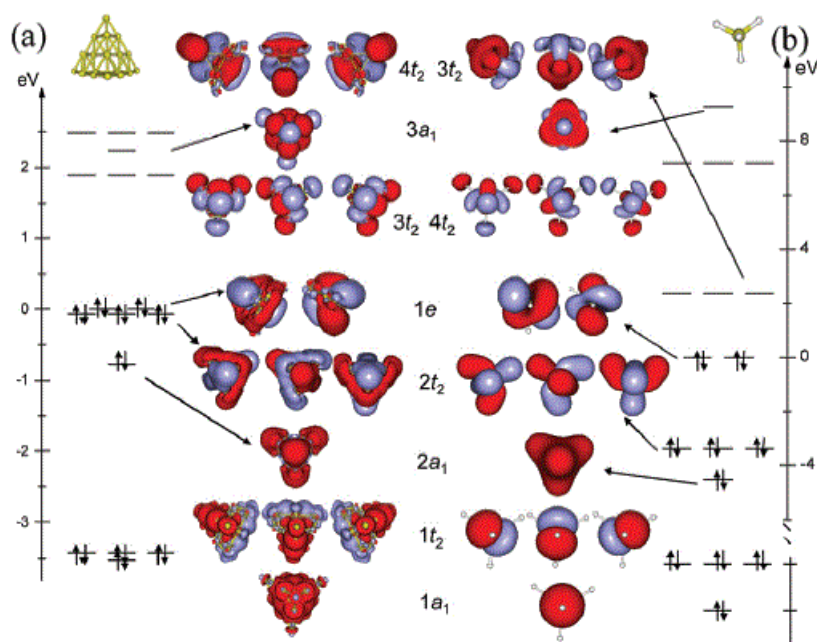


Figura 2.1.7: Comparación de los orbitales moleculares de Au₂₀ (a) y de OsH₄ (b), la imagen fue obtenida de la referencia [27].

2. ANTECEDENTES

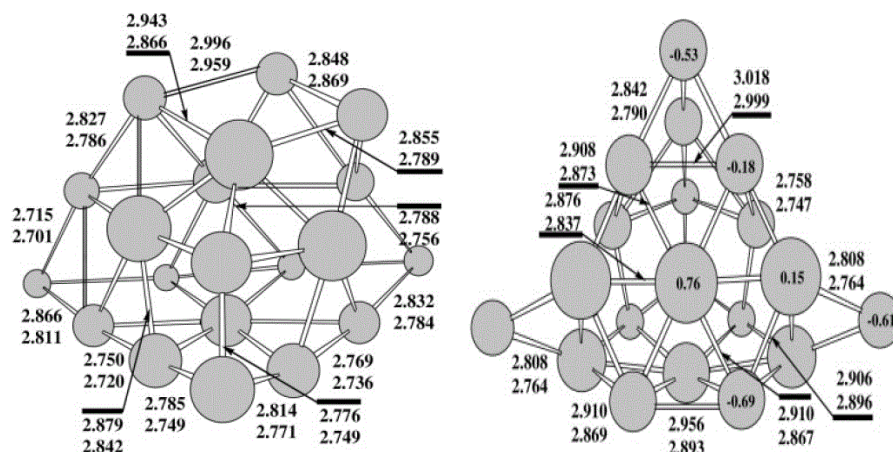


Figura 2.1.8: En la izquierda se muestra el cúmulo Au₂₀⁺² más estable, en la derecha el Au₂₀⁻² más estable. Las distancias interatómicas se muestran en Å. ([29])

Uno de los grandes intereses que hay en el oro y en particular el cúmulo formado por veinte átomos es su diferencia de energía HOMO-LUMO, ya que esta excede la del famoso fullereno C₆₀ [29]. Como consecuencia, la investigación teórica sobre este cúmulo se ha dirigido fuertemente al llenado de capas electrónicas de dica molécula y su diferencia de niveles HOMO-LUMO. En [29] se busca estudiar el isómero con cargas positivas y negativas, así como el isómero neutro, concluyendo que el anión Au₂₀⁻¹ conserva la misma estructura que su versión neutra; sin embargo para cargas menores se presentan cambios. A su vez se estudió el cúmulo en forma catión y dicatión, reportando que la estructura se conserva para el cúmulo Au₂₀⁺¹ pero para el dicatión el tetraedro se rompe. En la figura 2.1.8 se muestra la forma del cúmulo dicatión y dianión.

Recientemente se ha sugerido que se puede aumentar la diferencia HOMO-LUMO al dopar el cúmulo con átomos de plata, con el fin de mejorar las propiedades catalíticas; por esa razón en este trabajo de tesis se estudiarán los cúmulos de plata puros y bimetalicos.

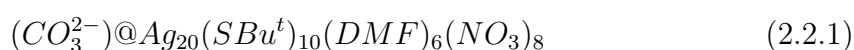
2.2. Ag₂₀

Para el caso del cúmulo de Ag₂₀ aún hay discrepancias, pues varios resultados confirman ciertas estructuras esqueléticas como las más estables, sin embargo los resultados no son concluyentes. En muchos artículos se destaca que los cúmulos amórfos con simetrías C₁, C_s o C_{2v} son los más estables [17, 30, 31], y aunque el cúmulo tetraedral es mencionado en este sentido, son más los reportes en los que es superado

en estabilidad por otros cúmulos amórfos.

2.2.1. Resultados experimentales

Existe evidencia experimental sobre la fotoluminiscencia del cúmulo Ag₂₀ neutro donde el nanocúmulo de plata, cuya forma es parecida a la de un tambor (figura 2.2.1), está enlazado formando la molécula.



A temperatura ambiente la molécula no emite luz al ser excitada con una lámpara UV de 365 nm, sin embargo al ser enfriada a temperatura de 77 K con nitrógeno líquido la molécula emite un verde intenso bajo la misma lámpara UV (figura 2.2.2). Se especula que la emisión se debe a la interacción del cúmulo con el resto de la molécula, la razón por la que este fenómeno se presenta a 77 K es debido a que no hay pérdida de energía por decaimiento radioactivo. [32]

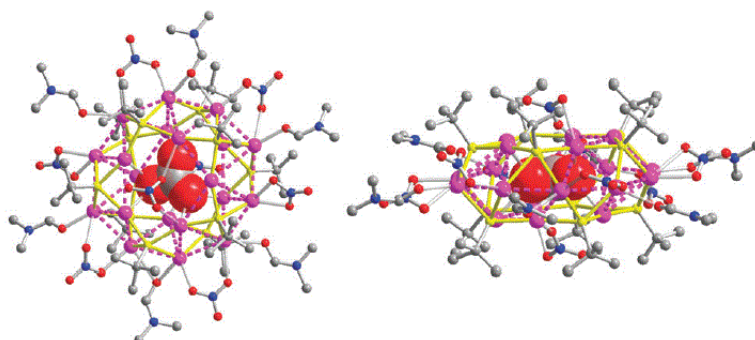


Figura 2.2.1: Molécula 2.2.1 vista superior (izquierda) y vista lateral (derecha). Los colores corresponden a: violeta para Ag, amarillo para S, gris para C, azul para N y rojo para O (figura obtenida de [32]).

A continuación mostraremos resultados teóricos y algunas comparaciones de estos resultados con resultados obtenidos experimentalmente.

2.2.2. Resultados teóricos

Referente al cúmulo Ag₂₀ se ha realizado mucha investigación teórica principalmente usando DFT, sin embargo los resultados reportados presentan variaciones entre cada grupo de investigación. A pesar de eso se ha encontrado que principalmente el cúmulo neutro más estable es amorfo o con simetría muy baja, pero también se reporta que entre los más bajos en energía de enlace está el tetraédral, cada grupo de

2. ANTECEDENTES

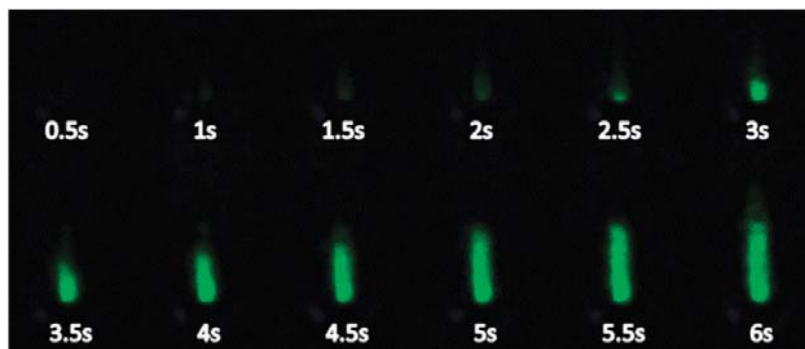


Figura 2.2.2: La solución formada con la molécula 2.2.1 fue expuesta paulatinamente a la lámpara UV de 365 nm durante 6 segundos una vez que fue enfriada a 77 K (figura obtenida de [32]).

investigación reporta un lugar de energía diferente para el cúmulo tetraedral de plata así como los amorfos que usualmente aparecen como los más bajos en energía. En la figura 2.2.3 se muestran algunos cúmulos de Ag_{20} reportados como los más bajos en energía. En esta figura se puede observar los diferentes resultados publicados. A diferencia de los resultados publicados para el caso del Au_{20} , en Ag_{20} aún no existe un resultado concluyente y definitivo sobre la estructura mas estable.

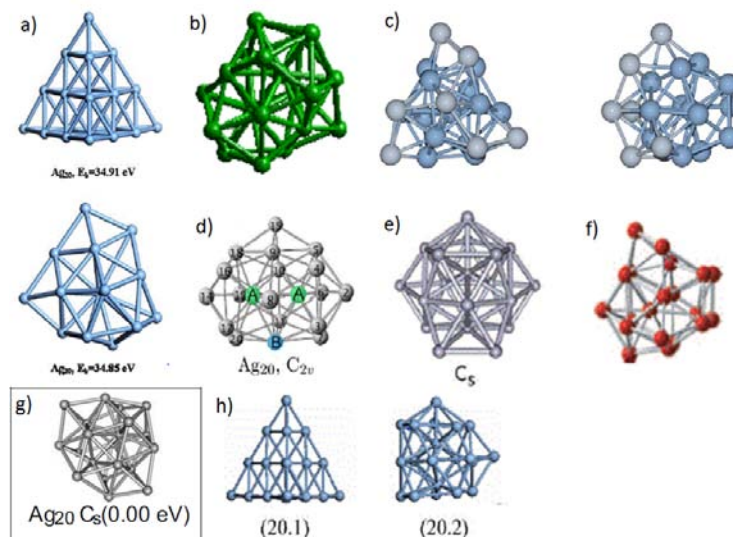


Figura 2.2.3: Comparación de estructuras reportadas en diferentes artículos como las más estables. Las etiquetas corresponden a las referencias: a) [33], b) [30], c) [17], d) [34], e) [14], f) [35], g) [36], h) [37].

Observamos también en la figura 2.2.3 a), cuya referencia es [33], que se tiene reportado al cúmulo de plata piramidal como el más estable. Este resultado teórico

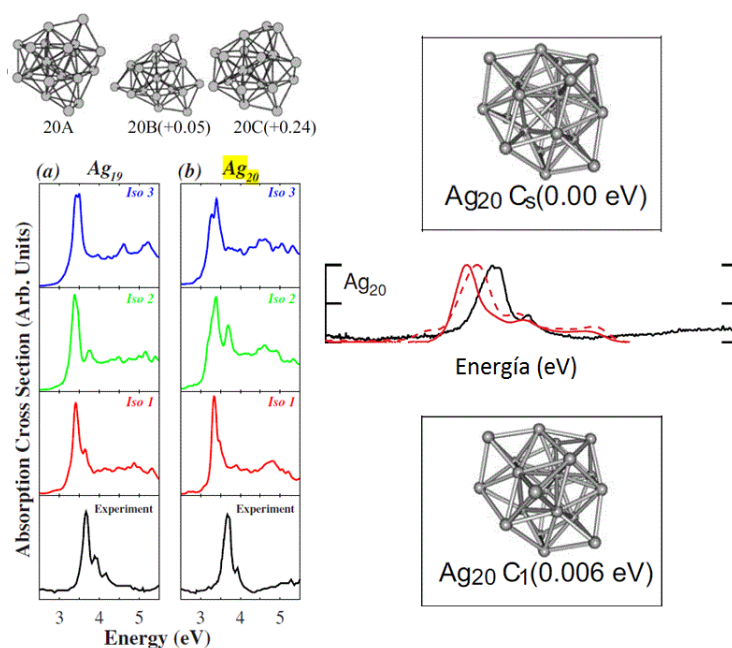


Figura 2.2.4: En la imagen de la izquierda se muestran los espectros de absorción calculados para tres isómeros diferentes, iso 1, iso 2 e iso 3, los isómeros se encuentran en la parte de arriba de las gráficas y están ordenados respectivamente de izquierda a derecha en orden de energía. La gráfica en negro corresponde al espectro de absorción obtenido experimentalmente [38]. En la imagen de la derecha se muestra el espectro de absorción para el cúmulo que se encuentra en la parte de arriba, el espectro de absorción calculado corresponde a la gráfica en rojo continuo; en negro continuo es el obtenido experimentalmente y la gráfica en rojo punteado le corresponde al espectro del isómero de abajo[36].

se obtuvo usando un funcional GGA PBE, este resultado nos es de interés ya que en este proyecto de investigación se usó el mismo funcional para su realización.

En la actualidad se ha estudiado desde el punto de vista teórico y experimental los espectros de absorción del Ag₂₀[38, 36], sin embargo siguen existiendo discrepancias entre cada grupo de investigación. En la figura 2.2.4 se muestran espectros de absorción de varios cúmulos calculados y su comparación con los espectros medidos experimentalmente, se puede observar que los resultados difieren entre sí.

En la figura 2.2.5 se muestran los espectros de absorción calculados teóricamente para cúmulos de Ag₂₀ reportados como los más bajos en energía, se repitieron los cálculos usando diferentes funcionales, se puede observar la diferencia de resultados entre cada funcional y entre cada reporte de investigación.

El hecho de que exista mucha discrepancia entre cada grupo de investigación es signo de que aún no es definitivo el conocimiento que se tiene sobre la física en la escala

2. ANTECEDENTES

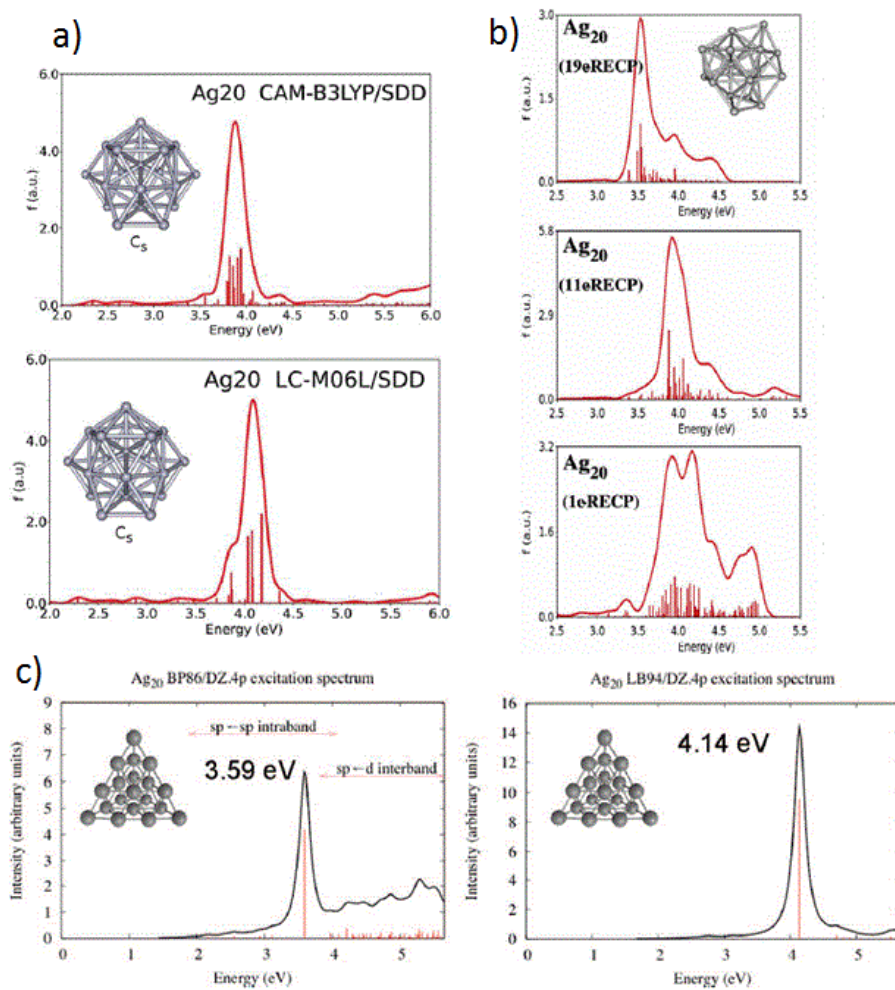


Figura 2.2.5: Espectros de absorción de los isómeros reportados como los más estables. Los espectros se calcularon teóricamente con diferentes funcionales. Las etiquetas corresponden a las referencias a) [14], b) [39], c) [40].

nanométrica. Es de importancia estudiar los nanocúmulos de plata ya que al combinar los átomos de oro con los de plata se producen fenómenos sinérgicos, resultando en una mejoría de las propiedades deseadas. La gran importancia de dopar los cúmulos de oro con plata se observa tanto en el mejoramiento de las propiedades catalíticas de los cúmulos de oro como en su aplicación en el tratamiento de tumores, pues aún se desconoce los posibles efectos tóxicos que puede presentar el cúmulo de oro puro en el cuerpo. Se estipula que se puede eliminar esos posibles efectos tóxicos al dopar el oro con plata.

2.3. Bimetálicos

No existe mucha investigación experimental y teórica en nanocúmulos bimetálicos $\text{Au}_{10}\text{Ag}_{10}$ ni $\text{Au}_{15}\text{Ag}_5$, sin embargo para cúmulos bimetálicos de oro y plata cuyo tamaño es de cientos de átomos [41, 42], se ha observado que las soluciones tipo mixtas son relativamente más estables que las de núcleo-capa [12], esto es, el cúmulo prefiere una distribución homogénea de átomos de Au y Ag en vez de una capa externa de átomos de un tipo y otra interna con átomos del otro tipo. En la figura 2.3.1 se puede apreciar la distribución homogénea de oros y platas en todo el cúmulo con diferentes estructuras esqueléticas.

A pesar de que trabajar con cúmulos del orden de cientos de átomos es difícil y una tarea muy laboriosa, en general se puede estudiar arreglos específicos que permiten descartar muchos otros arreglos similares y partir de ahí para la descripción de sus propiedades. Este método puede perder efectividad cuando se estudia un cúmulo cada vez mas pequeño, ya que el acomodo atómico de cada metal puede afectar enormemente en las propiedades del cúmulo, sobretodo cuando se tratan de cúmulos de unas pocas decenas de átomos. El efecto de cada átomo individual sobre todo el

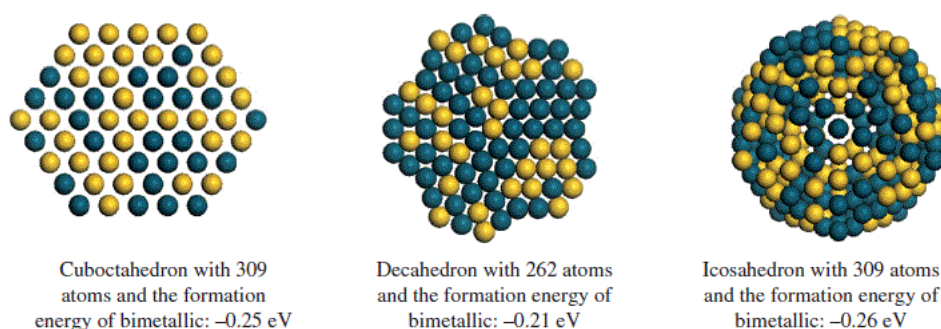


Figura 2.3.1: Imagen de cúmulos bimetálicos estables formados con átomos de oro y plata. La imagen fue obtenida de la referencia [12]

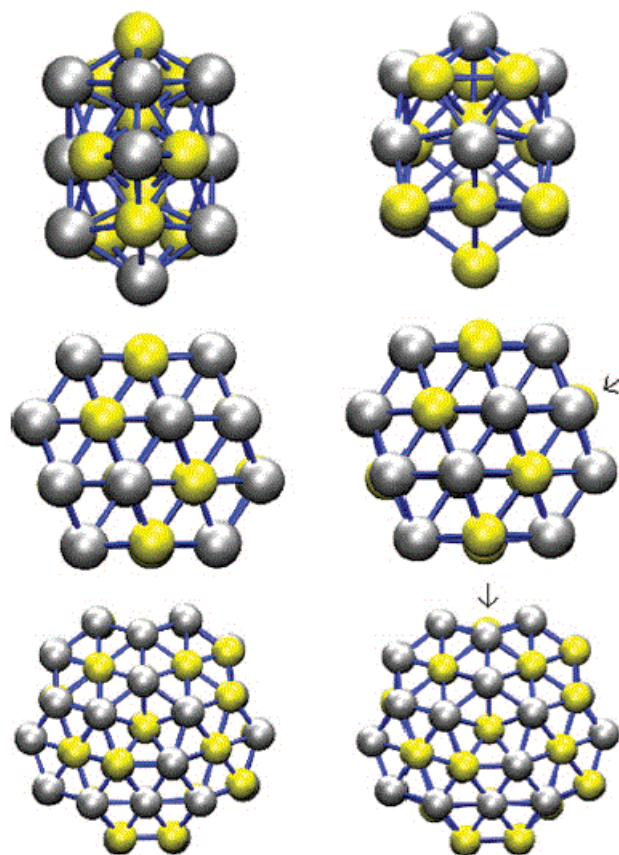


Figura 2.3.2: Geometrías de las nanoaleaciones $(\text{AgAu})_n$ con $n=20$ (primera fila), 30 (segunda fila), 98 (tercera fila) antes (izquierda) y después (derecha) de la reoptimización con DFT. (Ref [6])

cúmulo es más notorio y por lo tanto el estudio para este tipo de tamaños se vuelve detallado [6].

2.3.1. Bimetálicos con veinte átomos

La motivación de dopar un cúmulo de oro con platas surgió a raíz de querer manipular la distribución electrónica del cúmulo original en sus orbitales HOMO y LUMO y aprovechar la gran riqueza de propiedades que tiene el cúmulo Au_{20} [11]. En la investigación reportada en la referencia [11] se calcularon las densidades de estados para el cúmulo tetraédral de $\text{Au}_{19}\text{Ag}_1$, $\text{Au}_{18}\text{Ag}_2$, $\text{Au}_{17}\text{Ag}_3$ y $\text{Au}_{16}\text{Ag}_4$ con cada plata situada en las puntas de la pirámide, en la figura se muestra los cúmulos estudiados y se compara la densidad de estados de cada uno. Se puede observar que la diferencia HOMO-LUMO decreta para los cúmulos con 1, 2 y 3 platas en comparación al cúmulo de oro puro, sin embargo también se observa un aumento en el cúmulo $\text{Au}_{16}\text{Ag}_4$

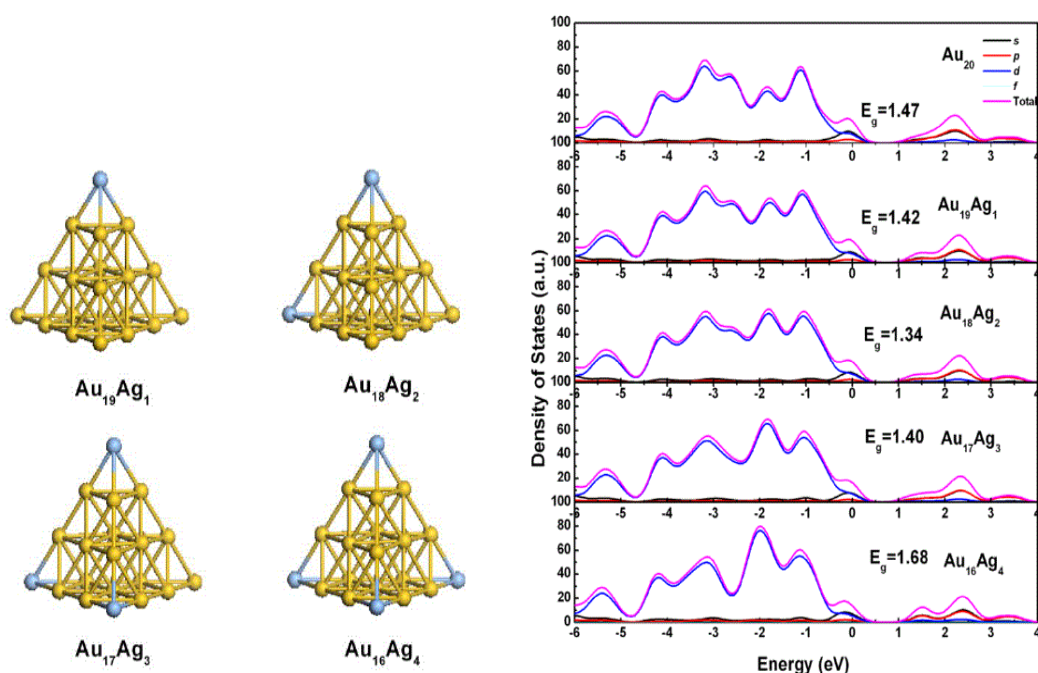


Figura 2.3.3: Imagen de los cúmulos reportados en la referencia [11]. Las gráficas muestran la densidad de estados por unidad de energía, el valor de E_g representa la diferencia de energía de los orbitales HOMO y LUMO.

en comparación al puro, permitiendo asegurar que las propiedades catalíticas de este cúmulo son mejoradas, es decir, se presenta un aumento en la energía HOMO-LUMO.

Con la finalidad de entender mejor la distribución de cargas para los cúmulos bimetalicos, se han realizado estudios teóricos usando DFT para distintos arreglos esqueléticos y cada uno con distinta distribución de átomos de oro y de plata, se ha encontrado que los átomos de oro tienden a permanecer negativamente cargados en el cúmulo [43]. En la figura 2.3.4 se muestra en particular las estructuras de $\text{Au}_{10}\text{Ag}_{10}$ y $\text{Au}_{12}\text{Ag}_8$ optimizadas, en cada cúmulo losoros se encuentran agregados y embebidos en un ambiente de plata.

Existen estudios dónde se busca dopar el cúmulo de Ag_{20} para aprovechar su uso como catalizador y limpiar el aire contaminado con CO. El catalizador disminuye las barreras de energía presentes en la reacción, favoreciendo la descomposición de la molécula de O_2 y la formación de CO_2 [44, 45]. El reto mayor es encontrar la proporción, distribución y metal adecuado para optimizar este proceso. Se ha descubierto que sustituiroros por platas en el cúmulo, reduce la probabilidad de reacciones con el CO, sin embargo en la referencia [44] se reporta un aumento de probabilidad para cúmulos Au_nAg con $n > 21$ pero no se cumple lo mismo para cúmulos de la forma Au_nAg_2 (ver figura 2.3.5).

2. ANTECEDENTES

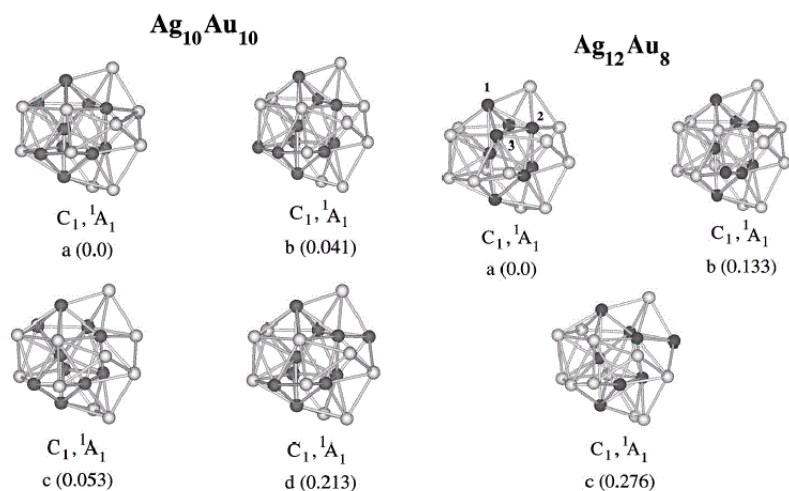


Figura 2.3.4: Cúmulos optimizados $\text{Au}_{10}\text{Ag}_{10}$ y $\text{Au}_{12}\text{Ag}_8$, las energías relativas en eV se muestran entre paréntesis. Los átomos de oro están mostrados de color oscuro y los de plata en color claro.

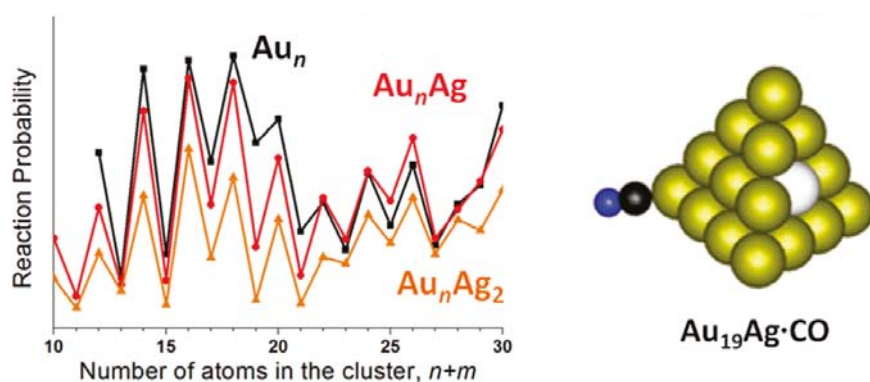


Figura 2.3.5: Gráfica de la probabilidad de reacciones con el CO por cantidad de átomos; se puede observar la disminución de la probabilidad en los impares.

Claramente se puede concluir que el dopar un cúmulo de oro permite aumentar o disminuir las propiedades deseadas. En este trabajo de investigación estudiamos las propiedades estructurales y electrónicas para cúmulos $\text{Au}_{10}\text{Ag}_{10}$ y $\text{Au}_{15}\text{Ag}_5$ y comparamos con resultados disponibles en el literatura.

2. ANTECEDENTES

Capítulo 3

Marco Teórico

En este capítulo se describe a grandes rasgos la Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT) sobre la que se fundamenta el desarrollo del trabajo que aquí se presenta. En esta sección se usará en todo momento unidades atómicas, salvo los casos en los que se especifique lo contrario.

3.1. Aproximación Born-Oppenheimer

Al estudiar sistemas cuánticos formados por moléculas, resulta muy complejo modelar la interacción de cada partícula integrante debido a que se trata de un sistema de muchos cuerpos interactuando entre sí y por lo tanto debemos recurrir al uso de aproximaciones que simplifiquen o faciliten en lo posible el estudio de estos sistemas. En este sentido, la primera aproximación que se hace es la aproximación de Born-Oppenheimer¹. La cual toma como hipótesis que cada uno de los núcleos de los m átomos que componen a la molécula son mucho más pesados (aproximadamente 2000 veces más pesados) que los electrones de la molécula, de tal forma que los núcleos estarán prácticamente fijos en una posición del espacio \mathbf{R}_j con $j = 1, 2, \dots, m$.

El hamiltoniano no relativista de una molécula formada por N electrones, con posiciones \mathbf{r}_i y m núcleos cada uno con posición \mathbf{R}_j , tiene la siguiente forma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_j^m \frac{1}{2M_j} \nabla_j^2 + \sum_{i>k}^{N,N} \frac{1}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k\|} - \sum_{i,j}^{N,m} \frac{Z_j}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j\|} + \sum_{j,l}^{m,m} \frac{Z_j Z_l}{\|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l\|} \quad (3.1.1)$$

Con M_j la masa del j -ésimo núcleo y Z_j es la carga del j -ésimo núcleo. Tomando en cuenta la aproximación Born-Oppenheimer, la interacción núcleo-núcleo se hace

¹Se puede encontrar mas información sobre la aproximación Born-Oppenheimer en el artículo original [46] y en las notas [47].

3. MARCO TEÓRICO

constante y el término de interacción núcleo-electrón permite describir la función de onda del sistema como un producto de dos términos, separándola por un término dependiente sólo de los núcleos, i.e.

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) \quad (3.1.2)$$

Además, la aproximación nos permite despreciar la energía cinética en los núcleos dado que es mucho mas pequeña que la energía cinética de los electrones, por lo tanto la expresión 3.1.1 toma la siguiente forma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_{i>k}^{N,N} \frac{1}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k\|} - \sum_{i,j}^{N,m} \frac{Z_j}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j\|} + \sum_{j,l}^{m,m} \frac{Z_j Z_l}{\|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l\|} \quad (3.1.3)$$

Se puede observar que el cuarto término de la expresión 3.1.3 es constante y se puede ignorar ya que \mathbf{R} es un parámetro fijo que sólo modifica los valores propios de la función de onda total del sistema por una cantidad constante, dejando sólo los términos del hamiltoniano dependientes de los electrones.

Una solución para el hamiltoniano 3.1.3 viene dada como una combinación lineal de la siguiente forma:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_j c_j \varphi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi_j(\mathbf{R}) \quad (3.1.4)$$

simplificando el problema a resolver como un problema de valores propios para un hamiltoniano sólo dependiente de la parte electrónica (el llamado problema electrónico), i.e.

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{en}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (3.1.5)$$

cuya solución se encuentra resolviendo la parte electronica de la función de onda,

$$\hat{H}_e \sum_j c_j \varphi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_e \sum_j c_j \varphi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (3.1.6)$$

Adicionalmente, si se da el caso de que los efectos de espín órbita sean considerables, entonces estos pueden ser incluidos en el hamiltoniano electrónico con un término extra \hat{H}_{so} de la siguiente forma:

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_e + \hat{H}_{so} \quad (3.1.7)$$

y la solución a ese problema también se obtendrá al resolver una ecuación de valores propios.

3.2. Teoremas de P. Hohenberg y W. Khon

Los teoremas de P. Hohenberg y W. Khon² no sólo dieron lugar a una nueva forma de tratar los sistemas formados por moléculas, también justificaron el método, dando lugar a una de las teorías más utilizadas en la química - física cuántica, conocida como la Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés). Este método consiste en resolver el problema de N cuerpos sin la necesidad de tener una función de onda explícita asociada al sistema, esto se logra tomando a la densidad electrónica como un función de la función de onda o vice-versa, a la función de onda como una función de la densidad electrónica. Como consecuencia se obtiene que el potencial externo al cual está sometida la densidad de electrones, se puede escribir también como una función de la densidad electrónica, lo importante de estos teoremas es que la relación entre estas funciones o funcionales es única salvo por una constante. Originalmente, en el artículo de Hohenberg y Khon se presentan dos teoremas clave, los cuales están demostrados bajo la hipótesis de que el sistema está en un estado base no degenerado, sin embargo la demostración para el caso degenerado es análoga. A continuación se enuncian los dos teoremas de Hohenberg y Khon, así como sus hipótesis.

Tomando un operador hamiltoniano de un sistema formado por N electrones en su estado base y moviéndose en una caja bajo un potencial externo,

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N v(\mathbf{r}_i) + \sum_{i>k}^{N,N} \frac{1}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k\|} \quad (3.2.1)$$

observamos que el operador $v(\mathbf{r}_i)$ representa un potencial externo de interacción con los electrones, éste no necesariamente es coulombiano. Calculando el valor esperado de cada término del hamiltoniano con una función de onda $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ se tiene lo siguiente:

$$\begin{aligned} \langle T \rangle &= \langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \psi(\mathbf{r}_i) \nabla_i^2 \psi^*(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i \\ \langle V \rangle &= \langle \psi | \hat{v} | \psi \rangle = \sum_i^N \int \psi(\mathbf{r}_i) v(\mathbf{r}_i) \psi^*(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i \\ \langle U \rangle &= \langle \psi | \hat{u} | \psi \rangle = \sum_{i>k}^{N,N} \int \psi(\mathbf{r}_i) \psi(\mathbf{r}_k) \frac{1}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k\|} \psi^*(\mathbf{r}_k) \psi^*(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_k \end{aligned}$$

²Esta sección se basó principalmente en el artículo original de P. Hohenberg y W. Khon [48] y en el libro de G. Parr y W. Yang [49].

3. MARCO TEÓRICO

donde las funciones $\psi(\mathbf{r}_i)$ son funciones ortonormales que representan la componente i -ésima de la función de onda $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$.

Una vez mostrado lo anterior, se enuncia a continuación el primer teorema de Hohenberg y Khon.

Teorema 3.2.1. *Para un sistema en su estado base, el potencial externo $v(\mathbf{r})$ está determinado de forma única por una densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ salvo por una constante aditiva.*

Demostración. Sea \hat{H} el hamiltoniano asociado al sistema con $v(\mathbf{r})$ su potencial externo, sea Ψ su función de onda solución tal que representa el estado base del sistema y sea $\rho[\Psi]$ su densidad electrónica respectiva. La demostración se lleva a cabo por reducción al absurdo. Supongamos que existe otro potencial $v'(\mathbf{r})$ determinado por la misma $\rho[\Psi]$ tal que éste difiera de forma no constante con el potencial $v(\mathbf{r})$, i.e.

$$v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r}) \neq cte \quad (3.2.2)$$

Sea \hat{H}' el hamiltoniano cuyo potencial externo es $v'(\mathbf{r})$ y sea Ψ' la función de onda solución tal que representa al estado base del sistema. De antemano se observa que debido a la afirmación hecha en 3.2.2 los hamiltonianos \hat{H} y \hat{H}' son diferentes y por lo tanto tienen soluciones Ψ y Ψ' diferentes, pues provienen de ecuaciones diferentes. Tomando $E_0 = \langle \hat{H} \rangle$ y $E'_0 = \langle \hat{H}' \rangle$ se tiene por definición de estado base lo siguiente:

$$\begin{aligned} E_0 &< \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle \\ &= \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle - \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle \\ &= \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \\ &= E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.2.3)$$

de manera análoga para Ψ se obtiene:

$$\begin{aligned} E'_0 &< \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= E_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.2.4)$$

por lo tanto sumando las desigualdades 3.2.3 y 3.2.4 se tiene como resultado

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \quad (3.2.5)$$

lo cuál es una contradicción y por lo tanto 3.2.2 tiene que ser falsa, i.e.,

$$v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r}) = cte$$

□

Como resultado de este teorema es posible proponer a la energía del sistema como una función de ρ . A este tipo de funciones de funciones se le conocen como funcionales, se tiene entonces a la energía como funcional de la densidad,

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \\ E[\rho] &= T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \end{aligned} \quad (3.2.6)$$

Observación 3.2.1. De la expresión 3.2.6 podemos observar que para el estado base

$$E_0 = E[\rho_0]$$

con ρ_0 la densidad electrónica correspondiente al estado base.

El segundo teorema de Hohenberg y Khon da pie a la formulación de un método autoconsistente por medio de un principio variacional, el cual permitirá encontrar toda la información sobre el sistema a partir de la densidad electrónica.

Teorema 3.2.2. *Para una densidad $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ cualquiera tal que $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ y $N = \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ entonces*

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] \quad (3.2.7)$$

donde E_0 es la energía del estado base y $E[\tilde{\rho}]$ la energía funcional de la densidad 3.2.6.

Demostración. Sea \hat{H} un hamiltoniano como en 3.2.1 con un potencial externo $v(\mathbf{r})$ asociado cuya función solución es Ψ , la cual determina una densidad $\rho(\mathbf{r})$. Por otro lado, tenemos (por teorema anterior) que $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ determina de forma única una $\tilde{v} = v[\tilde{\rho}]$, por lo tanto tenemos un hamiltoniano \tilde{H} asociado a $\tilde{v}(\mathbf{r})$ y una función de onda $\tilde{\Psi}$ solución, asociada al estado base. Ya que no necesariamente $\tilde{H} = \hat{H}$, entonces $\tilde{\Psi}$ no necesariamente le corresponde al estado base del hamiltoniano \hat{H} , entonces por definición de estado base se cumple

3. MARCO TEÓRICO

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + T[\tilde{\rho}] + V_{ee}[\tilde{\rho}] \geq E_0 \quad (3.2.8)$$

lo cual, por expresión 3.2.6 se puede escribir como

$$E[\tilde{\rho}] \geq E_0 \quad (3.2.9)$$

que es lo que queríamos. \square

3.2.1. Método autoconsistente

Los teoremas anteriores dan la pauta para construir un método autoconsistente³, el cual parte de una densidad electrónica cualquiera $\tilde{\rho}$ a la que llamaremos densidad prueba.

Suponiendo a $E[\tilde{\rho}]$ como una función diferenciable en ρ , por el teorema 3.2.2 se obtiene al mínimo E_0 del funcional $E[\tilde{\rho}]$ en la densidad ρ , lo cuál sugiere aplicar un método variacional para encontrar dicha densidad donde se minimiza el funcional. Una forma muy útil de encontrar dicha densidad minimizadora es por medio del criterio de la derivada, que para las funcionales es conocido como el principio variacional. El objetivo en este método es minimizar el funcional con el fin de encontrar la densidad electrónica que lo minimize; es decir, encontrar la distribución de electrones correspondiente al estado base y de acuerdo al teorema 3.2.1 se podrá conocer el potencial externo en el que se encuentran los electrones. Dicho potencial para una molécula y por aproximación Born-Oppenheimer, está dado por un arreglo fijo de núcleos atómicos. El potencial obtenido a partir de la densidad electrónica minimizadora nos permitirá conocer prácticamente todas las propiedades de la molécula. Los detalles matemáticos del método se enuncian a continuación.

Para una densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ definida como está dada en A.1.1, se tiene como constricción $N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$. Lo que buscamos es minimizar al funcional $E[\rho]$ bajo esa constricción dada, lo cual define un problema de multiplicadores de Lagrange.

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0 \quad (3.2.10)$$

Con μ el multiplicador de lagrange al problema. La expresión anterior nos lleva consecuentemente a una ecuación de Euler-Lagrange.

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = \mu \quad (3.2.11)$$

³Revisar referencia [49] para detalles sobre este método autoconsistente.

Sustituyendo $E[\rho]$ por la expresión 3.2.6 en la expresión para un potencial externo $v(\mathbf{r})$ resulta lo siguiente

$$v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho} = \mu \quad (3.2.12)$$

donde simplemente se tomó $F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$. El multiplicador de Lagrange μ es físicamente atribuído al potencial químico de la molécula que se está estudiando. Aunque al término $V_{ee}[\rho] + T[\rho]$ se le ha asociado en este texto los adjetivos cinético y potencial clásicos, en general está representado por términos clásicos y por términos no clásicos, esto se puede escribir de la siguiente forma:

$$T[\rho] + V_{ee}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{noclásico}[\rho] \quad (3.2.13)$$

donde $T_s[\rho]$ representa el término clásico de la energía cinética y $J[\rho]$ representan los términos clásicos correspondientes a los electrones del hamiltoniano 3.1.1. Al término $E_{noclásico}[\rho]$ le corresponde en su mayoría la parte de intercambio y correlación, así como a términos no clásicos en las interacciones electrónicas. El desconocimiento de este último funcional de la densidad es la causa de que en la actualidad se sigan desarrollando y buscando maneras de describirlo. Existe una amplia y cada vez más profunda investigación que busca describir la física detrás de ese funcional, no obstante hasta la fecha no se ha encontrado un funcional explícito exacto que logre describir toda la física, desde un punto de vista de primeros principios, consistente con la teoría y sustentado con resultados experimentales. En la sección 3.4 se discute en particular sobre el funcional usado para este proyecto de tesis.

Recordando la expresión 3.2.13 se tiene una expresión de $F[\rho]$ en términos clásicos y no clásicos.

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{noclásico}[\rho] \quad (3.2.14)$$

A pesar de que se desconoce la naturaleza del término $E_{noclásico}[\rho]$ se sabe que la mayor parte de ese término consiste en el intercambio y correlación electrónicos, por lo tanto resulta práctico aproximarlos de la siguiente manera:

$$E_{noclásico}[\rho] \approx E_{xc}[\rho]$$

donde la variación del funcional de intercambio y correlación tiene como resultado al *potencial de intercambio y correlación*,

3. MARCO TEÓRICO

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (3.2.15)$$

considerando al potencial efectivo como la suma de todos los potenciales presentes en el sistema:

$$\begin{aligned} v_{ef}(\mathbf{r}) &= v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \\ &= v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.2.16)$$

la ecuación 3.2.12 toma entonces la siguiente forma.

$$v_{ef}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} = \mu \quad (3.2.17)$$

A continuación se mostrará cómo el problema 3.2.10 y la ecuación 3.2.17 se pueden reescribir de manera general, dando lugar a una ecuación cuya solución se puede obtener de manera autoconsistente.

Definamos el funcional para N electrones, cada uno con su función de onda asociada ψ_i^s y espín s

$$\Omega[\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N] = E[\rho] - \sum_i^N \sum_j^N \sum_s \epsilon_{ij} \int \psi_i^{s*}(\mathbf{x}) \psi_j^s(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (3.2.18)$$

donde la variable de integración está dada como $\mathbf{x} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$.

Observamos que el problema 3.2.10 es equivalente a minimizar $\Omega[\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N]$ dando la condición de ortonormalidad al conjunto de funciones ψ_i^s , i.e.

$$\delta \Omega = 0 \quad (3.2.19)$$

bajo la restricción

$$\int \psi_i^*(\mathbf{x}) \psi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \delta_{ij} \quad (3.2.20)$$

operando ψ_i^s en la ecuación 3.2.19 nos lleva a las ecuaciones

$$\left[v_{ef}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} \right] \psi_i = \sum_j^N \epsilon_{ij} \psi_j \quad (3.2.21)$$

la cual se puede simplificar al sustituir el término cinético

3.3 Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA)

$$\left[v_{ef}(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \nabla^2 \right] \psi_i^s = \sum_j^N \sum_s \epsilon_{ij} \psi_j^s \quad (3.2.22)$$

Observación 3.2.2. Podemos observar que para el caso particular en el cual se tenga un sistema de electrones no interactuante entre sí, moviéndose bajo un potencial efectivo v_{ef} , el operador de la expresión anterior es entonces un operador hermitiano y es posible resolver 3.2.22 diagonalizando la matriz ϵ_{ij} , dando como resultado ecuaciones de valores propios en los orbitales electrónicos. i.e

$$\left[v_{ef}(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \nabla^2 \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (3.2.23)$$

En este caso trabajaremos con operadores hermitianos ya que estamos tratando sistemas en equilibrio y en su estado base.

El método autoconsistente se basa en proponer una densidad electrónica $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ de prueba para construir una función $v_{ef}(\mathbf{r})$ usando 3.2.16 y al resolver la ecuación 3.2.22 se obtienen funciones ψ_i que permiten calcular una nueva $\rho(\mathbf{r})$ (definición A.1.1). Se repiten los pasos y las iteraciones se terminan hasta obtener el mínimo de energía calculada con 3.2.6, o hasta cumplir un criterio de diferencia de energía entre el paso anterior con la calculada recientemente.

3.3. Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA)

En la búsqueda de trabajar con un funcional explícito para la energía de intercambio y correlación, cuya descripción sea lo más precisa posible, así como su forma de cálculo sea lo más práctica posible, se han desarrollado muchas aproximaciones que intentan modelar la naturaleza del funcional $E_{xc}[\rho]$. Se puede partir de la suposición de que la dependencia del término E_{xc} es local en la densidad electrónica, i.e., $E_{xc} = E_{xc}[\rho]$. En la actualidad se ha demostrado que esta aproximación puede ahorrar mucho tiempo de cálculo y en general esta suposición ha brindado muy buenos resultados; sin embargo, si se desea tener una descripción más completa sobre el funcional $E_{xc}[\rho]$, se puede seguir un razonamiento similar al utilizarlo para generar las series de Taylor; el siguiente término para refinar la descripción surge al considerar una dependencia en el gradiente de la densidad. Esto quiere decir que habrá que suponer a E_{xc} como un funcional de dos funciones, de la densidad directamente y de

3. MARCO TEÓRICO

su gradiente. Este tipo de aproximación se le conoce como GGA por sus siglas en inglés⁴.

$$E_{xc} = E_{xc}[\rho, \nabla\rho]$$

En la actualidad se cuentan con muchos funcionales cuya descripción es del tipo GGA. En este proyecto de investigación se usó un funcional PBE, llamado así por las iniciales de sus desarrolladores.

3.4. Funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).

La razón de la existencia de tantos funcionales en la actualidad es la necesidad de mejorar la descripción de la dependencia del intercambio y la correlación con la densidad electrónica. Existen muchos funcionales semiempíricos, tales como el funcional B3LYP, cuya dependencia incluye parámetros ajustados a resultados experimentales; la ventaja de estos funcionales es que reducen el tiempo de cálculo y ofrecen muy buenos resultados. En particular, el funcional B3LYP ha adquirido mucha popularidad por sus resultados. Sin embargo, con el deseo de desarrollar funcionales cuya descripción sólo se fundamente en las leyes de la física desde primeros principios y no incluyan parámetros obtenidos experimentalmente, se han desarrollado funcionales tales como el PBE⁵. El funcional PBE es uno de los funcionales basados en la aproximación GGA y hasta la fecha, este funcional ha ofrecido muy buenos resultados en el estudio de sistemas constituidos por átomos de oro [52, 53]. Este funcional se usó para la realización de este proyecto de investigación.

3.5. Aproximación Regular de Orden Cero (ZORA)

Esta sección está basada en el artículo y tesis de E. van Lenthe⁶ y en ella se utilizarán unidades en el sistema internacional.

Considérese el hamiltoniano de Dirac para una partícula en un potencial V :

$$\hat{H} = -i\hbar c \alpha^i \partial_i + \beta m c^2 + I_{4 \times 4} V \quad (3.5.1)$$

con

⁴La GGA fue primeramente sugerida en el de Hohenberg y Khon una vez que planteron los teoremas para DFT [48], también se puede encontrar mas información sobre GGA en [50].

⁵Se puede encontrar una descripción mas detallada sobre este funcional en las referencias [50, 51]

⁶E. Van Lenthe es el desarrollador de la aproximación ZORA [54, 55].

3.5 Aproximación Regular de Orden Cero (ZORA)

$$\alpha^i = \begin{pmatrix} 0 & 0 & (\sigma)^i \\ 0 & 0 & 0 \\ (\sigma)^i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \beta = \begin{pmatrix} I_{2 \times 2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -I_{2 \times 2} \end{pmatrix}$$

Además, se tiene que:

$$i\hbar c \partial_0 \Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = E \Psi \quad (3.5.2)$$

con Ψ la función de onda de cuatro componentes. Si deseamos resolver el problema de valores propios para el hamiltoniano, i.e.

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (3.5.3)$$

y por ecuación 3.5.1 y 3.5.2, se puede escribir:

$$(-i\hbar c \alpha^i \partial_i + \beta m c^2 + I_{4 \times 4} V) \Psi = E \Psi \quad (3.5.4)$$

$$(-i\hbar c \begin{pmatrix} 0 & 0 & (\sigma)^i \\ 0 & 0 & 0 \\ (\sigma)^i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \partial_i + \begin{pmatrix} I_{2 \times 2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -I_{2 \times 2} \end{pmatrix} m c^2 + \begin{pmatrix} I_{2 \times 2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & I_{2 \times 2} \end{pmatrix} V) \Psi = E \Psi \quad (3.5.5)$$

Podemos definir una función de onda de cuatro componentes de la siguiente manera:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_0 \\ \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} \quad (3.5.6)$$

donde ϕ se le conoce como la componente grande y χ se le conoce como la componente pequeña, ambas funciones son entradas de dos componentes de Ψ .

Por lo tanto

$$\begin{pmatrix} (m c^2 + V) I_{2 \times 2} & c \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \\ c \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} & (-m c^2 + V) I_{2 \times 2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} \quad (3.5.7)$$

ya que

$$\boldsymbol{\sigma} = (\sigma^1, \sigma^2, \sigma^3), \mathbf{p} = -i\hbar (\partial_1, \partial_2, \partial_3)$$

3. MARCO TEÓRICO

Haciendo el cambio de variable $V' = V + mc^2$ y, por simplicidad, $m = 1$, se obtiene la ecuación de Dirac a dos componentes:

$$V\phi + c\sigma \cdot \mathbf{p}\chi = E\phi \quad (3.5.8)$$

$$c\sigma \cdot \mathbf{p}\phi + (V - 2c^2)\chi = E\phi \quad (3.5.9)$$

despejando χ de la ecuación 3.5.9

$$\chi = \frac{1}{2c^2 + E - V} c\sigma \cdot \mathbf{p}\phi = \frac{1}{2c} \left(1 + \frac{E - V}{2c^2}\right)^{-1} \sigma \cdot \mathbf{p}\phi = \bar{\mathbf{X}}\phi \quad (3.5.10)$$

sustituyendo χ en la ecuación 3.5.8

$$\begin{aligned} & V\phi + \frac{1}{2}\sigma \cdot \mathbf{p} \left(1 + \frac{E - V}{2c^2}\right)^{-1} \sigma \cdot \mathbf{p}\phi = E\phi \\ \Rightarrow & \\ & H_{esc}\phi = E\phi \end{aligned} \quad (3.5.11)$$

El operador en la ecuación 3.5.11 nos permite reducir el problema de cuatro componentes dado por Ψ a un problema de dos componentes dado por ϕ , sin embargo, la condición de normalización para Ψ se traduce en condiciones que ϕ tiene que cumplir. Una forma de normalizar la función ϕ es a través de un operador normalizador O tal que $\Phi = O\phi$ y la función Φ esté normalizada, el cual se puede determinar de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \int \Phi^\dagger \Phi d\bar{\mathbf{r}} &= \int \phi^\dagger O^\dagger O \phi d\bar{\mathbf{r}} \\ &= \int \Psi^\dagger \Psi d\bar{\mathbf{r}} = \int (\phi^\dagger \phi + \chi^\dagger \chi) d\bar{\mathbf{r}} = 1 \end{aligned} \quad (3.5.12)$$

y por eliminación de la componente χ dada por la ecuación 3.5.10, la ecuación 3.5.12 se puede escribir como

$$\int (\phi^\dagger \phi + \chi^\dagger \chi) d\bar{\mathbf{r}} = \int \phi^\dagger \left(1 + \bar{\mathbf{X}}^\dagger \bar{\mathbf{X}}\right) \phi d\bar{\mathbf{r}} \quad (3.5.13)$$

por lo tanto una posible solución para el operador O es

$$O = \sqrt{1 + \bar{\mathbf{X}}^\dagger \bar{\mathbf{X}}} \quad (3.5.14)$$

Es posible eliminar la raíz que aparece en la ecuación 3.5.14 haciendo una expansión

$$O = \sqrt{1 + \frac{p^2}{4c^2} + \dots} \approx 1 + \frac{p^2}{8c^2} \quad (3.5.15)$$

La expresión 3.5.15 implica un problema si se tiene un electrón cerca de un núcleo muy pesado ya que los valores de p clásicamente tienden a ser muy grandes, incluso la expresión 3.5.15 puede ser mas problemática si uno desea continuar con la expansión tomando términos de orden p^4 ya que este término no está bien definido en un espacio de Hilbert apropiado. Por último, los efectos relativistas son tan grandes en un elemento muy pesado que hacen insuficiente la aplicación de una teoría perturbativa para estos casos.

Una posible forma de resolver este problema es trabajando directamente con el operador H_{esc} . Recordando la convergencia de una serie geométrica $\sum_{n=0}^{\infty} r^n = \frac{1}{1-r}$ para $|r| < 1$, podemos hacer una expansión en serie geométrica del operador H_{esc} donde se tomará al término $\frac{-E}{2c^2-V}$ como la r . Para un potencial coulombiano V la expansión está bien justificada incluso en la cercanía del núcleo pesado. Procediendo con la expansión de H_{esc} obtenemos:

$$\begin{aligned} H_{esc} &= V + \frac{1}{2} \sigma \cdot \mathbf{p} \left(1 + \frac{E - V}{2c^2} \right)^{-1} \sigma \cdot \mathbf{p} = V + \sigma \cdot \mathbf{p} \frac{c^2}{2c^2 - V} \left(1 + \frac{E}{2c^2 - V} \right)^{-1} \sigma \cdot \mathbf{p} \\ &\approx V + \sigma \cdot \mathbf{p} \frac{c^2}{2c^2 - V} \sigma \cdot \mathbf{p} - \sigma \cdot \mathbf{p} \frac{c^2}{2c^2 - V} \left(\frac{E}{2c^2 - V} \right) \sigma \cdot \mathbf{p} + \dots \end{aligned} \quad (3.5.16)$$

lo cual nos permite despreciar los demás términos que no son de orden cero, ya que estos son decrecientes, por lo tanto obtenemos un operador conocido como el Hamiltoniano a orden cero

$$H^{ZORA} = V + \sigma \cdot \mathbf{p} \frac{c^2}{2c^2 - V} \sigma \cdot \mathbf{p} \quad (3.5.17)$$

Este hamiltoniano es el que usaremos para este trabajo de investigación.

3.6. Bases

Existen muchas formas de construir a la función de onda, sin embargo la elección de cómo expresar esa función de onda influye en la simplificación del problema. En este proyecto de investigación se trabaja con cúmulos y por lo tanto se busca una forma de describir a los orbitales moleculares de manera conveniente. Un conjunto base para la descripción de la función de onda de una molécula muy usado es usar orbitales atómicos simples para construir, a partir de una combinación lineal, a los orbitales moleculares. Es claro que se requeriría de una expansión infinita de orbitales atómicos para describir a un orbital molecular, sin embargo se puede truncar esta expansión

3. MARCO TEÓRICO

hasta una buena aproximación, dicho método se le conoce como combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO). Existen muchas formas de expresar las bases bajo el método LCAO, entre ellas las más usadas son las funciones Gaussianas o las de tipo Slater, las cuales consisten principalmente en describir a los orbitales atómicos a través de exponenciales y con potencias de algún orden de las coordenadas espaciales.

3.6.1. Bases con funciones tipo Gaussianas (GTO)

Las bases tipo Gaussianas han sido muy importantes debido a la relativa simplicidad de los cálculos, lo cual permite reducir el tiempo de cómputo. La descripción matemática general de estas funciones es la siguiente:

$$\phi_{abc}(x, y, z) = Nx^a y^b z^c e^{-\zeta r^2} \quad (3.6.1)$$

donde N es una constante de normalización y los valores a, b, c quedan determinados por los números cuánticos del momento angular $L = a + b + c$ y el parámetro ζ permite controlar la amplitud del orbital. Una ζ grande para un orbital más localizado y una pequeña para uno más difuso. La r es la distancia del centro del átomo al orbital.

A pesar de que son mucho más sencillas de calcular este tipo de bases, éstas no modelan muy bien la distribución de probabilidad de un electrón si se tienen valores de r pequeños. Además, son más difusas que las bases tipo Slater [56, 57].

3.6.2. Bases con funciones tipo Slater (STO)

Las bases tipo Slater han sido usadas y aún se siguen usando en gran cantidad de programas debido a que modelan de una forma bastante aproximada la distribución de probabilidad de un electrón alrededor del núcleo atómico, sin embargo los recursos que requiere para su computación son más demandantes, ya que no disponen de una integral fácil de calcular en comparación a las bases tipo Gaussianas. Este tipo de funciones se expresan de la siguiente forma:

$$\phi_{abc}(x, y, z) = Nx^a y^b z^c e^{-\zeta r} \quad (3.6.2)$$

Las bases tipo Slater dan una distribución de probabilidad del electrón más localizada en comparación a las bases Gaussianas como se muestra en la figura 3.6.1.

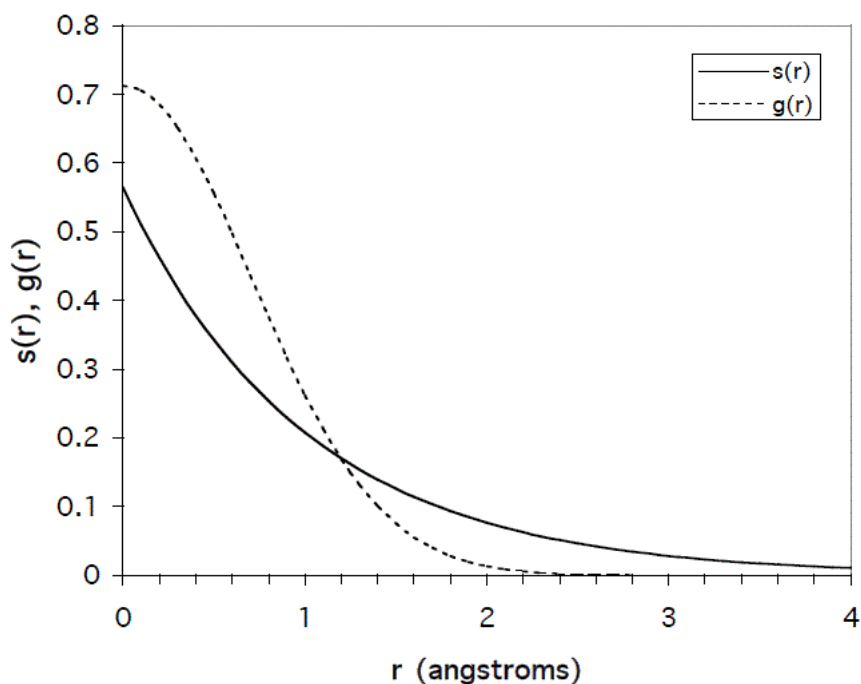


Figura 3.6.1: Comparación de un orbital tipo Slater con uno tipo Gaussiano, el exponente orbital para ambas está fijo en 1.0 (Imagen tomada de la referencia [56]).

Dado que un orbital molecular puede ser muy diferente a uno atómico, es necesario usar más de una función para describir a un sólo orbital. La forma más conveniente es escribir a cada orbital como una combinación lineal de bases tipo Slater o Gaussianas para valores distintos de ζ , ya que se puede ajustar la forma de la función base para dar una descripción más acertada al orbital que se desea modelar [56, 57].

3.6.3. Orbitales con varias ζ

Con el fin de dar una descripción más completa de los orbitales atómicos y moleculares, se buscó aumentar el número de funciones base que se usan para describir a cada orbital.

- **Bases mínimas:** Las bases mínimas asignan una función (STO, GTO, entre otras más) por cada orbital atómico que se desea expresar.
- **Bases dobles o doble-zeta:** Las bases doble zeta asignan dos funciones base, cada una con valor ζ diferente, por cada orbital atómico que se desea expresar. Usualmente se abrevia el nombre como DZ para denotar doble zeta.

3. MARCO TEÓRICO

- **Bases triples o triple-zeta:** Las bases triple zeta asignan tres funciones base con tres valores de ζ por cada orbital atómico que se desea expresar y se abrevian como TZ.

Así sucesivamente para cada valor de zeta que se desea aumentar, cuádruple-zeta (QZ), cinco zetas (5Z), seis zetas (6Z), ...

No todas las bases consisten en aumentar el número de zetas. Si uno desea manejar una base más completa también se busca describir de forma más acertada la polarización de la molécula [56].

3.6.4. Funciones de polarización

Lo que uno busca al incluir la polarización en una base, es mejorar la descripción de la parte difusa en la distribución de probabilidad del electrón, ya que un electrón de un átomo puede preferir orbitar en un lado más frecuentemente que en otro. Por ejemplo, una forma de polarizar un orbital s es mezclándolo con un orbital p. En general, para polarizar una función base con momento angular l , se le añade una función base con momento angular $l + 1$. La polarización puede resultar muy importante en algunas moléculas e incluso puede darse el caso de que sea conveniente usar más de una función para polarizar. Cuando a una base n-zeta se le añade m funciones de polarización, ésta se puede abreviar nZmP, para indicar el número de zetas que se usa por orbital y el número de funciones de polarización que se le añaden. Un ejemplo de este tipo de bases es la que se usa para este proyecto de investigación, la TZ2P, lo cuál nos indica que se trata de una base con tres valores de zeta por orbital atómico y dos funciones de polarización [56].

Capítulo 4

Resultados y análisis

En el capítulo 2 se hizo una descripción del estado del arte para los sistemas Au_{20} y Ag_{20} . Hasta donde se tiene conocimiento, existen escasos o ningún reporte teórico o experimental enfocados en el estudio de los sistemas bimetalicos $\text{Au}_{10}\text{Ag}_{10}$ y $\text{Au}_{15}\text{Ag}_5$; no obstante se tienen antecedentes experimentales sobre la mayor estabilidad y el mejoramiento de las propiedades catalíticas de las nanopartículas bimetalicas como función de la proporción Au-Ag [5], comparadas con las mismas propiedades de partículas monometalicas de Au, Ag. Con el propósito de comprender el efecto que tiene dopar los cúmulos monometalicos de Au con Ag, en este trabajo presentamos un estudio teórico de las propiedades estructurales, electrónicas y vibracionales de cúmulos Au_nAg_m ($n + m = 20$) con composiciones $m:n = 1:0, 1:1, 3:1$ y $0:1$.

Como es bien sabido, el oro es un átomo en el que los efectos relativistas tienen especial relevancia, por lo cual los cálculos realizados en este trabajo están basados en la DFT usando un hamiltoniano ZORA escalar tal como se implementa en el software ADF (Amsterdam Density Functional [58]). Se usó el funcional PBE para aproximar el término de intercambio y correlación y la base TZ2P para modelar los átomos de Au y Ag. Asimismo, se usó una precisión de 10^{-6} Hartree para el criterio de convergencia de la energía y 10^{-5} Hartree/Å para el del gradiente. En el caso de los cúmulos aquí reportados se verificó su estabilidad en la superficie de energía potencial a través de cálculos de frecuencia.

4.1. Au_{20} y $\text{Au}_{20}^{\pm 1}$

Como antes se ha mencionado, el cúmulo de Au_{20} ha sido estudiado ampliamente tanto teórica como experimentalmente, en fase gas y en solución. En fase gas se ha reportado que la estructura de este cúmulo es muy estable y presenta una estructura con simetría T_d , sin embargo, ésta no siempre se conserva en solución, llegando a

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

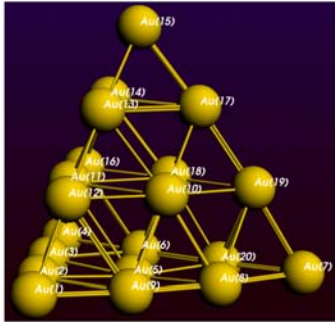
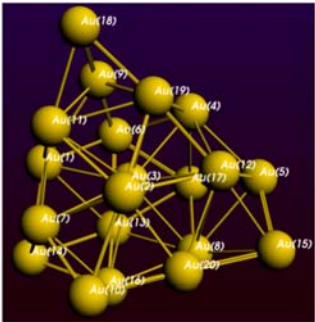
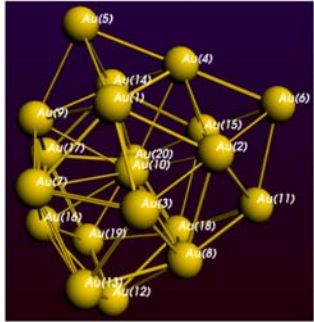
adoptar una estructura tipo jaula con simetría C_3 cuando se sintetiza con cuatro ligandos tetrafosfinas tripodales. En vista de las diferentes estructuras que puede adoptar el cúmulo de Au_{20} , dependiendo de sus condiciones de síntesis, se ha realizado una revisión bibliográfica y se realizó una búsqueda de la estructura a través de algoritmos genéticos utilizando el software GMIN ([59]). Además, mediante algoritmos genéticos, se obtuvieron 20 estructuras de Au_{20} candidatas a estar asociadas con los mínimos de energía. En las siguientes tres secciones se reportan las tres estructuras de más baja energía obtenidas para el cúmulo de Au_{20} y sus iones.

4.1.1. Propiedades estructurales, electrónicas y vibracionales de Au_{20}

En el cuadro 4.1.1 se muestra, en orden de menor a mayor energía, las estructuras asociadas a los mínimos locales de más baja energía obtenidos para el cúmulo neutro de Au_{20} . En esta tabla también se muestra la simetría, las energías relativas respecto al isómero de más baja energía, así como la diferencia HOMO-LUMO obtenida para cada estructura. Acorde con resultados previos, la estructura de más baja energía resultó ser la estructura piramidal con simetría T_d , obteniéndose como las dos siguientes más estables, una estructura amorfa y una estructura con simetría C_s . Se debe notar la gran diferencia de energía entre el isómero más estable y la segunda estructura obtenida en orden de energía (1.097 eV), mientras que entre el segundo y tercer isómero existe sólo una diferencia de 0.019 eV. Cabe destacar que la estructura C_s fue previamente reportada [33] como la segunda estructura más estable de Au_{20} . Por otro lado, cabe señalar que la segunda y tercera estructura aquí reportadas difieren respecto a las propuestas en [18, 22]; sin embargo, sí se obtuvo la estructura reportada por Fernández et al. como la segunda más estable, excepto que con nuestro método se calcula 1.134 eV por arriba de la energía computada para la T_d .

Siguiendo con la caracterización estructural de nuestros isómeros, en el caso de la estructura T_d se pueden observar cuatro átomos (átomos de las puntas) con coordinación tres (átomos de más baja coordinación en la estructura), mientras que en el isómero amorfo sólo se observa uno y en la C_s ninguno. Sin embargo, en la T_d no encontramos ningún átomo con coordinación cuatro, en cambio en la C_1 se observan tres y en la C_s dos. El número de coordinación resulta de interés debido a que en la literatura se ha señalado la dependencia de la absorción de CO y O₂ en función del número y distribución de átomos de baja coordinación [60].

Analizando las propiedades electrónicas de nuestros isómeros, en el cuadro 4.1.2 se puede ver que la energía HOMO-LUMO es menor para el isómero de mayor energía

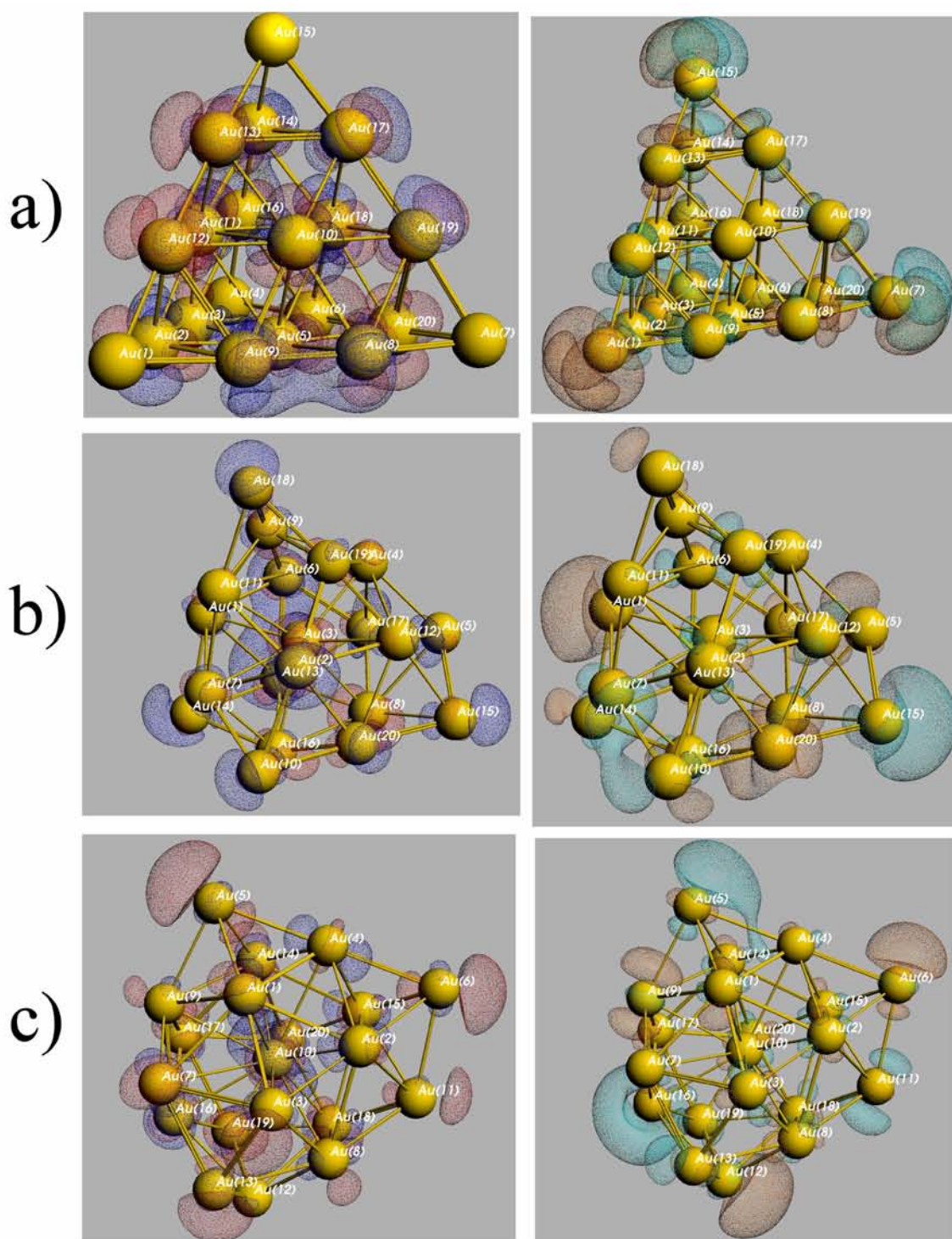
			
Simetría	T_d	C₁	C_s
E_{rel} (eV)	0.0	1.078	1.097
E_{H-L}(eV)	1.77	0.90	0.79

Cuadro 4.1.1: Estructuras de más baja energía obtenidas para el Au₂₀. Energía relativa respecto al de más baja energía (E_{rel} en eV) y la diferencia HOMO-LUMO (E_{H-L} en eV).

(0.79 eV), mientras que la mayor diferencia HOMO-LUMO se obtuvo para la simetría T_d (1.77 eV), cuyo valor coincide exactamente con el valor experimental reportado en [18]. En el cuadro 4.1.2 se muestran los orbitales moleculares HOMO y LUMO para cada una de las simetrías. Nótese que en el caso del T_d el orbital HOMO está distribuido en los sitios de mayor coordinación, mientras que el LUMO se localiza principalmente en las puntas del cúmulo, sin observarse contribución de los centros de las caras a este orbital. Esto sugiere que el cúmulo recibe electrones en los vértices y que la carga puede fluir a través de las aristas, ofreciéndonos una forma de predecir en qué parte del cúmulo se enlazará una molécula determinada. En el caso de la estructura con simetrías C₁ y C_s tanto el HOMO como el LUMO se encuentran deslocalizados, pero se observa una mayor probabilidad en torno a los sitios de más baja coordinación.

Analizando la población de Mulliken en las estructuras aquí reportadas, notamos claramente que en los tres isómeros los sitios de menor coordinación corresponden a los sitios con mayor distribución de carga negativa (ver cuadro 4.1.3). En los cúmulos con simetrías C₁ y C_s que contienen un átomo endoedra, la carga se distribuye en los átomos de la superficie, dejando desprovisto de electrones el centro del cúmulo, mientras que en la estructura T_d la carga migra a los vértices y los bordes, dejando sin electrones el centro de las caras.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS



Cuadro 4.1.2: Orbitales Moleculares del cúmulo Au_{20} con simetría a) T_d , b) C_1 , c) C_s . En la izquierda se muestra el HOMO de cada isómero. En la derecha se muestra el LUMO.

Para hacer parte del análisis se calculó la afinidad electrónica adiabática (2.62 eV) para el cúmulo con simetría T_d , obteniéndola como la diferencia de la energía total del cúmulo neutro menos la energía total del anión de más baja energía. El valor obtenido difiere en 0.125 eV con respecto al valor experimental reportado [18], lo cual se atribuye a que no se ha incluido el acoplamiento espín-órbita en el método de cálculo. También se ha calculado el potencial de ionización adiabático (7.08 eV), obteniéndose 0.74 eV por abajo del valor experimental reportado en la literatura (7.82 eV [61]).

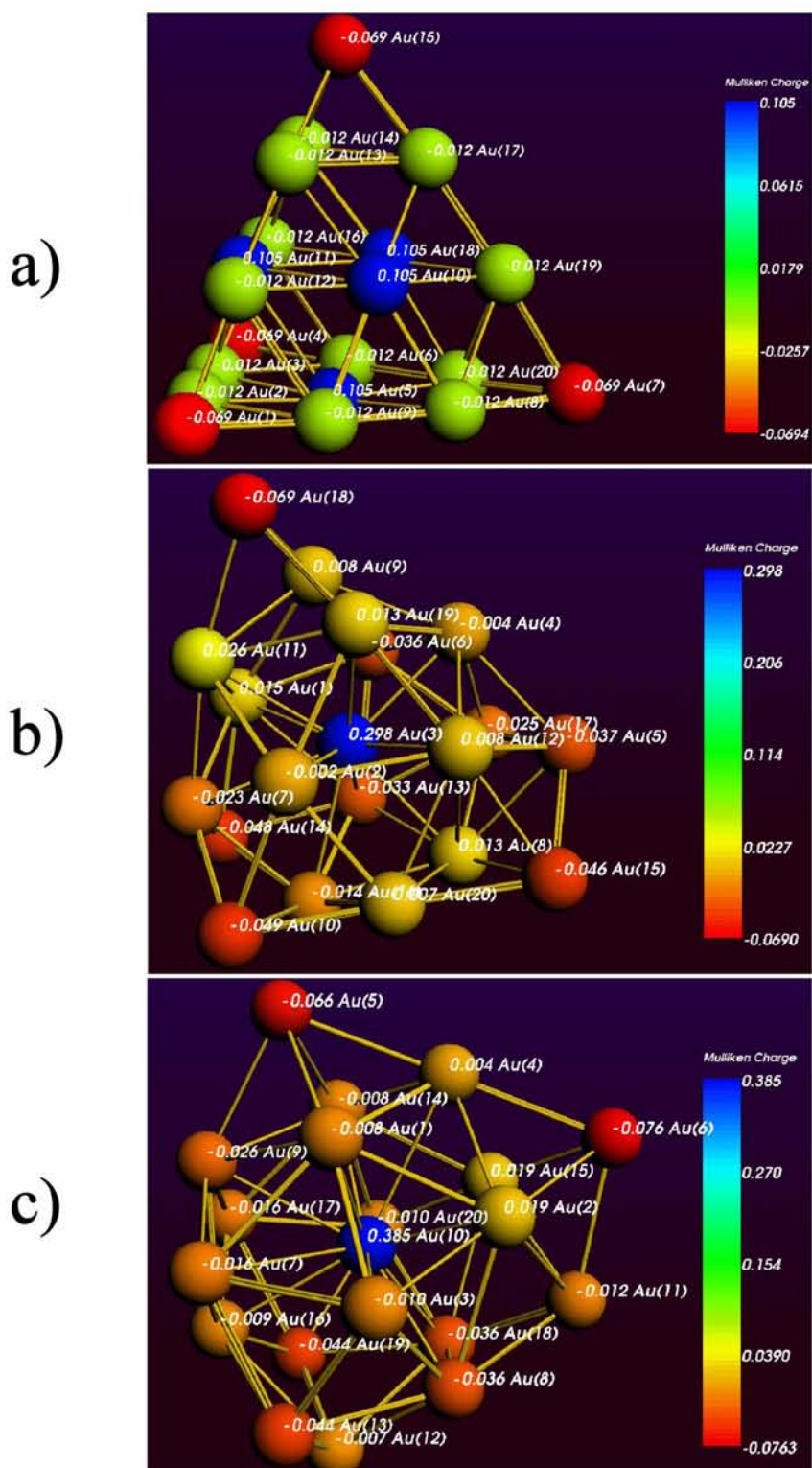
Finalmente, en el cuadro 4.1.4 se muestra el espectro infrarrojo lejano (IR) calculado para las diferentes estructuras aquí reportadas. Los espectros reflejan la naturaleza amorfa o simétrica del cúmulo, de tal manera que el espectro del cúmulo con simetría T_d muestra un pico estrecho y alto, mientras que el espectro de la C_1 muestra una gran variedad de frecuencias, destacando un pico localizado aproximadamente a 138 cm^{-1} indicando una cuasidegeneración de los modos de vibración. Por otro lado, en el espectro de la estructura C_s también se observa un espectro con una amplia dispersión en las frecuencias, destacando un pico de altura similar al de la C_1 localizado aproximadamente en 80 cm^{-1} .

En 2008 Gruene et al. [19] obtuvo experimentalmente el espectro IR para el Au₂₀ (fig. 2.1.2), el cual muestra un pico estrecho y alto localizado en 149 cm^{-1} , que difiere 12 cm^{-1} con respecto al calculado en este trabajo para el cúmulo con simetría T_d (137 cm^{-1}). Para la revisión de un estudio detallado de los modos vibracionales de la estructura T_d se puede consultar la referencia [62]. Claramente, dada la estructura de los espectros IR de los cúmulos C_1 y C_s , éstos isómeros no corresponden a la estructura sintetizada en la referencia [19].

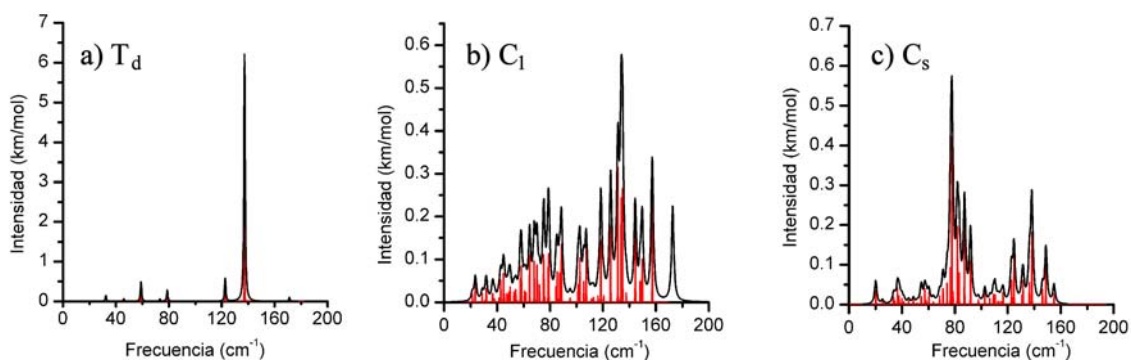
4.1.2. Propiedades estructurales y electrónicas de Au₂₀⁺¹

Con el propósito de calcular el potencial de ionización adiabático del cúmulo de Au₂₀, las estructuras neutras previamente optimizadas se cargaron positivamente (carga +1) y se realizaron cálculos de optimización no restringidos puesto que se tiene un sistema de capa abierta. En el cuadro 4.1.5 se muestran las tres estructuras más estables obtenidas después de la optimización. Se puede ver que la estructura piramidal permanece como la más estable excepto que disminuyó su simetría (a una simetría D_{2d}) debido a un efecto Jahn-Teller documentado en la referencia [63]. Por otro lado, se obtuvieron dos isómeros cuasidegenerados con una diferencia de energía entre ellos de sólo 3 meV. El segundo isómero más estable (0.53 eV por arriba de aquella del D_{2d})

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

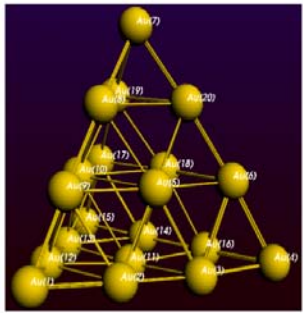
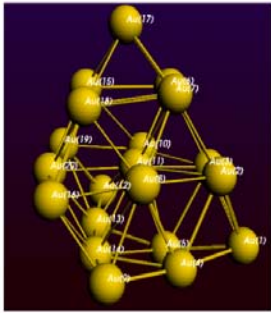
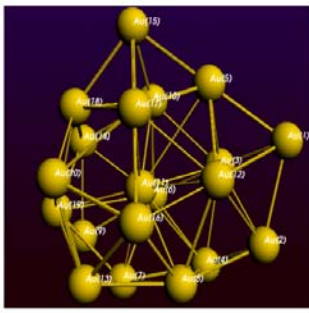


Cuadro 4.1.3: Distribución de carga para los cúmulos de Au₂₀ con simetría a) T_d, b) C₁ y c) C_s.



Cuadro 4.1.4: Espectro IR para los cúmulos de Au₂₀ con simetría a) T_d, b) C₁ y c) C_s.

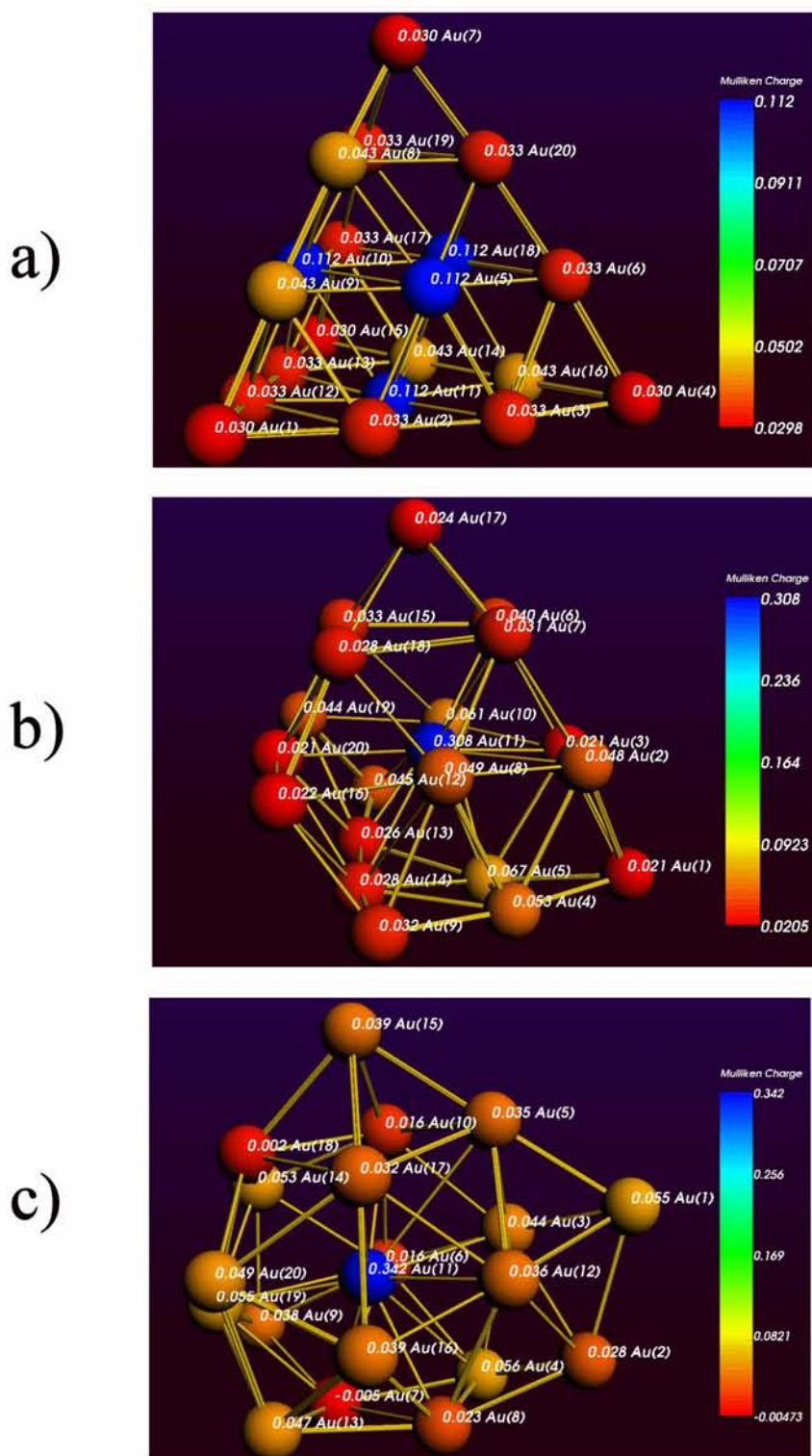
corresponde a una nueva estructura, mientras que el tercer cúmulo en orden de energía corresponde a la estructura C_s de la sección anterior pero ligeramente deformada, quedando con simetría C₁.

			
Simetría	D _{2d}	C ₁	C ₁
E _{rel} (eV)	0.0	0.529	0.532

Cuadro 4.1.5: Estructuras de más baja energía obtenidas para el Au₂₀⁺¹. Energía relativa respecto al de más baja energía (E_{rel}).

Analizando la distribución de carga de Mulliken se observa que en los tres casos todos los sitios atómicos se muestran cargados positivamente, especialmente los sitios endoédricos en los isómeros amorfos y en el caso piramidal los centros de las caras (ver cuadro 4.1.6). Nótese que estos sitios corresponden a los sitios de más alta coordinación en las estructuras.

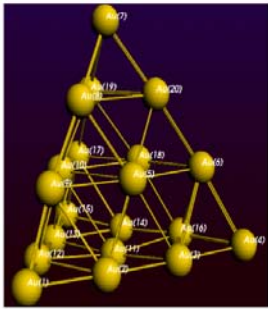
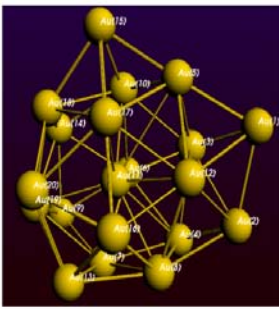
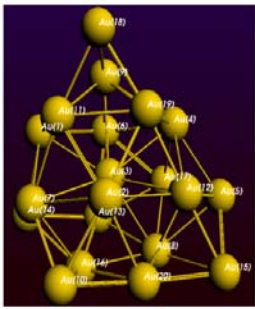
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS



Cuadro 4.1.6: Distribución de carga para los cúmulos de Au_{20}^{+1} con simetría a) D_{2d} , b) C_1 y c) C_1 .

4.1.3. Propiedades estructurales y electrónicas de Au₂₀⁻¹

Como en el caso del catión, se procedió a cargar las estructuras neutras (carga -1) y se realizaron cálculos no restringidos sobre estos isómeros, obteniéndose nuevamente la estructura piramidal (con simetría D_{2d}) como la más estable (ver cuadro 4.1.7), con el segundo isómero en orden de energía correspondiendo a una simetría amorfa y con una energía 0.76 eV por arriba de aquella del D_{2d}, calculada a partir del C_s neutro. La tercera estructura se obtuvo a partir de la C₁ neutra reportada en sección 4.1.1 con sólo 20 meV por arriba de la segunda estructura más estable. Se puede observar, como efecto de la carga, una disminución en la simetría del cúmulo más estable.

			
Simetría	D _{2d}	C ₁	C ₁
E _{rel} (eV)	0.0	0.760	0.781

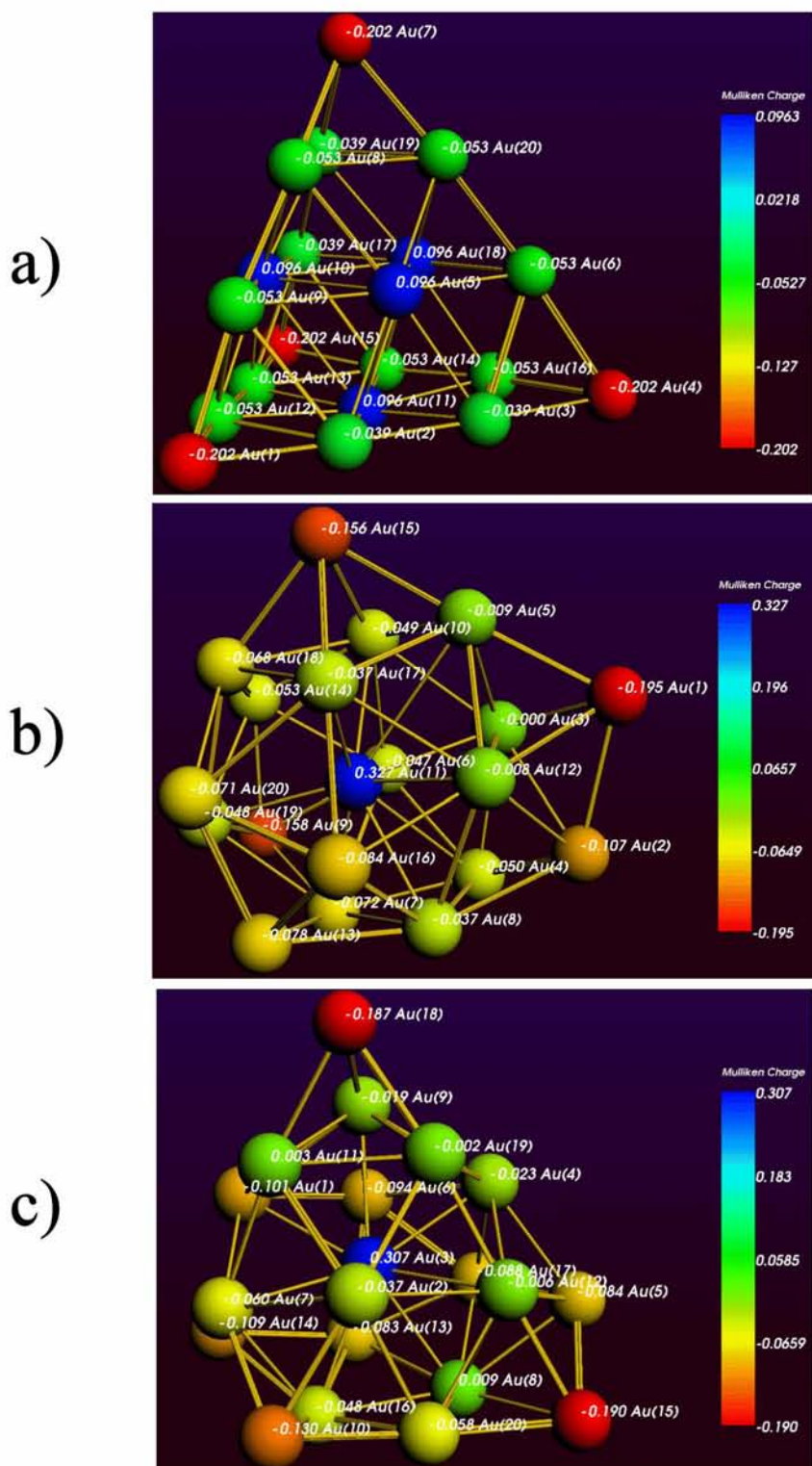
Cuadro 4.1.7: Estructuras de más baja energía obtenidas para el Au₂₀⁻¹. Energía relativa respecto al de más baja energía (E_{rel}).

El análisis de la población de Mulliken (ver cuadro 4.1.8) muestra nuevamente los vértices del cúmulo D_{2d} Au₂₀⁺¹ con una alta concentración de carga, mientras que los centros de la cara de la pirámide están cargados positivamente. Respecto a las dos isómeros amorfos, el átomo endoédrico nuevamente está cargado positivamente, dejando los átomos de la jaula cargados negativamente, con la mayor carga localizada en torno a los átomos de más baja coordinación.

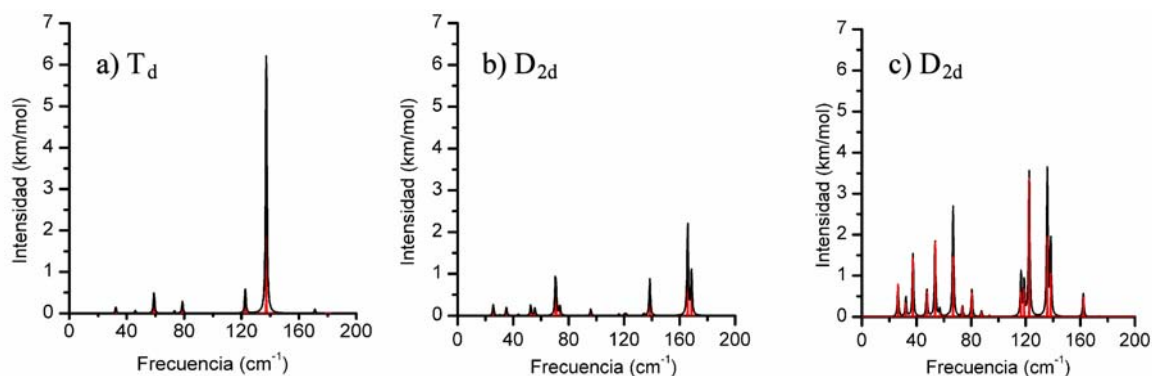
4.1.4. Espectro IR de los isómeros D_{2d} Au₂₀^{±1}

Para mostrar los efectos de la carga en el espectro IR de la estructura piramidal con simetría T_d, en el cuadro 4.1.9 se exhiben los espectros calculados para D_{2d} Au₂₀⁺¹ (cuadro 4.1.9.b), D_{2d} Au₂₀⁻¹ (cuadro 4.1.9.c) y para efectos de comparación el de T_d

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS



Cuadro 4.1.8: Distribución de carga para los cúmulos de Au_{20}^{-1} con simetría a) D_{2d} , b) C_1 y c) C_1 .



Cuadro 4.1.9: Espectro IR para los cúmulos a) $T_d \text{Au}_{20}$, b) $D_{2d} \text{Au}_{20}^{+1}$ y c) $D_{2d} \text{Au}_{20}^{-1}$.

Au_{20} (cuadro 4.1.9.a). Como ya se comentó anteriormente, el espectro IR para el isómero neutro revela claramente la alta simetría del cúmulo mostrando un pico alto y estrecho a 138 cm^{-1} , mientras que el espectro de los iones se caracteriza por un desdoblamiento de los modos de vibración. Este desdoblamiento es más fuerte en el $D_{2d} \text{Au}_{20}^{-1}$, observándose la construcción de tres bandas de frecuencias, de 20 a 100 cm^{-1} la primera, la segunda centrada en 120 cm^{-1} aproximadamente y una tercera de 130 a 140 cm^{-1} . Nótese además el fuerte incremento en la intensidad de los picos más pequeños debido al cambio en el momento dipolar del cúmulo. Asimismo, se detecta un decremento de la intensidad del pico característico del $T_d \text{Au}_{20}$ debido a un desdoblamiento, de tal manera que el pico ubicado en 124 cm^{-1} compite en intensidad con el localizado en 137 cm^{-1} . La brecha que se observa en el $T_d \text{Au}_{20}$ entre 80 y 120 cm^{-1} en el $D_{2d} \text{Au}_{20}^{-1}$ se ve disminuida debido a la aparición de dos picos de muy baja intensidad en el intervalo de 80 a 100 cm^{-1} . En cambio, en el catión se observa un fuerte decremento en la intensidad de los picos, indicio de un cambio de momento dipolar en el cúmulo al ser ionizado, además de un corrimiento ubicando un nuevo pico en aproximadamente 90 cm^{-1} y un pico dominante localizado en 165 cm^{-1} aproximadamente.

4.2. Ag_{20} y $\text{Ag}_{20}^{\pm 1}$

Como se ha de recordar, en la literatura no hay un consenso general sobre la estructura que adopta el cúmulo de Ag_{20} , encontrándose varias propuestas para la estructura de más baja energía. En este trabajo hemos retomado las estructuras propuestas en la literatura y además hemos seleccionado otras geometrías con diferentes simetrías obtenidas a partir de cálculos de algoritmos genéticos, seleccionando tanto

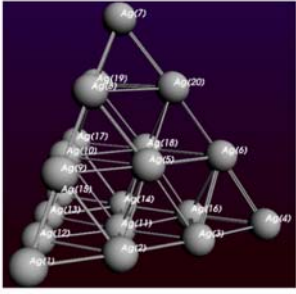
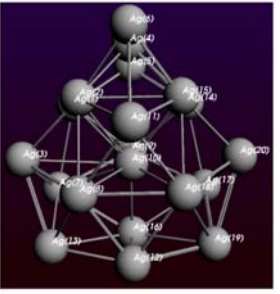
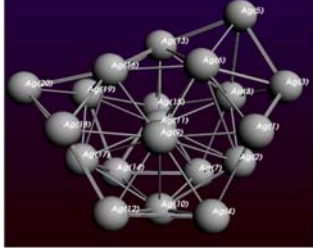
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

estructuras amorfas como geometrías con simetrías tan bajas como la C_s , pero también hemos optimizado estructuras con simetría tan alta como la T_d y D_{3d} . En total se seleccionaron 25 estructuras candidatas a mínimos locales para el cúmulo de Ag_{20} . Las estructuras seleccionadas se optimizaron con el mismo método que para Au_{20} y sus iones.

A continuación presentaremos los resultados para $Ag_{20}^{0,\pm 1}$.

4.2.1. Propiedades estructurales, electrónicas y vibracionales de Ag_{20}

En el cuadro 4.2.1 se muestran las tres estructuras de más baja energía obtenidas para la Ag_{20} . Como se puede observar, con nuestro método de cálculo hemos obtenido nuevamente la estructura piramidal (simetría T_d) como la más estable, la cual ya ha sido reportada [33, 37, 40], obteniéndose en segundo orden de energía un isómero con simetría C_s , cuya energía se encuentra 0.222 eV por arriba de la T_d . En tercer lugar se obtuvo un cúmulo amorfo con una energía 0.092 eV arriba de la C_s . Cabe señalar que el segundo isómero fue previamente reportado en referencias [33, 37], mientras que en referencia [14] se menciona como el más estable para Ag_{20} . Vale la pena hacer notar que aquí se han reportado los tres cúmulos cuya estructura resultó significativamente diferente, ya que durante nuestra búsqueda calculamos varias estructuras muy semejantes entre sí, pero con algunos meV de diferencia, las cuales también resultaron ser estables.

			
Simetría	T_d	C_s	C₁
E_{rel} (eV)	0.0	0.222	0.314
E_{H-L}(eV)	1.77	0.86	0.72

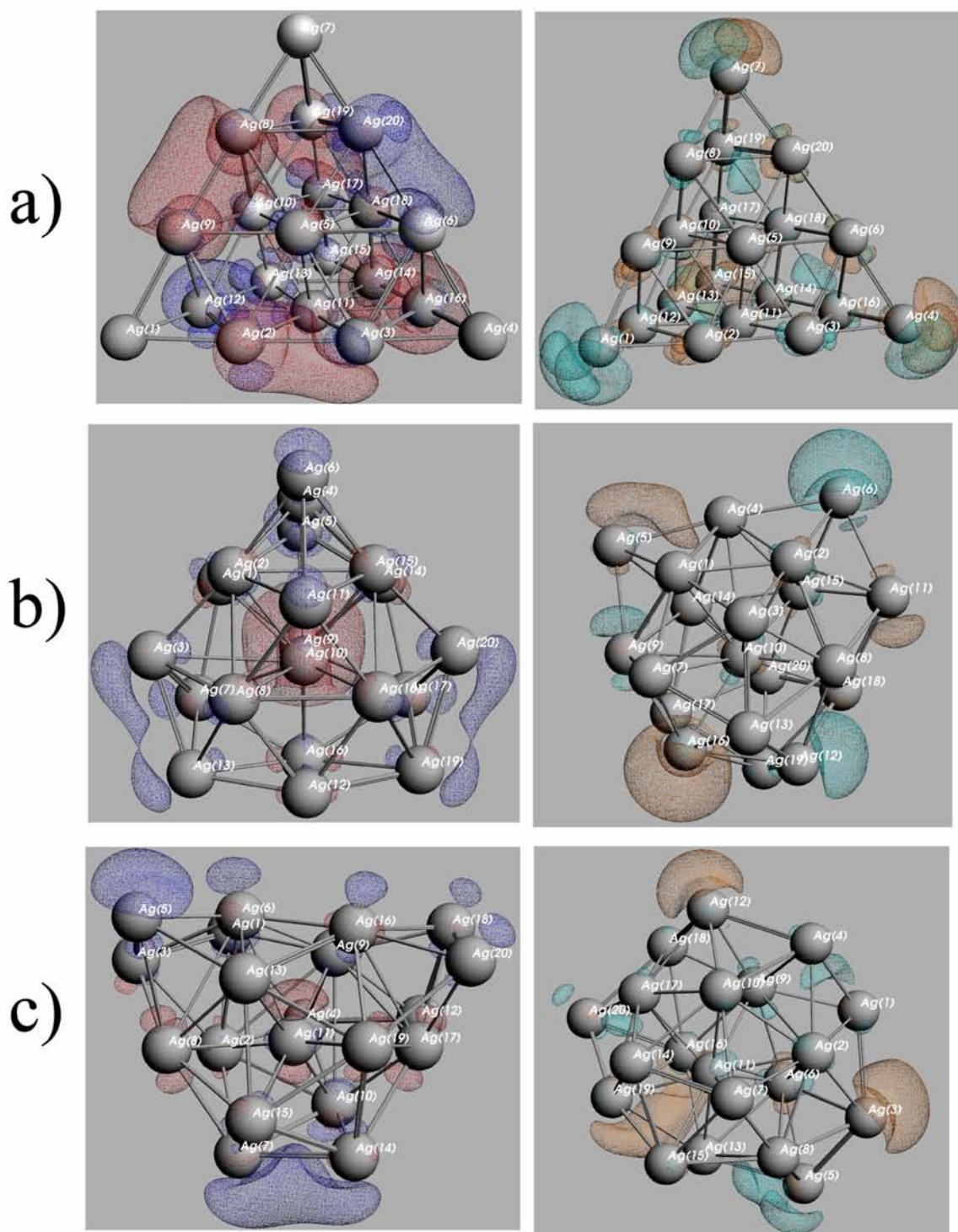
Cuadro 4.2.1: Estructuras de más baja energía obtenidas para el Ag₂₀. Energía relativa respecto al de más baja energía (E_{rel} en eV) y la diferencia HOMO-LUMO (E_{H-L} en eV).

La diferencia HOMO-LUMO obtenida para el T_d Ag₂₀ es exactamente igual que para el T_d Au₂₀ (1.77 eV). Este valor también es comparable al reportado en [37], pero difiere en 0.3 eV con respecto a otros valores reportados[64]. Para las estructura C_s la diferencia HOMO-LUMO obtenida es de 0.86 eV, mientras que para la C₁ se calcula de 0.68 eV.

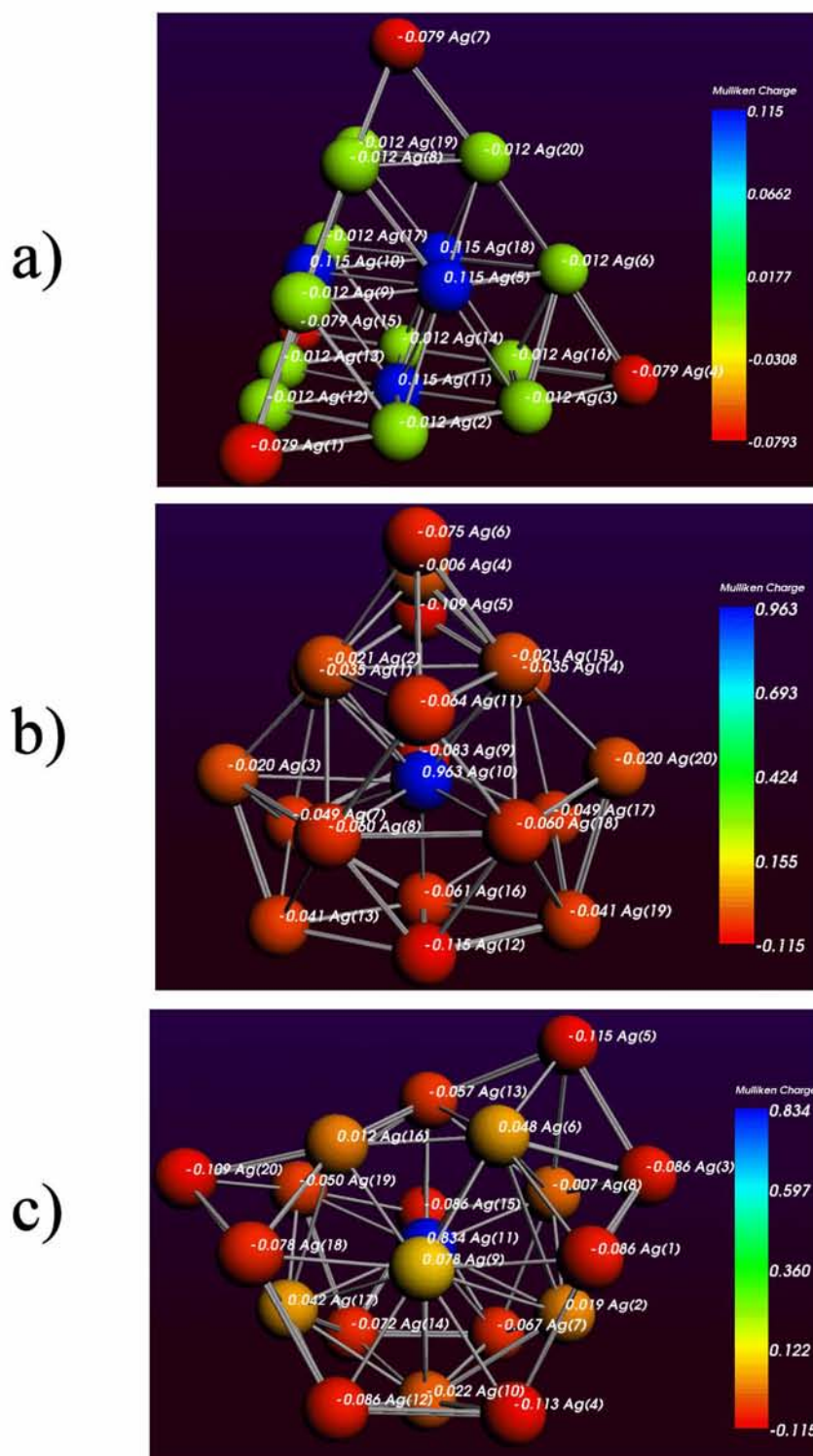
Como en el caso del T_d Au₂₀, en el cúmulo T_d Ag₂₀ podemos encontrar el HOMO distribuido en todo el cúmulo excepto en los vértices (ver cuadro 4.2.2), en cambio, en estos sitios se observa una importante contribución al orbital LUMO. En el caso de las estructuras C_s Ag₂₀ y C₁ Ag₂₀ el HOMO se observa totalmente deslocalizado, mientras que el LUMO en la C_s Ag₂₀ no presenta contribución de los átomos de mayor coordinación.

El análisis de la distribución de carga (ver cuadro 4.2.3) muestra que las aristas del T_d Ag₂₀ concentran la misma carga que las correspondientes aristas del T_d Au₂₀, sin embargo, para la T_d Ag₂₀ se observa una mayor transferencia de carga desde los centros de las caras hacia los vértices, dejándolos cargados más negativamente que los vértices del T_d Au₂₀. Respecto al C_s Ag₂₀, se obtiene que ha migrado 0.96e del átomo endoédrico hacia los átomos de la jaula, quedando cargados más negativamente los átomos de más baja coordinación. Se observa el mismo comportamiento de la distribución de carga para la tercera estructura aquí reportada.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS



Cuadro 4.2.2: Orbitales Moleculares del cúmulo Au₂₀ con simetría a) T_d, b) C_s, c) C₁. En la izquierda se muestra el HOMO de cada isómero. En la derecha se muestra el LUMO. En la estructura T_d Ag₂₀ el HOMO es un orbital con simetría E y el LUMO un orbital con simetría T

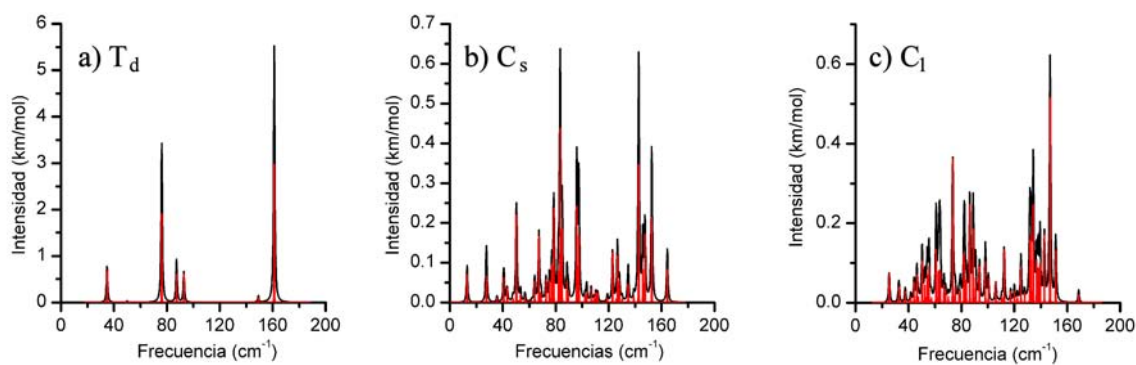


Cuadro 4.2.3: Distribución de carga para los cúmulos de Ag₂₀ con simetría a) T_d, b) C_s y c) C₁.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

La afinidad electrónica adiabática calculada en este trabajo (1.9 eV) difiere aproximadamente en 0.5 eV del valor experimental de la afinidad electrónica vertical reportada por Taylor et al. en 1992 [65]. Igualmente, el valor obtenido para el potencial de ionización adiabático (5.7 eV) difiere por 0.75 eV con respecto a la energía de ionización experimental reportada por Jackschath, et al. ese mismo año [61].

Finalmente, en el cuadro 4.2.4 se muestra el espectro IR calculado para las diferentes estructuras de Ag_{20} aquí reportadas. Nótese que en el espectro de la T_d Ag_{20} se observa un pico estrecho y alto en 161 cm^{-1} , pero también destaca un pico localizado en aproximadamente 76 cm^{-1} . Cabe señalar que hasta donde nosotros tenemos conocimiento no existen resultados experimentales en los que se reporte el espectro IR para el cúmulo Ag_{20} . En la sección 4.5 se realiza la comparación del espectro IR de esta estructura con aquel del T_d Au_{20} .

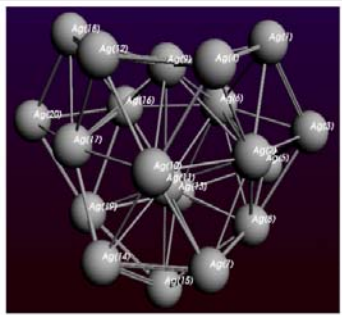
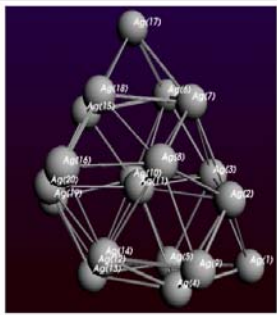
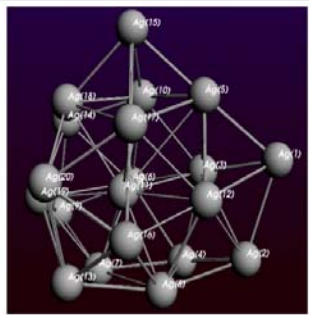


Cuadro 4.2.4: Espectro IR para los cúmulos de Ag_{20} con simetría a) T_d , b) C_s y c) C_1 .

Como ya se esperaba, los dos isómeros de baja simetría C_s y C_1 aquí reportados presentan espectros con una amplia dispersión de frecuencias y baja intensidad.

4.2.2. Propiedades estructurales y electrónicas de Ag_{20}^{+1}

Para obtener las estructuras de más baja energía para los iones de este cúmulo, realizamos un procedimiento análogo al que se llevó a cabo para el Au_{20}^{+1} . En el cuadro 4.2.5 se muestran las tres estructuras de más baja energía obtenidas con nuestro método de cálculo. A diferencia de Au_{20}^{+1} , ninguno de los tres cationes corresponde a la estructura piramidal, en cambio, se obtuvieron dos estructuras amorfas y una con simetría C_s cuyas energías relativas son muy cercanas (29 meV y 44 meV con respecto a la más estable). En comparación, la energía de la estructura piramidal difiere en 0.415 eV con respecto a la de más baja energía.

			
Simetría	C_1	C_1	C_1
E_{rel} (eV)	0.0	0.029	0.044

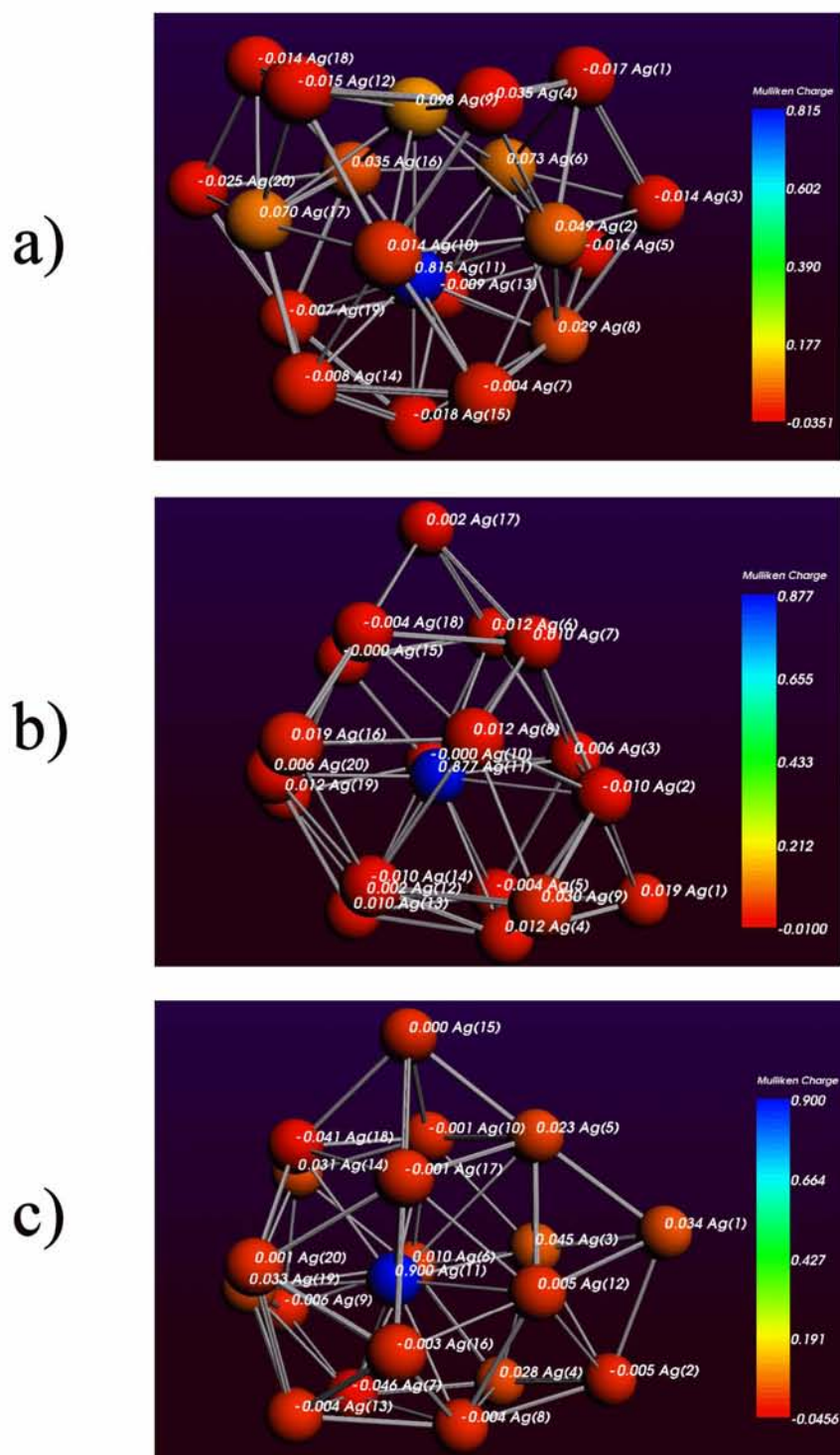
Cuadro 4.2.5: Estructuras de más baja energía obtenidas para el Ag_{20}^{+1} . Energía relativa respecto al de más baja energía (E_{rel} en eV).

Respecto a la población de Mülliken, nótese que la carga en el átomo endoédrico en los tres isómeros (ver cuadro 4.2.6) varía de $0.81e$ para el más estable, hasta $0.90e$ para el menos estable. La distribución de carga en la jaula también muestra un cambio comparado con los cationes de Au_{20}^{+1} , ya que se pueden observar algunos sitios con una pequeña carga negativa. En la estructura de más baja energía estos sitios con carga negativa corresponden a los sitios de más baja coordinación de la estructura (cuatro y cinco primeros vecinos).

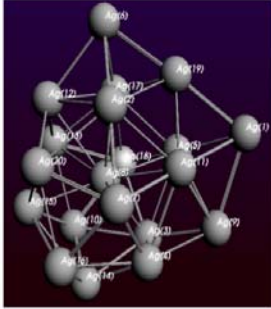
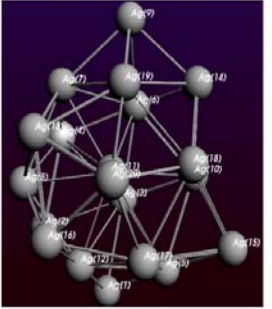
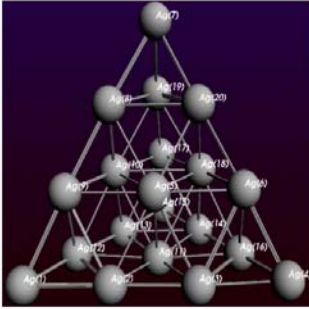
4.2.3. Propiedades estructurales y electrónicas de Ag_{20}^{-1}

En el caso del anión los dos isómeros calculados de más baja energía (una estructura C_s y una amorfa) están cuasidegenerados, ya que sólo difieren en sólo 0.007 eV (ver cuadro 4.2.7). Interessantemente la pirámide, aunque no resulta ser la de más baja energía, sólo se encuentra 0.133 eV por arriba de la más estable.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS



Cuadro 4.2.6: Distribución de carga para los cúmulos de Ag_{20}^{+1} con simetría a) C_1 , b) C_1 y c) C_1 .

			
Simetría	C_s	C_1	D_{2d}
E_{rel} (eV)	0.0	0.007	0.133

Cuadro 4.2.7: Estructuras de más baja energía obtenidas para el Ag_{20}^{-1} . Energía relativa respecto al de más baja energía (E_{rel} en eV).

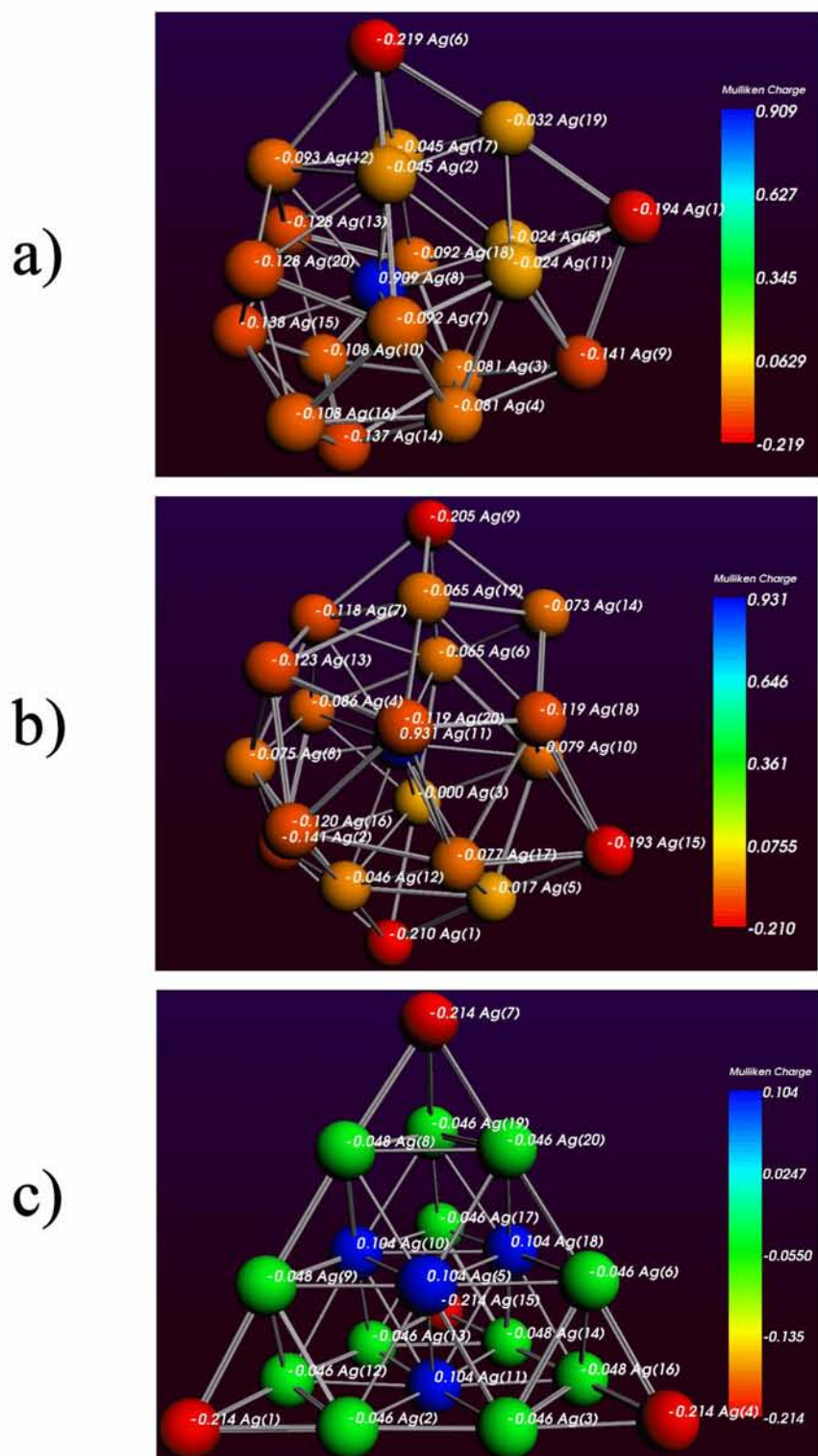
El análisis de la población de Mülliken (ver cuadro 4.2.8) indica que en el caso de las estructuras endoédricas la carga añadida se distribuye en los átomos de la jaula, dejando el átomo endoédrico cargado positivamente con $0.90e$ y $0.93e$ para la C_s Ag_{20}^{-1} y C_1 Ag_{20}^{-1} respectivamente. En el caso de la pirámide otra vez se puede observar los centros de las caras del tetrahédro cargados positivamente, mientras que las aristas y los vértices se muestran cargados negativamente, (cuadro 4.2.8.c).

Nótese que a diferencia de los cúmulos Au_{20} y $\text{Au}_{20}^{\pm 1}$ para los cuales se obtuvo como estructura de más baja energía el isómero piramidal, para los tres cúmulos Ag_{20} y $\text{Ag}_{20}^{\pm 1}$ la estructura que se sostiene entre las tres estructuras de más baja energía es la estructura con simetría C_s Ag_{20} .

4.3. $\text{Au}_{15}\text{Ag}_5$ y $\text{Au}_{15}\text{Ag}_5^{\pm 1}$

Al igual que en el caso de los cúmulos monometálicos, se realizó una búsqueda de los diferentes isómeros reportados en la literatura para incorporarlos como estructuras candidatas a mínimos locales para el cúmulo $\text{Au}_{15}\text{Ag}_5$. Hasta donde sabemos, este es el primer reporte sobre el cúmulo Au_mAg_n , $(m + n) = 20$ con proporción $m:n = 3:1$. Por lo tanto, se procedió de la siguiente manera para obtener las estructuras candidatas a mínimos locales: se seleccionaron cinco de las estructuras esqueléticas de más baja energía obtenidas para el Au_{20} y Ag_{20} , y se decoraron de tal manera que los cinco átomos de plata formaran motivos de agregación o segregación, ya que en la literatura se ha sugerido que en los cúmulos subnanométricos [66] y de tamaño

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS



Cuadro 4.2.8: Distribución de carga para los cúmulos de Ag_{20}^{-1} con simetría a) C_s , b) C_1 y c) D_{2d} .

medio, los átomos de Ag tienden a segregarse en la superficie del cúmulo [67]. Para cada estructura esquelética se calcularon 20 homótopos. Se utilizó el mismo método de cálculo que para los cúmulos monometálicos y sólo se verificó la estabilidad a través de cálculos de frecuencia para las tres estructuras esqueléticas diferentes de más baja energía, además de los cinco homótopos más estables de la estructura esquelética candidata a mínimo global.

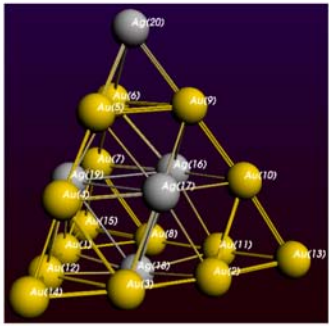
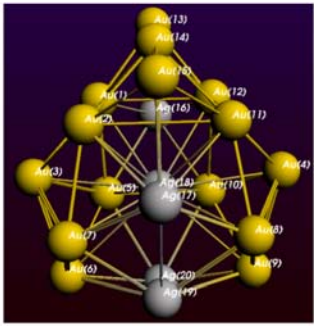
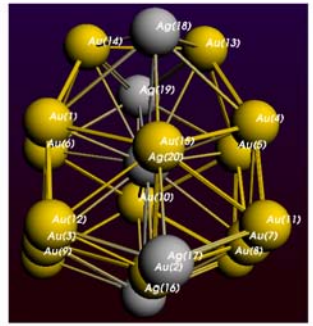
4.3.1. Propiedades estructurales, electrónicas y vibracionales de $\text{Au}_{15}\text{Ag}_5$

Para este cúmulo hemos obtenido como estructura candidata a mínimo global, una estructura piramidal con simetría C_{3v} en la cual, a diferencia de lo reportado para $\text{Au}_{16}\text{Ag}_4$ [11] tetrahedral, donde los átomos de Ag se localizan en los vértices del cúmulo, en la estructura C_{3v} aquí calculada cuatro de los átomos de plata prefieren ubicarse en los sitios de más alta coordinación de la estructura, es decir, en el centro de las caras (ver cuadro 4.3.1) de la estructura piramidal, mientras que el quinto átomo decora uno de los vértices. Se debe mencionar que se obtuvo un segundo homótopo estable cuasidegenerado (1.0 meV de diferencia con respecto al C_{3v}) con simetría C_s en el cual los átomos de los centros de las caras permanecen sin cambios, pero el átomo del vértice se ubica en una de las aristas. Se debe mencionar que 19 homótopos de la estructura esquelética piramidal calculados en este trabajo resultaron ser de más baja energía que el segundo isómero esquelético obtenido a través de nuestro método de cálculo, mientras que el veinteavo homótopo resultó ser 1.22 eV más alto en energía con respecto al C_{3v} . Revisando el acomodo de los átomos de plata en la estructura esquelética piramidal, se observa que en los de más alta energía la mayoría de los átomos de Ag decoran los vértices y las aristas, mientras que en los de más baja energía la mayoría de ellos se localizan en los centros de las caras.

El segundo isómero esquelético de más baja energía difiere en 1.01 eV con respecto a la estructura con simetría C_{3v} . Como se puede ver en el cuadro 4.3.1, uno de los átomos de Ag se localiza en el sitio endoedrales mientras que el resto se ubican en el plano de simetría, embebidos en un ambiente de átomos de Au. El tercer isómero esquelético, también con simetría C_s , difiere 1.18 eV respecto a la energía del cúmulo con simetría C_{3v} . En este cúmulo los átomos de plata también se encuentran en el plano de simetría de la estructura, con uno de ellos ubicado en el sitio endoédrico.

Así pues, nuestros resultados, sin ser exhaustivos, indican que el arreglo de átomos de Ag que conducen a estructuras con más baja energía corresponde a aquél en el que estos átomos se ubican en sitios de mayor coordinación.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

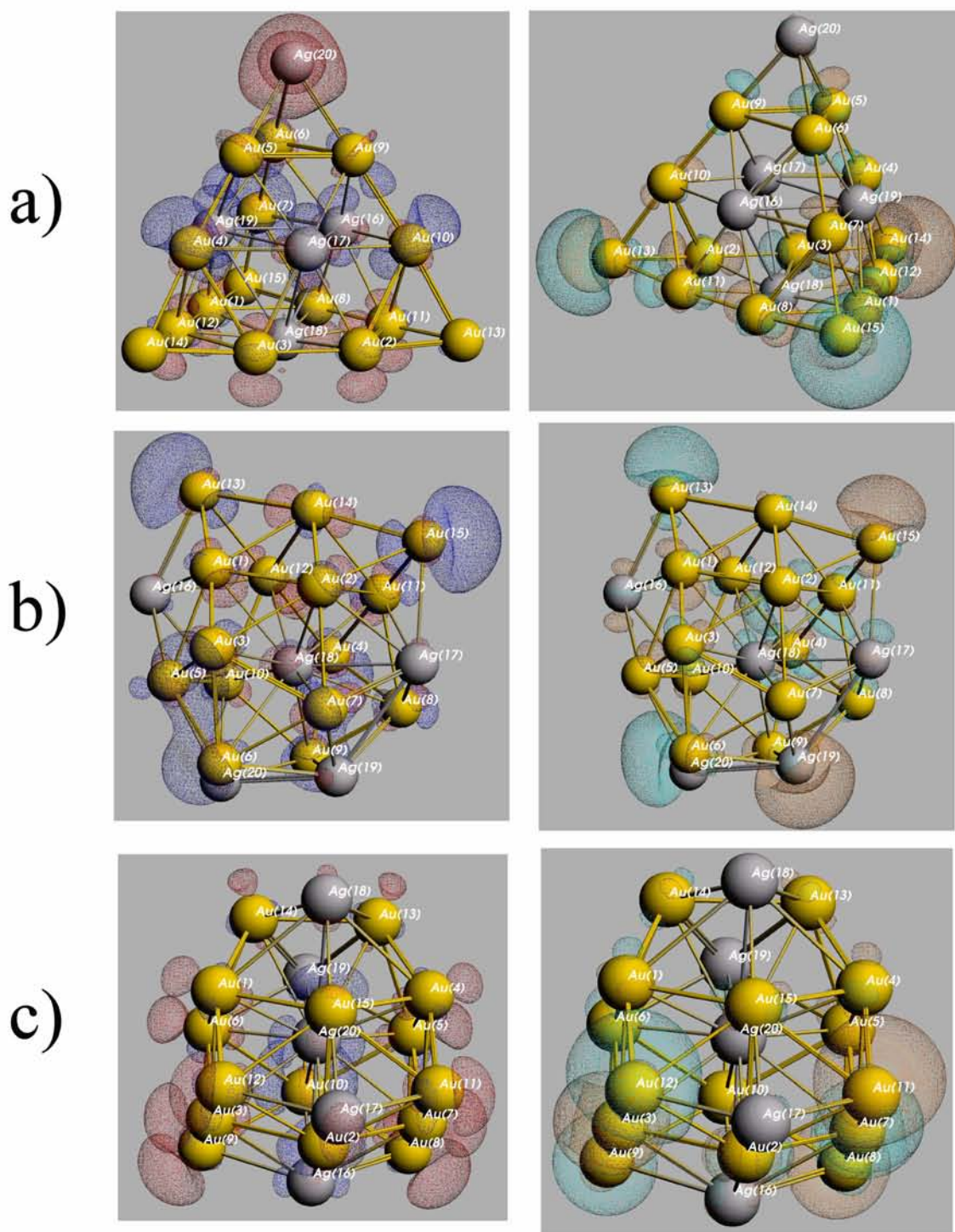
			
Simetría	C_{3v}	C_s	C_s
E_{rel} (eV)	0.0	1.01	1.18
E_{H-L}(eV)	1.89	0.71	0.71

Cuadro 4.3.1: Estructuras de más baja energía obtenidas para el Au₁₅Ag₅. Energía relativa respecto al de más baja energía (E_{rel} en eV) y la diferencia HOMO-LUMO (E_{H-L} en eV).

Cabe destacar que la brecha HOMO-LUMO predicha para el C_{3v} Au₁₅Ag₅ (1.89 eV) es 0.12 eV mayor que aquella medida para el T_d Au₂₀ y la calculada para el T_d Ag₂₀, lo cual puede ser indicio de una alta estabilidad química de este cúmulo. Para ambas estructuras esqueletales Au₁₅ Ag₅ con simetría C_s aquí calculadas, se predice una diferencia HOMO-LUMO de 0.71 eV.

Nótese que, como en el caso de los cúmulos T_d Au₂₀ y T_d Ag₂₀, el orbital HOMO del C_{3v} Au₁₅Ag₅ se localiza en toda la molécula (cuadro 4.3.2.a), excepto en los átomos de Au dispuestos en los vértices, en cambio el LUMO se observa principalmente justo en estos tres átomos de Au, sin tener ninguna contribución de los átomos de Ag ubicados en los centros de las caras. En las dos estructuras C_s el HOMO y el LUMO están totalmente deslocalizados (cuadro 4.3.2.b, c).

Analizando la población de Mülliken, en el isómero C_{3v} Au₁₅Ag₅ se observa principalmente una transferencia de carga desde los átomos de Ag localizados en los centros de las caras (ver cuadro 4.3.3.a), hacia los átomos de Au localizados en los vértices, dejándolos con mayor carga que los átomos ubicados en los vértices en los cúmulos T_d Au₂₀ y T_d Ag₂₀. También se observa una muy pequeña transferencia de carga hacia el átomo de Ag ubicado en el vértice, probablemente favorecida por ser un sitio de baja coordinación. En cambio, en la segunda estructura esqueletal de más baja energía se observa una transferencia de carga del átomo de Ag endoédrico hacia los átomos de la jaula, de forma que tres de los átomos de Ag en la superficie se encuentran cargados



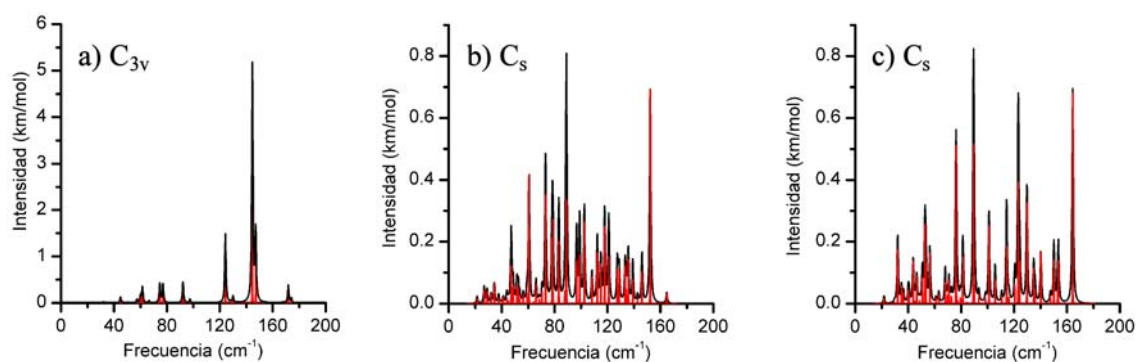
Cuadro 4.3.2: Orbitales Moleculares del cúmulo Au₁₅Ag₅ con simetría a) C_{3v}, b) C_s, c) C_s. En la izquierda se muestra el HOMO de cada isómero. En la derecha se muestra el LUMO.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

negativamente (ver cuadro 4.3.3.b), pero cuatro de los átomos de Au corresponden a los átomos con más carga positiva en la estructura y coinciden con ser sitios de alta coordinación. En el caso de la tercera estructura se observa lo contrario, existe una transferencia de carga de la jaula hacia el átomo de plata endoédrico (ver figura 4.3.3.c), aunque también se observa que existe transferencia de carga hacia dos de los átomos de plata ubicados en la superficie en sitios con cuatro primeros vecinos.

Estos resultados sobre la población de Mülliken en todas las estructuras aquí estudiadas, monometálicas y bimetalicas, resultan interesantes porque son evidencia de que la transferencia de carga en un cúmulo no sólo depende de la electronegatividad de los átomos en cuestión (recordemos que el átomo de Au es más electronegativo¹ que el de Ag), ni de la geometría en particular, sino que todo parece indicar que la distribución de carga en un cúmulo es el resultado de una sinergia entre la electronegatividad, la geometría del cúmulo y la posición en la que se encuentre el átomo dentro de esa geometría.

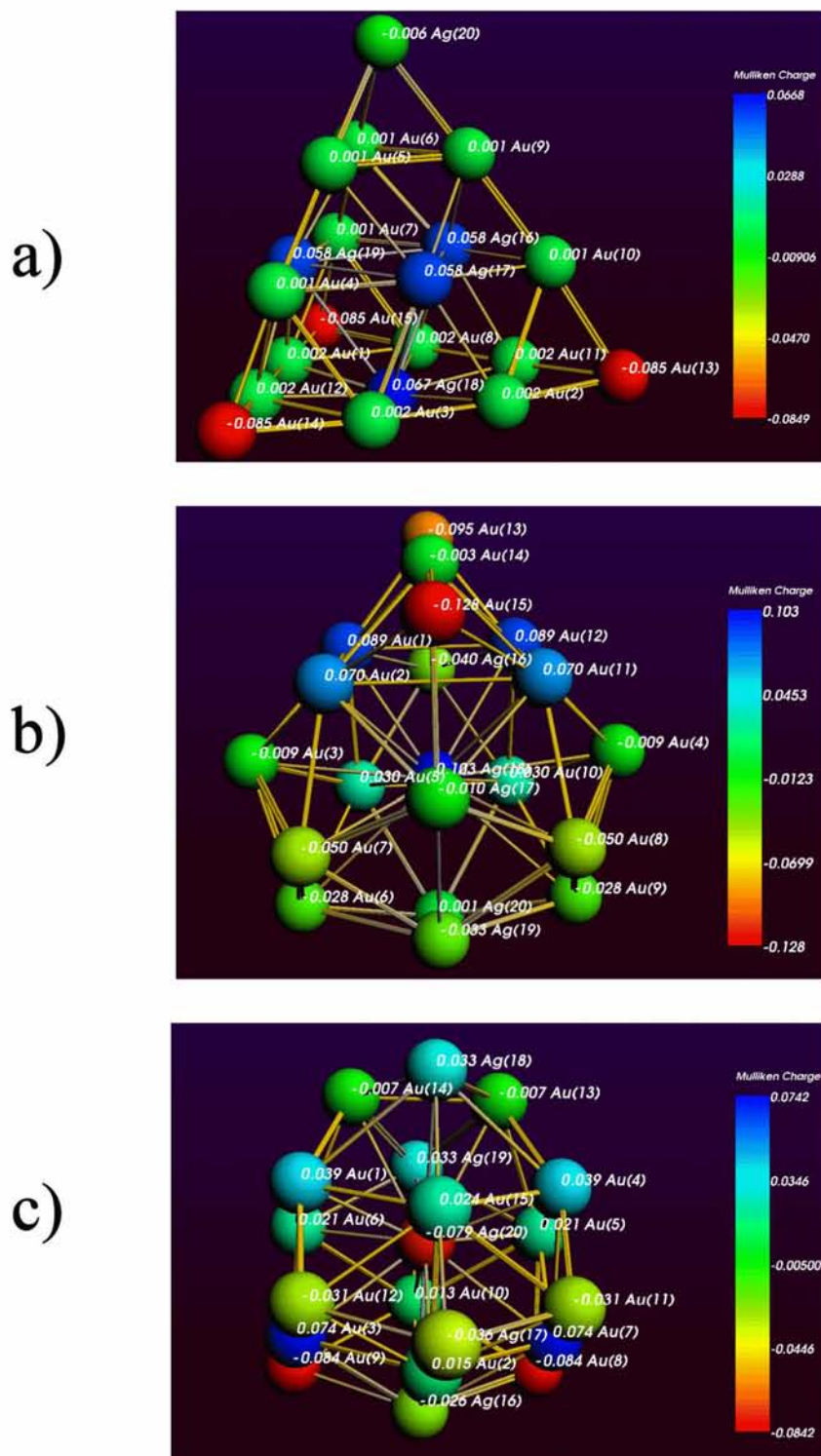
Respecto a las propiedades electrónicas globales, para el cúmulo C_{3v} $Au_{15}Ag_5$ se predice una afinidad electrónica adiabática menor que para T_d Au_{20} (0.11 eV), pero 0.61 eV mayor que para T_d Ag_{20} . Se obtiene una tendencia similar para el potencial de ionización adiabático, el cual se predice con un valor de 6.98 eV.



Cuadro 4.3.4: Espectro IR para los cúmulos de $Au_{15}Ag_5$ con simetría a) C_{3v} , b) C_s y c) C_s .

En el cuadro 4.3.4.a) se muestra el espectro IR de la estructura C_{3v} $Au_{15}Ag_5$, el cual exhibe un pico alto y estrecho en 145 cm^{-1} , con un pequeño desdoblamiento debido a la disminución de la simetría originado por la inclusión de los átomos de Ag en la estructura T_d . Los espectros IR de las estructuras C_s muestran la dispersión

¹Electronegatividad: capacidad de un átomo para atraer hacia sí los electrones de un enlace químico. La electronegatividad del átomo de Au y Ag es de 2.4 y 1.9 respectivamente [68]



Cuadro 4.3.3: Distribución de carga para los cúmulos de $\text{Au}_{15}\text{Ag}_5$ con simetría a) C_{3v} , b) C_s y c) C_s .

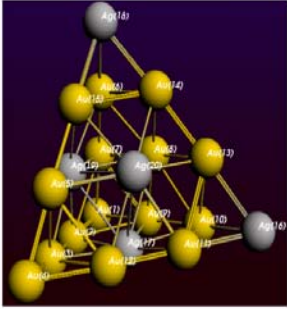
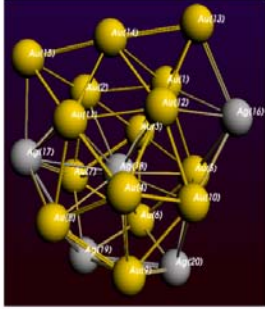
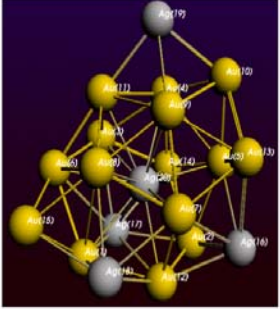
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

de frecuencias y la baja intensidad ya esperadas debido a la baja simetría de los cúmulos. En la sección 4.5 se lleva a cabo una comparación más amplia del espectro IR calculado para la estructura C_{3v} $Au_{15}Ag_5$ con el de las estructuras tetrahedrales de Au y Ag.

4.3.2. Propiedades estructurales y electrónicas de $Au_{15}Ag_5^{+1}$

Para los iones bimetálicos se aplicó el mismo método de cálculo que para los iones monometálicos. En el cuadro 4.3.5 se muestran los tres cationes de más baja energía, siendo en este caso una estructura piramidal con simetría C_s la predicha como más estable. En este homótopo se observa que por efecto de la carga, uno de los átomos de Ag originalmente ubicado en el cúmulo neutro en una de las caras del tetrahedro ahora prefiere uno de los sitios de más baja coordinación de la estructura ubicándose en uno de los vértices, por lo tanto, en esta estructura se obtienen dos átomos de Ag en dos vértices y el resto en los centros de tres de las caras del tetrahédro. Una vez más, esta es una distribución que favorece la segregación de los átomos de Ag. Como en el caso del cúmulo neutro, se obtuvieron varios homótopos piramidales con pequeñas diferencias de energía observándose nuevamente que se favorece la segregación de los átomos de Ag en sitios de alta coordinación.

La segunda estructura esqueletal en orden de energía (con una diferencia de 0.185 eV respecto a la C_s $Au_{15}Ag_5$) corresponde a la tercera estructura de más baja energía reportada en este trabajo para el Au_{20} , con un átomo de Ag en el sitio endoédrico y el resto en el plano de simetría, embebidos en un ambiente de oro. El tercer isómero (0.241 eV por arriba de la C_s $Au_{15}Ag_5$) corresponde a una estructura amorfa con cuatro de los átomos de Ag totalmente segregados en la superficie, mientras que el quinto se localiza en una posición endoedral.

			
Simetría	C_s	C_s	C_1
E_{rel} (eV)	0.0	0.185	0.241

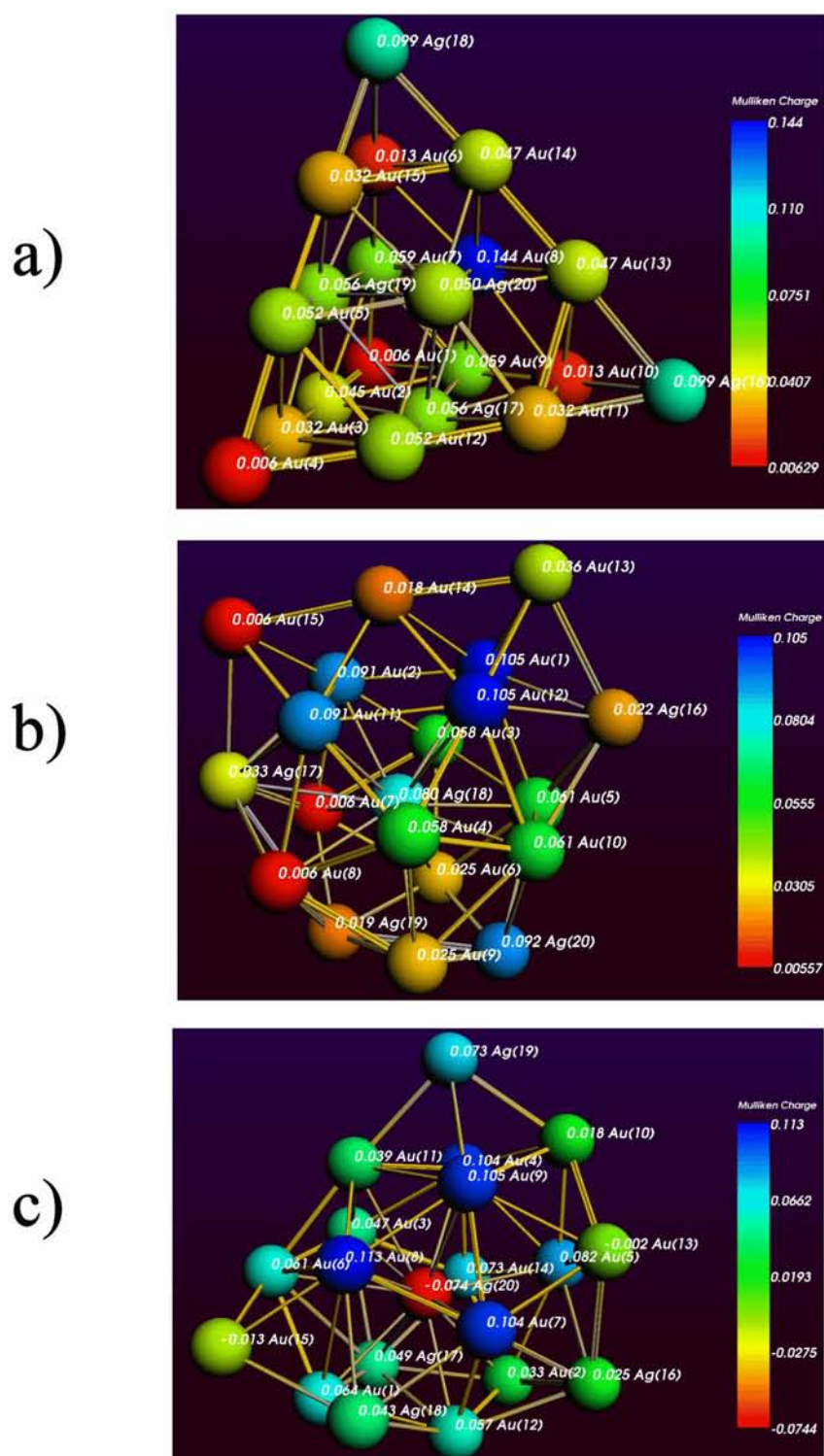
Cuadro 4.3.5: Estructuras de más baja energía obtenidas para el $\text{Au}_{15}\text{Ag}_5^{+1}$. Energía relativa respecto al de más baja energía (E_{rel} en eV) y la diferencia HOMO-LUMO (E_{H-L} en eV).

De acuerdo con el análisis de distribución de carga (cuadro 4.3.6) toda la estructura piramidal se encuentra cargada positivamente, con el único átomo de Au localizado en el centro de la cara más cargado positivamente que el resto de los átomos. El segundo isómero esquelético también exhibe la carga positiva adicional distribuida en toda la estructura, mientras que la tercera estructura muestra el átomo endoedral de Ag cargado negativamente.

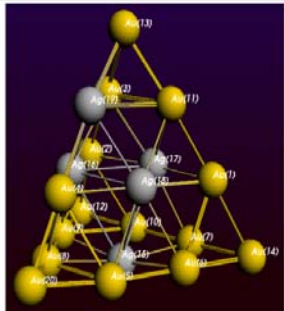
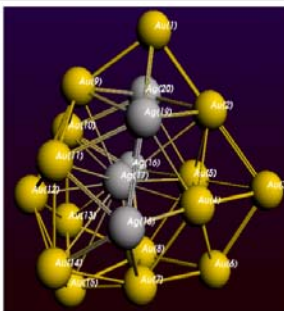
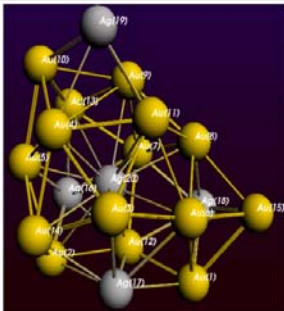
4.3.3. Propiedades estructurales y electrónicas de $\text{Au}_{15}\text{Ag}_5^{-1}$

Para el anión se predice como isómero de más baja energía el segundo homótopo C_s piramidal cuasidegenerado descrito en la sección 4.3.1, mientras que la segunda estructura en orden de energía (0.675 eV respecto a la C_s $\text{Au}_{15}\text{Ag}_5^{-1}$ piramidal) corresponde a un homótopo de la segunda estructura C_s de más baja energía del $\text{Au}_{15}\text{Ag}_{15}$ (ver el cuadro 4.3.7). En este caso los átomos de Ag no están en el plano de simetría, pero siguen embebidos en un ambiente de oro, mientras que en la tercera estructura esquelética en orden de energía (0.791 eV por arriba de la C_s aniónica piramidal) se observa cuatro de los átomos de Ag totalmente segregados sobre la superficie, mientras que el quinto átomo se encuentra en una posición endoedral.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS



Cuadro 4.3.6: Distribución de carga para los cúmulos de $\text{Au}_{15}\text{Ag}_5^{+1}$ con simetría a) C_s , b) C_s y c) C_1 .

			
Simetría	C_s	C_s	C_s
E_{rel} (eV)	0.0	0.675	0.791

Cuadro 4.3.7: Estructuras de más baja energía obtenidas para el $\text{Au}_{15}\text{Ag}_5^{-1}$. Energía relativa respecto al de más baja energía (E_{rel} en eV) y la diferencia HOMO-LUMO (E_{H-L} en eV).

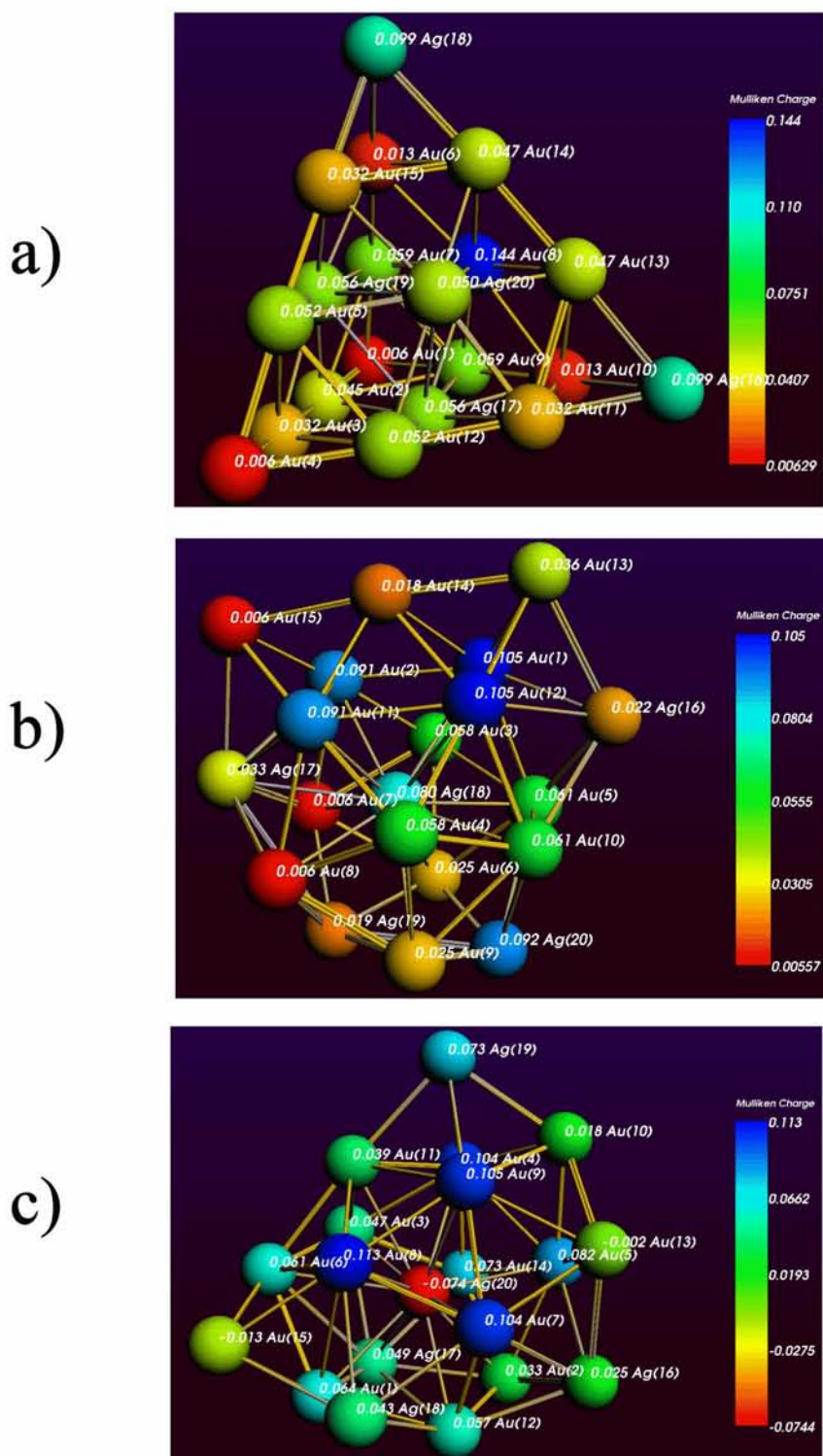
De acuerdo con la población de Mulliken (ver cuadro 4.3.8), en la estructura piramidal C_s $\text{Au}_{15}\text{Ag}_5^{-1}$ existe una transferencia de carga de los átomos de Ag a los de Au, de forma que los primeros se muestran cargados positivamente, mientras que los átomos de Au en los vértices concentran un total de $0.9e$. En el segundo anión esqueletal el átomo endoédrico transfiere carga a la jaula, mientras que los átomos de Ag de la superficie se muestran cargados negativamente. Los sitios con mayor carga negativa (átomos de Au) en la estructura nuevamente corresponden a los sitios de más baja coordinación. Por último, en el tercer isómero se muestra una transferencia de carga desde los átomos de Au hacia los átomos de Ag en la superficie, mientras que el átomo endoedroal se encuentra cargado positivamente.

Los resultados de la distribución de carga para los iones refuerzan la hipótesis de que esta propiedad es resultado de una sinergia entre la electronegatividad de los átomos del isómero, la forma del cúmulo y la posición en la que se ubique el átomo en cuestión dentro de la geometría del cúmulo.

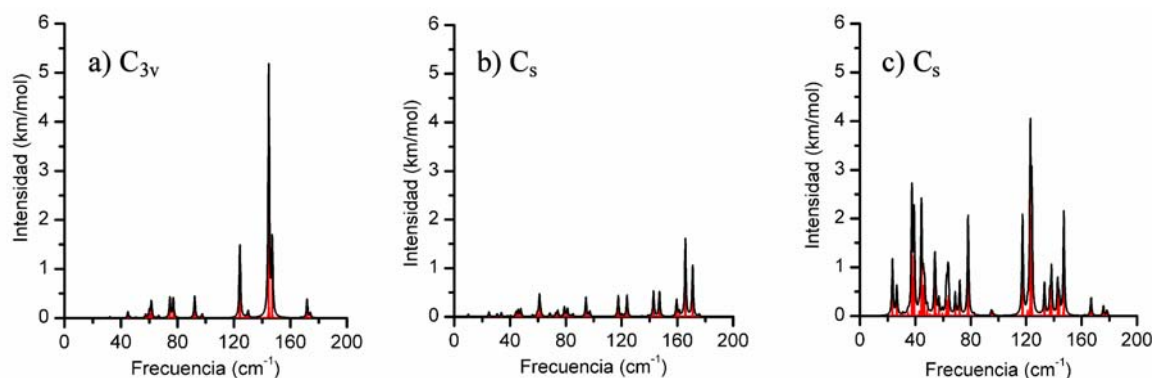
4.3.4. Espectro IR de los isómeros C_{3v} $\text{Au}_{15}\text{Ag}_5$ y C_s $\text{Au}_{15}\text{Ag}_5^{\pm 1}$

Como en el caso del T_d Au_{20} , el extraer un electrón a la estructura T_d $\text{Au}_{15}\text{Ag}_{15}$ produce un decremento de la intensidad de los picos del espectro IR (ver cuadro 4.3.9), así como el desdoblamiento y desplazamiento esperado debido a la disminución de simetría el cambio en el momento dipolar en el cúmulo, mostrándose en general

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS



Cuadro 4.3.8: Distribución de carga para los cúmulos de $\text{Au}_{15}\text{Ag}_5^{-1}$ con simetría a) C_s , b) C_s y c) C_s .



Cuadro 4.3.9: Espectro IR para los cúmulos a) C_{3v} $\text{Au}_{15}\text{Ag}_5$, b) C_s $\text{Au}_{15}\text{Ag}_5^{+1}$ y c) C_s $\text{Au}_{15}\text{Ag}_5^{-1}$.

un espectro con amplia dispersión de frecuencias comparado con el neutro, con un pico dominante característico de esta estructura C_s localizado en 166 cm^{-1} con su respectivo desdoblamiento debido a la presencia de los átomos de Ag que son los causantes de la pérdida de simetría. Por otro lado, como ya se había observado para Au_{20} , el efecto de cargar (carga $-1e$) el cúmulo T_d $\text{Au}_{15}\text{Ag}_5$ da lugar a un incremento significativo en la altura de los picos menos intensos y al decremento del pico más alto, observándose un espectro IR con más estructura. El pico de mayor altura en este espectro se localiza en 123 cm^{-1} .

En el espectro IR de los iones, es posible observar un desdoblamiento adicional de los picos debido a que existe una disminución adicional de la simetría con respecto al C_{3v} $\text{Au}_{15}\text{Ag}_5$. Siguiendo la misma tendencia que los iones de los cúmulos mono-metálicos, comparado con el espectro IR del cúmulo neutro C_{3v} $\text{Au}_{15}\text{Ag}_5$ se detecta una fuerte disminución en la altura de los picos para el catión C_s $\text{Au}_{15}\text{Ag}_5^{+1}$ y un aumento en la intensidad de los picos más pequeños del C_s $\text{Au}_{15}\text{Ag}_5^{-1}$. Nótese que en el caso del anión se distinguen claramente dos bandas de frecuencias, la primera de 20 a 80 cm^{-1} aproximadamente y la segunda de 120 a 150 cm^{-1} aproximadamente.

4.4. $\text{Au}_{10}\text{Ag}_{10}$ y $\text{Au}_{10}\text{Ag}_{10}^{\pm 1}$

Para obtener la población de estructuras candidatas a mínimos locales para Au_mAg_n , $(m + n) = 20$, $m:n = 1:1$, se llevó a cabo un procedimiento análogo al realizado con $\text{Au}_{15}\text{Ag}_5$ y se incluyó el resultado reportado por Chen et al. [6].

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

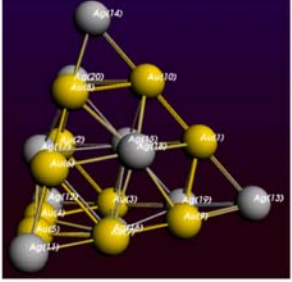
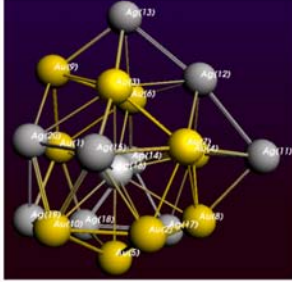
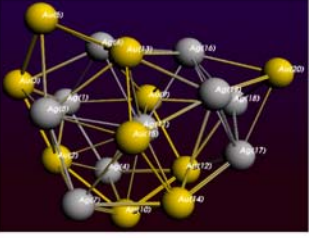
4.4.1. Propiedades estructurales, electrónicas y vibracionales de $\text{Au}_{10}\text{Ag}_{10}$

Como en el caso anterior, para este cúmulo hemos obtenido como candidato a mínimo global, un homótopo de baja simetría (C_s) de estructura piramidal donde los átomos de Ag se ubican en los centros de las cuatro caras, en los cuatro vértices y dos más en un par de aristas (ver cuadro 4.4.1). Sin embargo, sólo 14 de las 20 nanoaleaciones calculadas para esta estructura piramidal quedaron en orden de energía por debajo de la segunda estructura esquelética de más baja energía. Cabe señalar que el homótopo de la estructura piramidal calculado como el menos estable de los 20 propuestos se encuentra 0.668 eV por arriba de la C_s $\text{Au}_{10}\text{Ag}_{10}$ más estable, en la cual los átomos de Ag se ubican agregados en tres de las cuatro aristas del cúmulo. En el penúltimo homótopo piramidal calculado en orden de energía (0.645 eV arriba del C_s $\text{Au}_{10}\text{Ag}_{10}$) se tiene todos los átomos de Ag agregados en una de las caras de la pirámide (estas estructuras no se muestran en las figuras). Los resultados antes descritos refuerzan la hipótesis de que se favorecen energéticamente aquellas estructuras con los átomos de plata dispersos o segregados.

Las siguientes dos estructuras esqueléticas en orden de energía corresponden a homótopos de dos estructuras amorfas endoédricas, cuya diferencia de energía respecto a la C_s $\text{Au}_{10}\text{Ag}_{10}$ piramidal es de 0.507 y 0.722 eV, respectivamente. En las tres estructuras esqueléticas es fácil distinguir la tendencia de los átomos de Ag a dispersarse en la superficie en la medida que el tamaño del cúmulo lo permite, de tal manera que se puede apreciar en los tres casos una nanoaleación mixta con un átomo de Ag endoédrico en las estructuras amorfas.

Cabe señalar que la estructura reportada en la referencia [6], de acuerdo con nuestros cálculos, no compite en energía, ya que se calcula 1.65 eV por arriba de la energía del cúmulo C_s $\text{Au}_{10}\text{Ag}_{10}$ piramidal.

Para el homótopo C_s $\text{Au}_{10}\text{Ag}_{10}$ se predice una diferencia HOMO-LUMO (1.85 eV) mayor que para T_d Au_{20} y T_d Ag_{20} , pero 0.04 eV más pequeña que para C_{3v} $\text{Au}_{15}\text{Ag}_5$. En cambio, para los homótopos amorfos $\text{Au}_{10}\text{Ag}_{10}$ la diferencia HOMO-LUMO es sólo 0.84 y 0.90 eV, respectivamente.

			
Simetría	C_s	C₁	C₁
E_{rel} (eV)	0.0	0.507	0.722
E_{H-L}(eV)	1.85	0.84	0.90

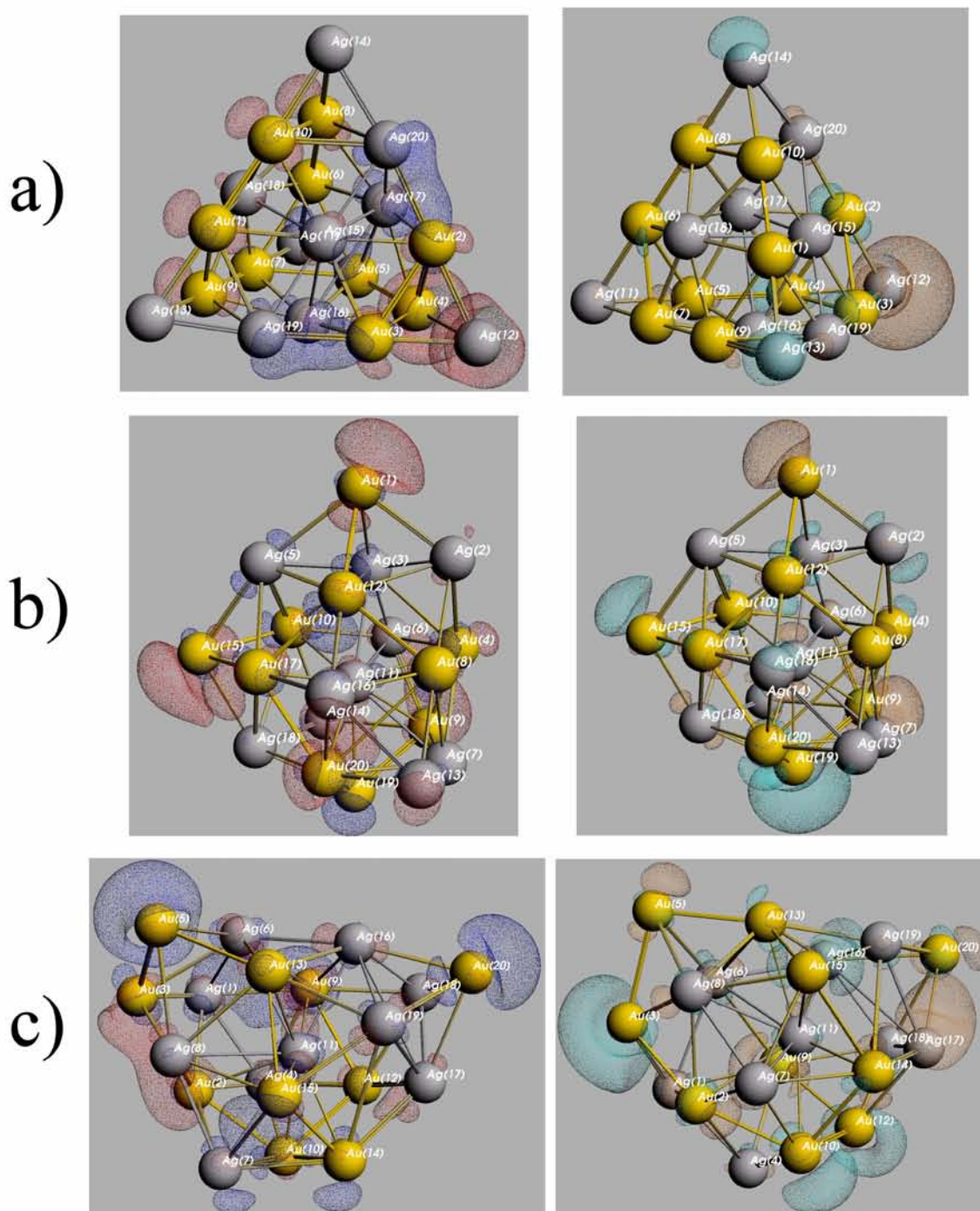
Cuadro 4.4.1: Estructuras de más baja energía obtenidas para el Au₁₀Ag₁₀. Energía relativa respecto al de más baja energía (E_{rel} en eV) y la diferencia HOMO-LUMO (E_{H-L} en eV).

Como en los casos anteriores de estructuras piramidales, nótese que para la estructura C_s Au₁₀Ag₁₀ el HOMO se localiza en todo el cúmulo excepto en los vértices, mientras que el LUMO no presenta contribución de los átomos de Ag localizadas en las caras, pero también es escasa la contribución de los átomos de Au en las aristas. De hecho, sólo se observa un lóbulo amplio en torno a uno de los átomos de Ag ubicado en el vértice por el cual pasa el plano de simetría. Como se esperaba, en las dos estructuras amorfas el HOMO y el LUMO se encuentran totalmente deslocalizados (ver cuadro 4.4.2).

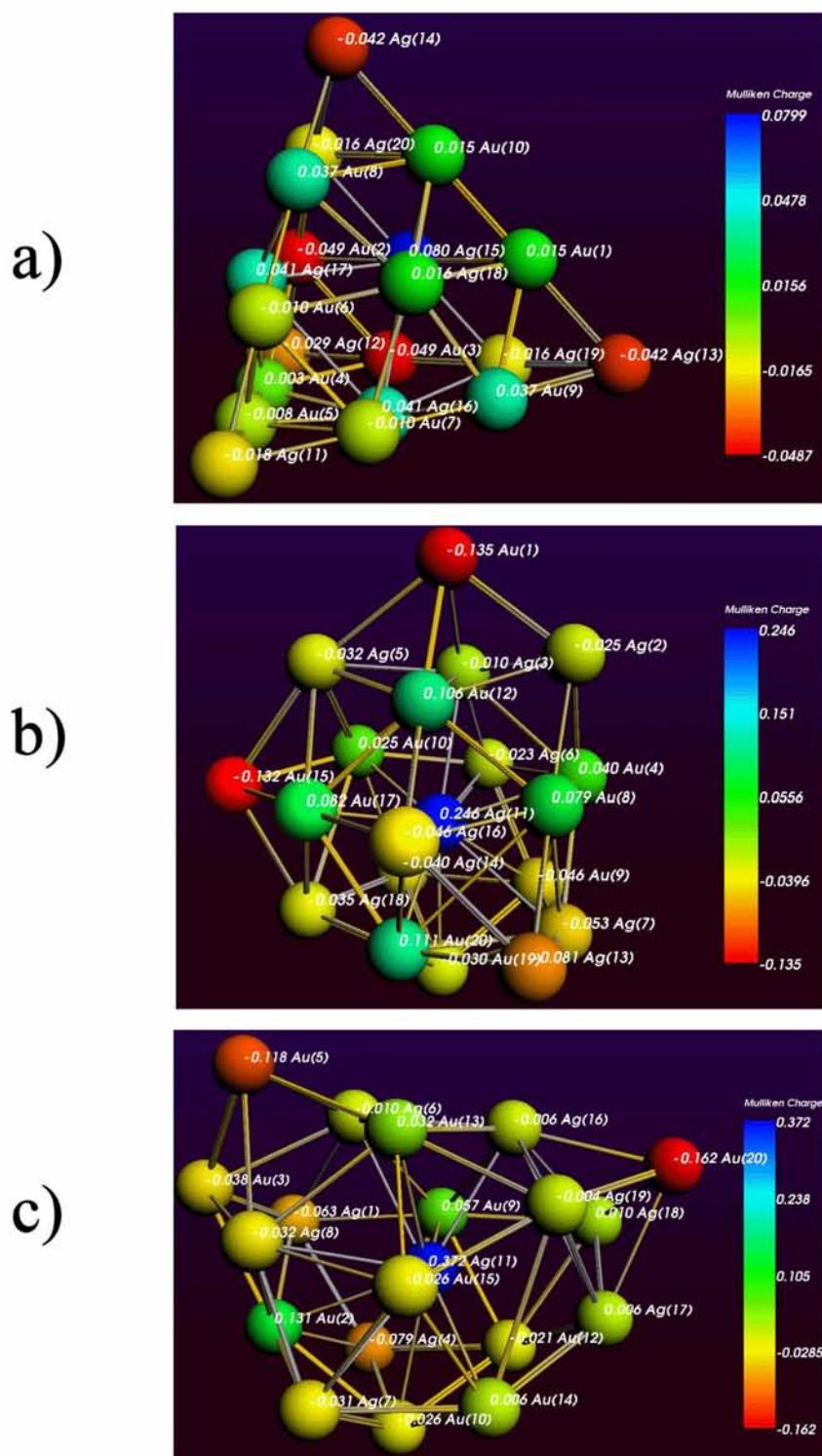
Por otro lado, la población de Mulliken para el C_s Au₁₀Ag₁₀ muestra los átomos de Ag localizadas en dos de los vértices como dos de los sitios con mayor carga negativa en la estructura (ver cuadro 4.4.3), pero también es posible observar el átomo de Ag localizado en el centro de la cara por el cual pasa el plano de simetría, como el sitio con más carga positiva de toda la estructura. En general, en esta estructura se pueden observar tantos átomos de Au como de plata cargados negativamente. En el caso de las dos estructuras amorfas aquí reportadas para Au₁₀Ag₁₀, se puede observar todos los átomos de Ag en la superficie cargados negativamente, pero el átomo endohédrico se muestra con carga positiva.

Nuevamente, la transferencia de carga depende en conjunto de la electronegatividad del átomo, de la forma del cúmulo y del sitio en el cual se localicen los átomos menos electronegativos.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS



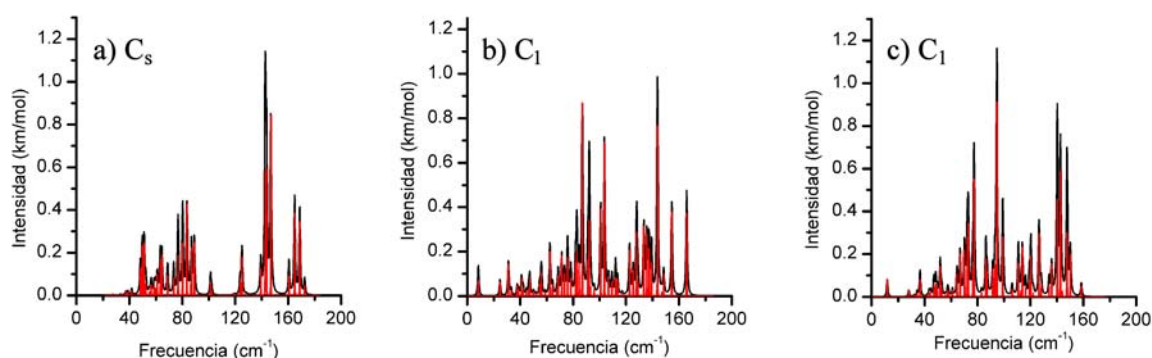
Cuadro 4.4.2: Orbitales Moleculares del cúmulo $\text{Au}_{10}\text{Ag}_{10}$ con simetría a) C_s , b) C_1 , c) C_1 . En la izquierda se muestra el HOMO de cada isómero. En la derecha se muestra el LUMO.



Cuadro 4.4.3: Distribución de carga para los cúmulos de $\text{Au}_{10}\text{Ag}_{10}$ con simetría a) C_s , b) C_1 , c) C_1 .

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Para el cúmulo C_s $Au_{10}Ag_{10}$ se predice una afinidad electrónica adiabática de 2.23 eV y un potencial de ionización adiabático de 6.49 eV, ambos valores mayores que para aquellos calculados para la T_d Ag_{20} , pero menores que los predichos para C_{3v} $Au_{15}Ag_5$.



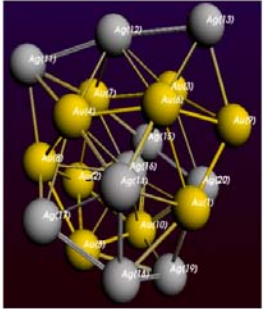
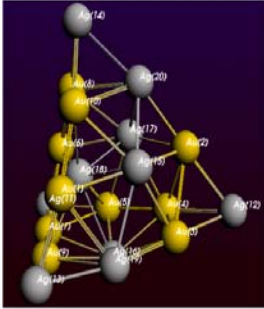
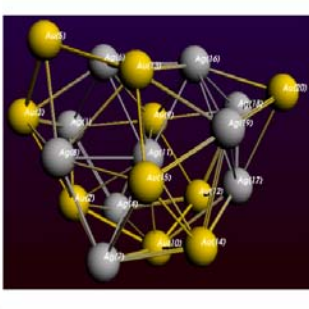
Cuadro 4.4.4: Espectro IR para los cúmulos de $Au_{15}Ag_5$ con simetría a) C_s , b) C_1 , c) C_1 .

En el caso de los espectros IR predichos para los tres isómeros esqueléticos de más baja energía se observa una intensidad de los picos comparable entre los tres espectros, aunque claramente se observan bandas más localizadas y estrechas en el C_s $Au_{10}Ag_{10}$. Para este último isómero (ver cuadro 4.4.4.a) se puede ver que el efecto de introducir más átomos de plata se traduce en reducir la intensidad de los picos y ampliar el espectro de frecuencias del cúmulo. En el cuadro 4.4.4.b) y c) se muestran los espectros calculados para los dos isómeros amorfos aquí reportados.

En la sección 4.5 se compara el espectro IR del C_s $Au_{10}Ag_{10}$ con aquellos de los piramidales de Au_{20} , Ag_{20} y $Au_{15}Ag_5$.

4.4.2. Propiedades estructurales y electrónicas de $Au_{10}Ag_{10}^{+1}$

Para este cúmulo hemos obtenido dos estructuras esqueléticas cuasidegeneradas (ver cuadro 4.4.5), un homótopo piramidal cuya energía está 0.004 eV por arriba de un homótopo amorfo cuya estructura es similar a la del isómero C_s Au_{20} aquí reportado. En la estructura piramidal los átomos de Ag prefieren acomodarse en los centros de las caras y los vértices, dejando sólo dos Ag en las aristas. La tercera estructura esquelética de más baja energía corresponde a otro isómero amorfo con un átomo de Ag en el sitio endoedroal. Nuevamente podemos distinguir en ambos homótopos una nanoaleación mixta, aunque con cierto grado de agregación de los átomos de Ag.

			
Simetría	C_1	C_s	C_1
E_{rel} (eV)	0.0	0.004	0.310

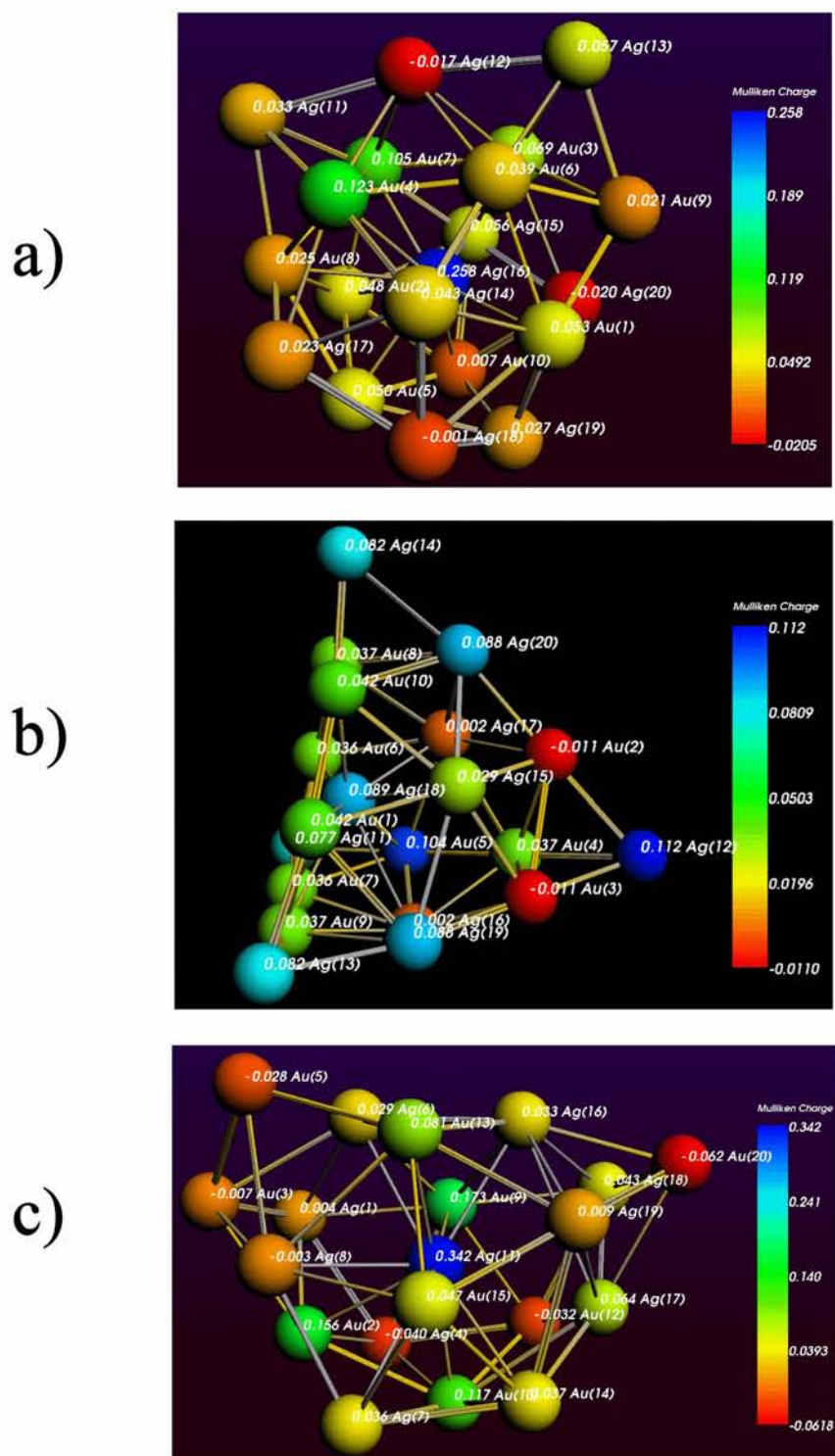
Cuadro 4.4.5: Estructuras de más baja energía obtenidas para el $\text{Au}_{15}\text{Ag}_{10}^{+1}$. Energía relativa respecto al de más baja energía (E_{rel} en eV) y la diferencia HOMO-LUMO (E_{H-L} en eV).

Analizando la población de Mulliken del cúmulo más estable (ver cuadro 4.4.6.a) se observa que tres átomos de plata en sitios de alta coordinación se muestran cargados negativamente, mientras que en la estructura C_s $\text{Au}_{10}\text{Ag}_{10}$ piramidal excepto por dos átomos de Au, el resto de la estructura se muestra con carga negativa. Cabe señalar que estos dos átomos de Au se encuentran rodeados de átomos de Ag cargados positivamente. En la tercera estructura también se observa el sitio endoedral cargado positivamente, mientras que los sitios de más baja coordinación se muestran cargados negativamente, entre ellos un sitio ocupado por un átomo de Ag.

4.4.3. Propiedades estructurales y electrónicas de $\text{Au}_{10}\text{Ag}_{10}^{-1}$

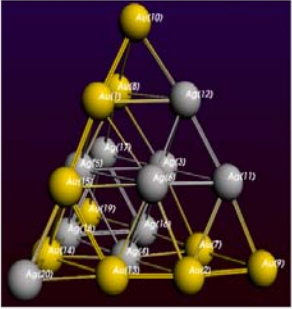
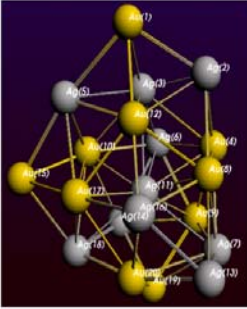
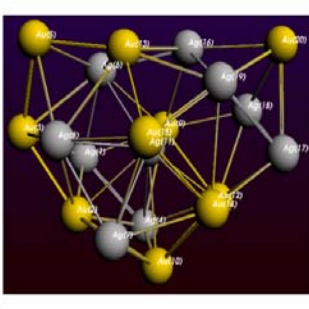
Para este cúmulo también hemos obtenido como isómero más estable un homótopo piramidal con simetría C_s , pero a diferencia de los homótopos anteriores, en esta estructura podemos ver una agregación de los átomos de Ag en torno a los centros de las caras, dejando sólo un átomo de Ag en uno de los vértices (ver cuadro 4.4.7). La segunda y tercera estructura esquelética en orden de energía (0.207 y 0.3407eV por arriba de la C_s $\text{Au}_{10}\text{Ag}_{10}^{-1}$ aquí reportada) corresponden a isómeros amorfos en los cuales los átomos de Ag tienden a dispersarse formando una nanoaleación mixta.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS



Cuadro 4.4.6: Distribución de carga para los cúmulos de $\text{Au}_{10}\text{Ag}_{10}^{+1}$ con simetría a) C_s , b) C_1 y c) C_1 .

4.5 Tendencia de las propiedades en función de la proporción

			
Simetría	C_s	C_1	C_1
E_{rel} (eV)	0.0	0.207	0.407

Cuadro 4.4.7: Estructuras de más baja energía obtenidas para el $Au_{15}Ag_{10}^{-1}$. Energía relativa respecto al de más baja energía (E_{rel} en eV) y la diferencia HOMO-LUMO (E_{H-L} en eV).

La distribución de carga en la C_s $Au_{10}Ag_{10}^{-1}$ tipo piramidal (ver cuadro 4.4.8.a) indica que los átomos de Ag en los centros de las caras son los átomos con mayor carga positiva, quedando nuevamente los vértices cargados negativamente. En los tres homótopos se puede ver que los sitios de más baja coordinación corresponden a los sitios con mayor carga negativa de la estructura, mientras que los sitios endocentrales de las estructuras amorfas quedan cargados positivamente.

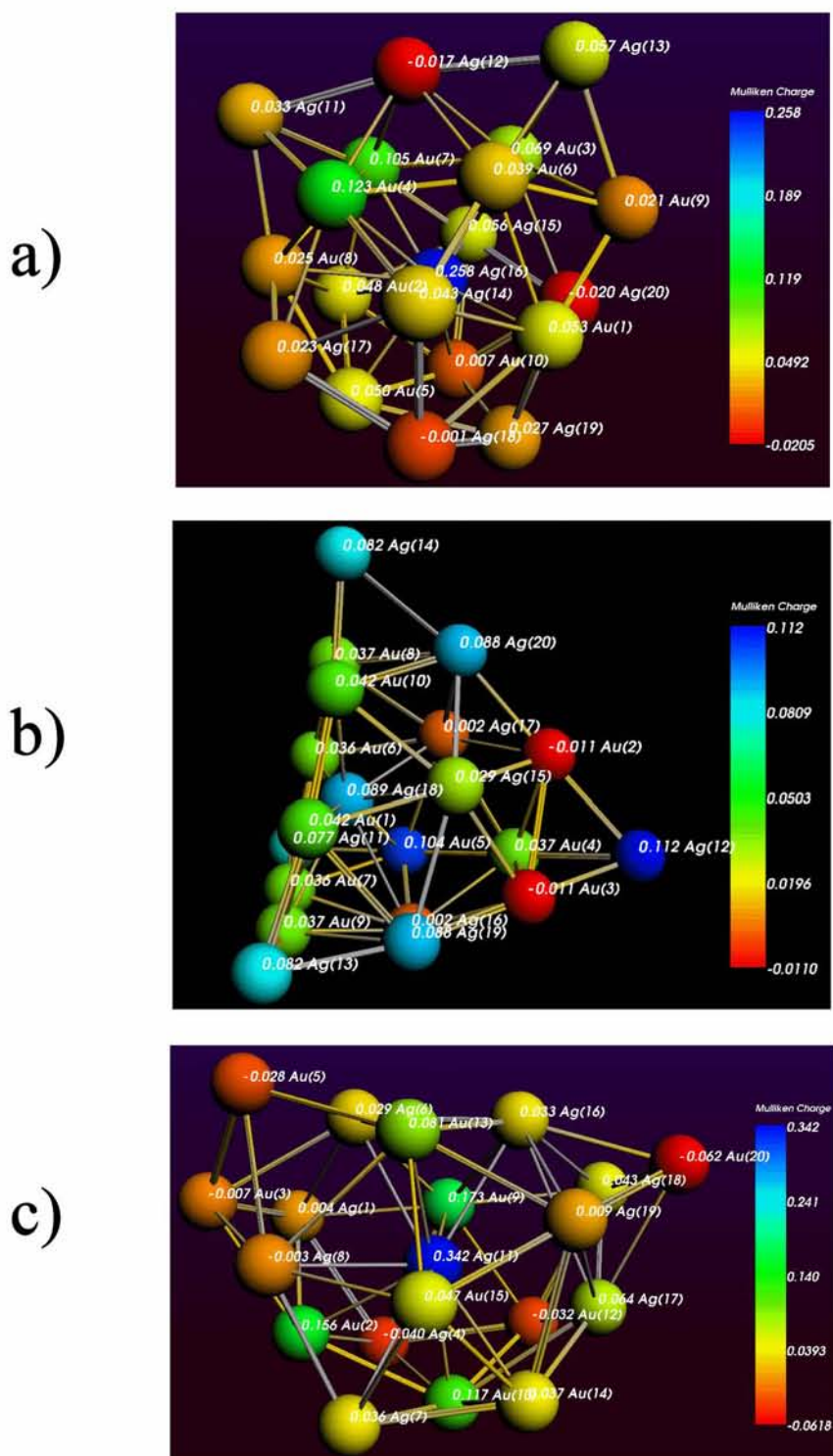
4.4.4. Espectro IR de los isómeros C_s $Au_{10}Ag_{10}^{0,\pm 1}$

Comparando el espectro IR del cúmulo C_s $Au_{10}Ag_{10}$ piramidal con los espectros de los iones piramidales (ver cuadro 4.4.9), se puede observar que, como en los casos anteriores, al ionizar el cúmulo el efecto en los picos es ampliar el espectro de frecuencias en el cual puede vibrar el cúmulo, sin embargo, en este caso se nota un ligero aumento en la altura de los picos del catión, pero un aumento considerable en las del anión lo que indica un fuerte cambio en el momento dipolar.

4.5. Tendencia de las propiedades en función de la proporción

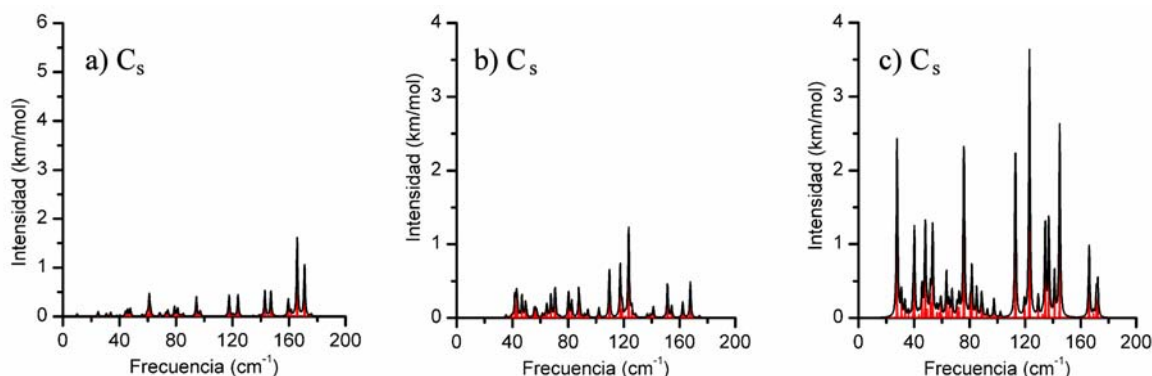
Resumiendo los resultados antes analizados y con el propósito de observar más claramente la tendencia de las propiedades electrónicas en función de la proporción, en

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

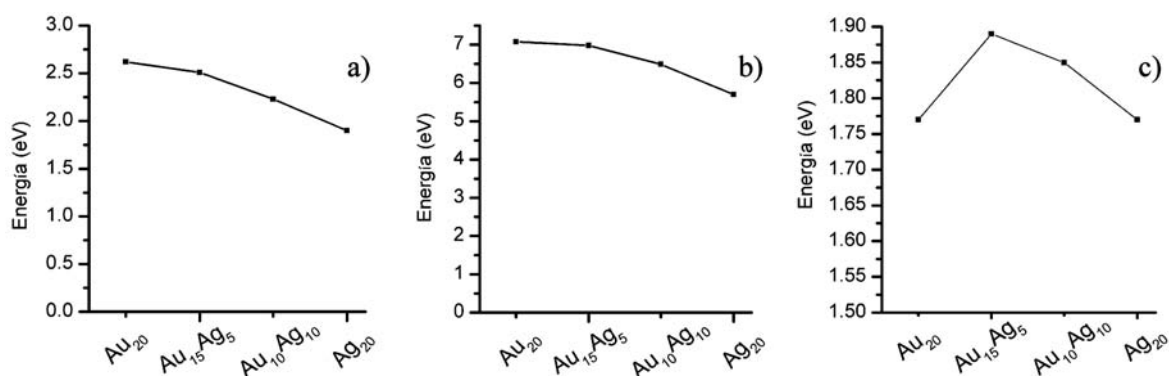


Cuadro 4.4.8: Distribución de carga para los cúmulos de $\text{Au}_{10}\text{Ag}_{10}^{-1}$ con simetría a) C_s , b) C_1 y c) C_1 .

4.5 Tendencia de las propiedades en función de la proporción



Cuadro 4.4.9: Espectro IR para los cúmulos a) C_s $Au_{10}Ag_{10}$, b) C_s $Au_{10}Ag_{10}^{+1}$ y c) C_s $Au_{10}Ag_{10}^{-1}$.



Cuadro 4.5.1: a) Afinidad electrónica adiabática, b) potencial de ionización adiabático y c) diferencia HOMO-LUMO de los cúmulos más estables T_d Au_{20} , T_d Ag_{20} , C_{3v} $Au_{15}Ag_5$ y C_s $Au_{10}Ag_{10}$ en función de la proporción.

las figuras del cuadro 4.5.1 se muestra el cambio de la afinidad electrónica adiabática (figura 4.5.1.a), el potencial de ionización adiabático (4.5.1.b) y la diferencia HOMO-LUMO de los cúmulos neutros más estables en función de la proporción. Nótese que tanto la afinidad electrónica adiabática como el potencial de ionización adiabático disminuyen conforme se incorporan átomos de Ag al cúmulo de Au, tendiendo hacia la afinidad electrónica y potencial de ionización del cúmulo de Ag_{20} . En cambio, se observa un máximo para la diferencia HOMO-LUMO predicha para el C_{3v} $Au_{15}Ag_5$ (proporción m:n = 3:1) piramidal, por lo cual podría destacar como un homótopo con interesantes propiedades de estabilidad química.

En este punto vale la pena señalar que Sandoval et al. [5] llevó a cabo un estudio sobre el desempeño en la conversión de CO de una serie de catalizadores bimetalicos Au-Ag en función de la proporción, reportan una mayor estabilidad de las nanopartículas bimetalicas comparadas con la monometalica de Au y en particular, un máximo

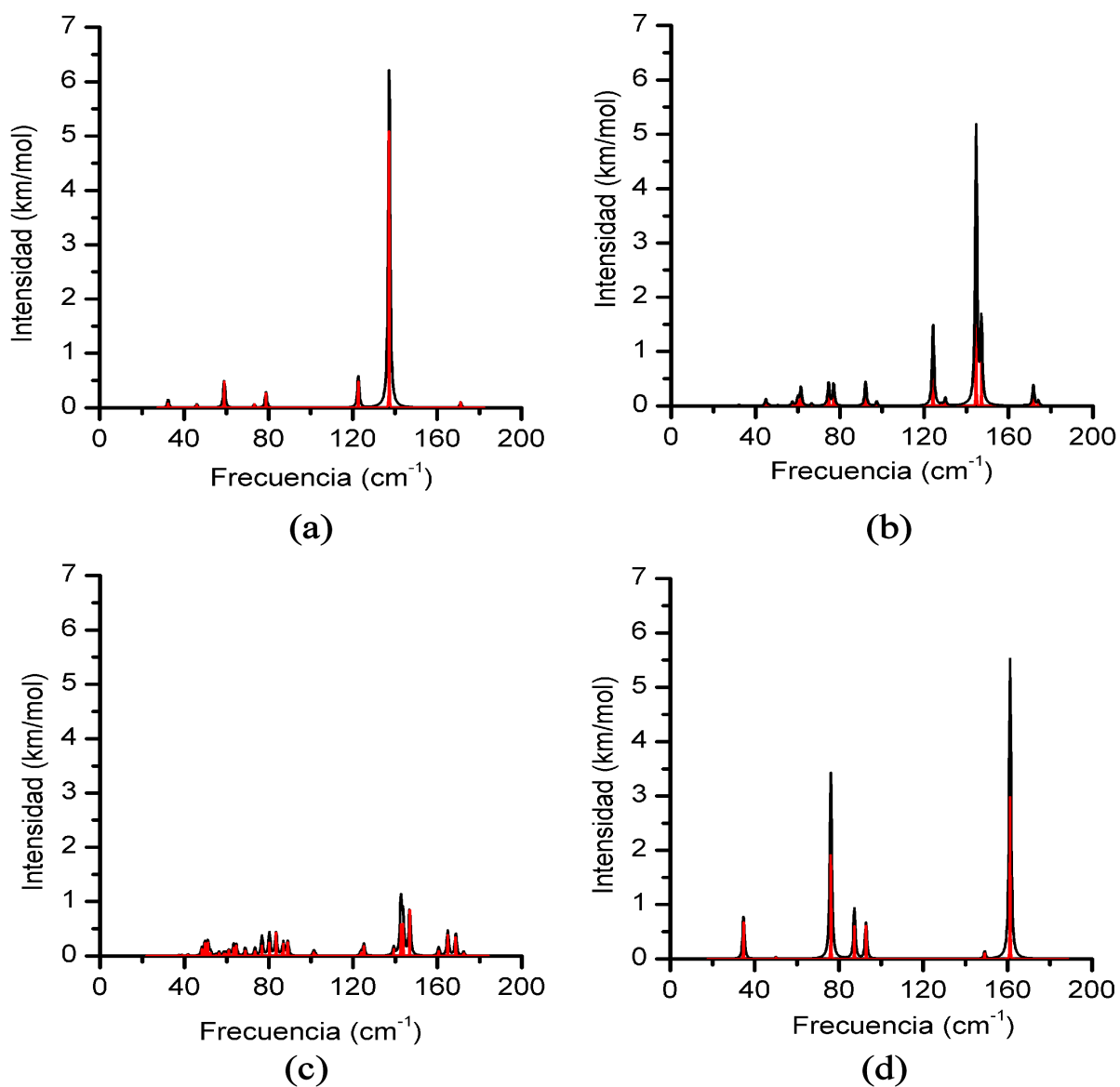
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

desempeño para las nanopartículas bimetálicas de Au-Ag con diámetro (3.8 ± 0.86) nm con una proporción de Au:Ag = 1 : 0,37 \sim 3 : 1.

Con fines de comparación en la figura del cuadro 4.5.2 se muestran los espectros IR calculados para los cúmulos $T_d Au_{20}$, $T_d Ag_{20}$, $C_{3v} Au_{15}Ag_5$ y $C_s Au_{10}Ag_{10}$. Nótese que el pico característico de la $T_d Au_{20}$ es ligeramente menos intenso y está desplazado hacia frecuencias mayores (161 cm^{-1}) en la $T_d Ag_{20}$, además, los picos en el intervalo de 30 a 100 cm^{-1} son más altos en el cúmulo $T_d Ag_{20}$, destacando el pico localizado en aproximadamente 76 cm^{-1} . Finalmente, la brecha que se observa entre 80 y 120 cm^{-1} en el isómero $T_d Au_{20}$, está desplazada y es más amplia (de 100 a 150 cm^{-1} aproximadamente) en la estructura $T_d Ag_{20}$.

El espectro del $C_{3v} Au_{15}Ag_5$ es muy similar al calculado para el $T_d Au_{20}$, excepto que es posible observar los desdoblamientos debido a la disminución de la simetría, destacando el aumento en la altura del pico localizado en 124 cm^{-1} el cual debe estar asociado a un pequeño cambio en el momento dipolar del cúmulo. También se puede ver un corrimiento del pico más alto a frecuencias mayores. La brecha que se observa entre 80 y 120 cm^{-1} en el isómero $T_d Au_{20}$ disminuye debido a que aparecen dos nuevos picos de muy baja intensidad. Para terminar, el espectro del cúmulo $C_s Au_{10}Ag_{10}$ muestra un cambio drástico en la altura de los picos, lo cual puede asociarse a un fuerte cambio en el momento dipolar del cúmulo comparado con aquel del $T_d Au_{20}$ y $C_{3v} Au_{15}Ag_5$, aunque las bandas que se observan se podrían describir en su mayoría como centradas en las frecuencias en las que se observan los picos del $C_{3v} Au_{15}Ag_5$.

4.5 Tendencia de las propiedades en función de la proporción



Cuadro 4.5.2: Espectro IR calculado para a) T_d Au₂₀, b) C_{3v} Au₁₅Ag₅, c) C_s Au₁₀Ag₁₀ y d) T_d Ag₂₀.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Capítulo 5

Conclusiones

En este trabajo de tesis se aplicó la DFT para calcular las propiedades estructurales, vibracionales y electrónicas de nanocúmulos bimetalicos Au_mAg_n con 20 átomos, con proporciones $m:n = 3:1, 1:1$ y, con propósitos de comparación, $m:n = 1:0, 0:1$. Para obtener el potencial de ionización y la afinidad electrónica adiabática de los cúmulos antes mencionados, también se realizaron cálculos sobre los iones de estas estructuras. De los resultados obtenidos se concluye lo siguiente:

1. Usando nuestro método de cálculo, la estructura piramidal es la más favorecida como isómero de más baja energía para los nanocúmulos Au_{20} , Ag_{20} , $Au_{15}Ag_5$ y $Au_{10}Ag_{10}$.
2. La estructura piramidal también es la más favorecida para los iones anión y catión de Au_{20} , $Au_{15}Ag_5$ y $Au_{10}Ag_{10}$, mientras que para los iones del cúmulo Ag_{20} energéticamente se ven más favorecidas estructuras de baja simetría.
3. Para los cúmulos bimetalicos $Au_{15}Ag_5$ y $Au_{10}Ag_{10}$ existe varios homótopos estables que compiten energéticamente con la estructura de más baja energía, lo cual nos da indicios de una superficie de energía potencial extremadamente plana.
4. En los cúmulos bimetalicos de más baja energía, los átomos de plata tienden a segregarse en la superficie tanto como la estructura del cúmulo lo permita, y a ubicarse en sitios de alta coordinación.
5. En estructuras endoédricas un átomo de plata tenderá a ubicarse en el sitio endoedral.
6. En nanocúmulos monometalicos y bimetalicos de Au-Ag la mayor transferencia de carga eléctrica se presenta hacia sitios de baja coordinación.

5. CONCLUSIONES

7. En cúmulos bimetálicos de Au-Ag la distribución de carga es el resultado de una sinergia entre la electronegatividad, la geometría del cúmulo y la posición en la que se encuentre el átomo dentro de esa geometría.
8. En los cúmulos piramidales neutros el HOMO se distribuye en toda la molécula excepto en los vértices, mientras que el LUMO tiene mayor contribución de los átomos situados en los vértices.
9. La afinidad electrónica adiabática y el potencial de ionización adiabático disminuyen en función de la proporción de átomos de Ag incorporados al isómero monometálico de Au, tendiendo hacia la afinidad electrónica y potencial de ionización predichos para el cúmulo de Ag₂₀.
10. La diferencia HOMO-LUMO predicha para los cúmulos piramidales neutros Au₂₀, Au₁₅Ag₅, Au₁₀Ag₁₀ y Ag₂₀ es mayor que la reportada para el C₆₀, lo que permite predecir una alta estabilidad química para estos isómeros.
11. Se observa un máximo en la diferencia HOMO-LUMO predicha para el cúmulo con proporción m:n = 3:1, lo cual permite concluir que existen proporciones Au:Ag que “mejoran” las propiedades electrónicas del nanocúmulo.
12. El isómero piramidal C_{3v} Au₁₅Ag₅ absorbe aproximadamente en las mismas frecuencias que el T_d Au₂₀, excepto por un pico de absorción en aproximadamente 95 cm⁻¹.
13. El C_s Au₁₀Ag₁₀ absorbe en bandas de frecuencia similares a las del C_{3v} Au₁₅Ag₅, pero con muy baja intensidad, lo cual puede estar asociado a un fuerte cambio en el momento dipolar del cúmulo comparado con aquel del C_{3v} Au₁₅Ag₅.

Dados los resultados y conclusiones aquí obtenidas, se puede reforzar la hipótesis y concluir que las propiedades electrónicas y vibracionales de un cúmulo bimetálico Au-Ag son función de la proporción Au:Ag y que existen proporciones que favorecen determinadas propiedades.

Apéndice A

Definiciones

A.1. Densidad electrónica

Para un sistema de N electrones, la densidad electrónica se define usualmente como la cantidad de electrones en un cierto volumen; en este trabajo de tesis se requiere definir a la densidad electrónica puntual en una posición del espacio \mathbf{r} en términos de una vecindad de \mathbf{r} y de una función de onda de un cierto estado cuántico normalizado.

Definición A.1.1. Sea $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)$ una función de onda asociada a un estado cuántico de un sistema de N electrones, tal que ésta esté normalizada. Se define a la *densidad electrónica* en la posición espacial \mathbf{r} de la siguiente manera:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \dots \int |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \quad (\text{A.1.1})$$

Se puede observar que la integral sobre todo el espacio de $\rho(\mathbf{r})$ da el total de electrones del sistema.

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (\text{A.1.2})$$

Otra observación es que se puede ver a la densidad electrónica como un funcional o bien una función de la función de onda, i.e.

$$\rho = \rho[\psi(\mathbf{r})] \quad (\text{A.1.3})$$

donde ρ queda determinada para una función de onda ψ .

Si se desea incluir el espín en la densidad electrónica, con el fin de separar la densidad de electrones para las direcciones de espín α y espín β . La densidad electrónica toma la siguiente forma.

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_\alpha(\mathbf{r}) + \rho_\beta(\mathbf{r}) = N_\alpha \int |\psi_\alpha(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x} + N_\beta \int |\psi_\beta(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x} \quad (\text{A.1.4})$$

A.2. Isómero

Un isómero es un compuesto químico cuya fórmula química es la misma pero da lugar a diferentes estructuras geométricas. Un isómero puede presentar diferentes propiedades a pesar de estar formado por el mismo tipo y cantidad de átomos.

A.3. Homótopo

El término homótopo¹ se refiere a los isómeros de la forma A_nB_m con un número dijo de átomos ($N = m + n$) y composición fija $m : n$ que tengan una estructura geométrica igual pero que difieren en arreglo de átomos A y B. El número de homótopos para una estructura esqueletal fija incrementa combinatorialmente al incrementar el tamaño del cúmulo. Ignorando el grupo de simetría, un cúmulo A_nB_m formado por N átomos permite construir ${}^N P_{A,B}$ homótopos, donde ${}^N P_{A,B}$ se determina de la siguiente forma:

$${}^N P_{A,B} = \frac{N!}{n!m!} \quad (\text{A.3.1})$$

Un isómero de la forma $A_{10}B_{10}$ con estructura geométrica fija puede tener 184 756 homótopos, por ejemplo. Hay que tomar en cuenta que muchos homótopos pueden ser equivalentes debido a la simetría del cúmulo.

A.4. Composómero

El término coposómero² hace referencia a los isómeros composicionales, i.e. cúmulos A_nB_m con el mismo número de átomos ($N = n + m$) y estructura esqueletal pero diferente composición (n/m).

¹El término homótopo fue introducido por el físico ucraniano Julius Jellinek, Ferrando et al. [69].

²El término composómero fue introducido por Johnston y Belchior, Ferrando et al. [69].

Referencias

- [1] Guiying Liu, Yong Shao, Kun Ma, Qinghua Cui, Fei Wu, and Shujuan Xu. Synthesis of dna-templated fluorescent gold nanoclusters. *Springer*, 45:69–74, May 2012.
- [2] Alfonso Latorre, Romina Lorca, and Álvaro Somoza. Fluorescent dna stabilized silver nanoclusters as biosensors. *Hindawi, Journal of Chemistry*, 2013:1–6, June 2013.
- [3] P.M. Morea, D.L. Nguyend, M.K. Dongarea, S.B. Umbarkara, J.-S. Girardond N. Nunsd, C. Dujardind, C. Lancelotd, and P. Grangerd. A.-S. Mameded. Rational preparation of ag and au bimetallic catalysts for thehydrocarbon-scr of no_x: Sequential deposition vs. coprecipitationmethod. *Elsevier, Applied Catalysis B: Environmental.*, 162:11–20, June 2014.
- [4] Xim Bokhimi, Rodolfo Zanella, Viridiana Maturano, and Antonio Morales. Nanocrystalline ag, and aueag alloys supported on titania for co oxidation reaction. *Elsevier, Materials Chemistry and Physics.*, 138:490–499, December 2013.
- [5] Alberto Sandoval, Antonio Aguilar, Catherine Louis, Agnes Traverse, and Rodolfo Zanella. Bimetallic au-atio₂ catalyst prepared by deposition-precipitation: High activity and stability in co oxidation. *Journal of Catalysis.*, 281(1):40–49, April 2011.
- [6] Fuyi Chen and Roy L. Johnston. Energetic, electronic, and thermal effects on structural properties of ag-au nanoalloys. *ACS Nano, American Chemical Society*, 2:165–175, December 2007.
- [7] Zhenping Qu, Guozhou Ke, Yi Wang, Mengwei Liu, Tingting Jiang, and Jinsuo Gao. Investigation of factors influencing the catalytic performance of co oxidation over au-ag/sba-15 catalyst. *Elsevier*, 277:293–301, April 2013.

REFERENCIAS

- [8] Avnesh S. Thakor and Sanjiv S. Gambhir. Nanooncology: The future of cancer diagnosis and therapy. *CA: A Cancer Journal for Clinicians.*, 63:395–418, December 2013.
- [9] Vinayakumar Gedi and Young-Pil Kim. Detection and characterization of cancer cells and pathogenic bacteria using aptamer-based nano-conjugates. *Sensors*, 14: 18302–18327, September 2014.
- [10] Tímea Benkó, Andrea Beck, Krisztina Frey, Dávid Ferenc Srankó, Olga Geszti, György Sáfrán, Boglárka Maróti, and Zoltán Schay. Bimetallic ag-ausio₂ catalysts: Formation, structure and synergistic activity in glucose oxidation. *Elsevier, Applied Catalysis A: General.*, 479:103–111, April 2014.
- [11] Xiao-Dong Zhang, Mei-Li Guo, Di Wu, Pei-Xun Liu, Yuan-Ming Sun, Liang-An Zhang, Yi She, Qing-Fen Liu, and Fei-Yue Fan. First-principles investigation of ag-doped gold nanoclusters. *International Journal of Molecular Sciences*, 12: 2972–2981, 2011.
- [12] Hongbo Liu and Eliceo Sosa Hernandez. Structure and stability of nanoscale bimetallic clusters. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14:1533–1548, July 2013.
- [13] Li Sun, Weiling Luan, and Yue Jin Shan. A composition and size controllable approach for au-ag alloy nanoparticles. *SpringerOpen Journal, Nanoscale Research Letters*, 7:225, April 2012.
- [14] Berkahem Anak, Mustapha Bencharif, and Franck Rabilloud. Time-dependent density functional study of uv-visible absorption spectra of small noble metal clusters (cu_n, ag_n, au_n, n = 2-9, 20). *The Royal Society of Chemistry*, 4:13001–13011, January 2014.
- [15] Z. W. Wang and R. E. Palmer. Direct atomic imaging and dynamical fluctuations of the tetrahedral au₂₀ cluster. *Nanoscale*, 4:4947–4949, May 2012.
- [16] Pu Zhang, Xiao Xi Yang, Yi Wang, Ning Wei Zhao, Zu Hong Xiong, and Cheng Zhi Huang. Rapid synthesis of highly luminescent and stable au₂₀ nanoclusters for active tumor-targeted imaging in vitro and in vivo. *Nanoscale*, 6: 2261–2269, November 2013.

- [17] Anne Lechtken, Christian Neiss, Jason Stairs, and Detlef Schooss. Comparative study of the structures of copper, silver, and gold icosamers: Influence of metal type and charge state. *The Journal of Chemical Physics*, 129:154304, October 2008.
- [18] Jun Li, Xi Li, Hua-Jin Zhai, and Lai-Sheng Wang. Au₂₀: A tetrahedral cluster. *Science*, 299:864, February 2003.
- [19] Philipp Gruene, David M. Rayner, Britta Redlich, Alexander F. G. van der Meer, Jonathan T. Lyon, Gerard Meijer, and André Fielicke. Structures of neutral au₇, au₁₉, and au₂₀ clusters in the gas phase. *Science, American Association for the Advancement of Science.*, 321:674–675, August 2008.
- [20] Jing Chen, Qian-Fan Zhang, Paul G. Williard, and Lai-Sheng Wang. Synthesis and structure determination of a new au₂₀ nanocluster protected by tripodal tetraphosphine ligands. *Inorganic Chemistry, American Chemical Society.*, 53:3932–3934, March 2014.
- [21] Xian-Kai Wan, Shang-Fu Yuan, Zhi-Wei Lin, and Quan-Ming Wang. A chiral gold nanocluster au₂₀ protected by tetradentate phosphine ligands. *Angewandte Communications*, 53:2923 –2926, February 2014.
- [22] Eva M. Fernández, José M. Soler, Ignacio L. Garzón, and Luis C. Balbás. Trends in the structure and bonding of noble metal clusters. *Physical Review*, 70:165403, 2004.
- [23] Kechen Wu, Jun Li, and Chensheng Lin. Remarkable second-order optical non-linearity of nano-sized au₂₀ cluster: a tddft study. *Chemical Physics Letters, Elsevier*, 388:353–357, February 2004.
- [24] Stefan Knoppe, Lauri Lehtovaara, and Hannu Häkkinen. Electronic structure and optical properties of the intrinsically chiral 16-electron superatom complex [au₂₀(pp₃)₄]⁴⁺. *The Journal of Physical Chemistry A, American Chemical Society*, 118:4214–4221, May 2014.
- [25] Sharma SRKC Yamijala, Arkamita Bandyopadhyay, and Swapan K. Pati. Nitrogen-doped graphene quantum dots as possible substrates to stabilize planar conformer of au₂₀ over its tetrahedral conformer: A systematic dft study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118:17890–17894, July 2014.

REFERENCIAS

- [26] Xian-Kai Wan, Zhi-Wei Lin, and Quan-Ming Wang. Au₂₀ nanocluster protected by hemilabile phosphines. *Journal of the American Chemical Society*, 134:14750–14752, August 2012.
- [27] Longjiu Cheng, Xiuzhen Zhang, Baokang Jin, and Jinlong Yang. Superatom-atom super-bonding in metallic clusters: a new look to the mystery of an au₂₀ pyramid. *The Royal Society of Chemistry, Nanoscale.*, 6:12440–12444, 2014.
- [28] Yuan Yuan, Longjiu Cheng, and Jinlong Yang. Electronic stability of phosphine-protected au₂₀ nanocluster: Superatomic bonding. *The Journal of Physical Chemistry C, American Chemical Society*, 117:13276–13282, June 2013.
- [29] E. S. Kryachko and F. Remacle. The magic gold cluster au₂₀. *International Journal of Quantum Chemistry*, 107:2922–2934, August 2007.
- [30] J. Zhao, Y. Luo, and G. Wang. Tight-binding study of structural and electronic properties of silver clusters. *The European Physical Journal D*, 14:309–316, August 2000.
- [31] Denitsa Alamanova, Valeri G. Grigoryan, and Michael Springborg. Theoretical study of the structure and energetics of silver clusters. *Journal of Physical Chemistry C*, 111:12577–12587, June 2007.
- [32] Shuai Yuan, Yong-Kai Deng, Xing-Po Wang, and Di Sun. A temperature-sensitive luminescent ag₂₀ nanocluster templated by carbonate in situ generated from atmospheric co₂ fixation. *The Royal Society of Chemistry and the Centre National de la Recherche Scientifique 2013.*, 37:2973–2977, July 2013.
- [33] Guanghou Wang Jinlan Wang and and Jijun Zhao. Structures and electronic properties of cu₂₀, ag₂₀, and au₂₀ clusters with density functional method. *Chemical Physics Letters*, 380:716–720, October 2003.
- [34] M. Pereiro, D. Baldomir, and J. E. Arias. Unexpected magnetism of small silver clusters. *Physical review A, The American Physical Society*, 75:063204–2, June 2007.
- [35] Masahiro Itoh, Vijay Kumar, Tadafumi Adschiri, and Yoshiyuki Kawazoe. Comprehensive study of sodium, copper, and silver clusters over a wide range of sizes $2 < n < 75$. *The Journal of Chemical Physics*, 131:174510–1,174510, November 2009.

- [36] M. Harb, F. Rabilloud, D. Simon, A. Rydlo, S. Lecoultre, F. Conus, V. Rodrigues, and C. Félix. Optical absorption of small silver clusters: Ag_n , ($n = 4 - 22$). *The Journal of Chemical Physics*, 129:194108, November 2008.
- [37] Dongxu Tian, Hualei Zhang, and Jijun Zhao. Structure and structural evolution of ag_n ($n = 3-22$) clusters using a genetic algorithm and density functional theory method. *Solid State Communications*, 144:174–179, June 2007.
- [38] Kopinjol Baishya, Juan C. Idrobo, Serdar Ögüt, Mingli Yang, Koblar Jackson, and Julius Jellinek. Optical absorption spectra of intermediate-size silver clusters from first principles. *Physical Review B*, 78:075439–2, August 2008.
- [39] M. Harb, F. Rabilloud, and D. Simon. Optical absorption of silver clusters: A study of the effective potential core size. *Chemical Physics Letters*, 476:186–190, June 2009.
- [40] Christine M. Aikens, Shuzhou Li, and George C. Schatz. From discrete electronic states to plasmons: Tddft optical absorption properties of agn ($n = 10, 20, 35, 56, 84, 120$) tetrahedral clusters. *Journal of Physical Chemistry*, 112:11272–11279, May 2008.
- [41] Hans-Christian Weissker, Robert L. Whettenc, and Xóchitl López-Lozano. Optical response of quantum-sized ag and au clusters - cage vs. compact structures and the remarkable insensitivity to compression. *Owner Societies, Royal Society of Chemistry*, 16:12495–12502, May 2014.
- [42] Anna Zielinska-Jurek. Progress, challenge, and perspective of bimetallic tio_2 -based photocatalysts. *Journal of Nanomaterials*, 2014:1–17, June 2014.
- [43] Vlasta Bonacic-Koutecky, Jaroslav Burda, Roland Mitric, Maofa Ge, Giuseppe Zampella, and Piercarlo Fantucci. Density functional study of structural and electronic properties of bimetallic silver-gold clusters: Comparison with pure gold and silver clusters. *Journal of Chemical Physics*, 117:3129, May 2002.
- [44] Jorg De Haeck, Nele Veldeman, Pieterjan Claes, Ewald Janssens, Mats Andersson, and Peter Lievens. Carbon monoxide adsorption on silver doped gold clusters. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115:2103–2109, February 2011.
- [45] Krishnakanta Mondal, Arup Banerjee, and Tapan K. Ghanty. Structural and chemical properties of subnanometer-sized bimetallic $au_{19}pt$ cluster. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118:11935–11945, May 2014.

REFERENCIAS

- [46] Max Born and Robert Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927.
- [47] C. David Sherrill. The born-oppenheimer approximation. School of Chemistry and Biochemistry Georgia Institute of Technology, 2005.
- [48] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136: B864–B871, November 1964.
- [49] Robert G. Paar and Weitao Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 1989.
- [50] Ann E. Mattsson. In pursuit of the "divine"functional. *Science's Compass*, 298: 759–760, October 2002.
- [51] John P. Perdew, Kieron Burke, and Yue Wang. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Physical Review*, 54:16 533–16 539, July 1996.
- [52] J. R. Soto, B. Molina, and J. J. Castro. Nonadiabatic structure instability of planar hexagonal gold cluster cation Au_7 and its spectral signature. *RSC Advances*, 4:8157–8164, 2014.
- [53] B. Molina, A. Sánchez-Castillo, S. Knoppe, I. L. Garzón, T. Bürgie, and A. Tlahuice-Flores. Structures and chiroptical properties of the binas-monosubstituted $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}$ cluster. *Nanoscale*, 5:10956–10962, 2013.
- [54] Erik van Lenthe. *The Zora equation*. PhD thesis, Vrije Universiteit te Amsterdam, 1996.
- [55] E. van Lenthe, E. J. Baerends, and J. G. Snijders. Relativistic regular two-component hamiltonians. *The Journal of Chemical Physics*, 99:4597–4600, September 1993.
- [56] Dr. Jean M. Standard. Basis sets for molecular orbital calculations, May 2013.
- [57] J.M. García de la Vega and B. Miguel. Basis sets for computational chemistry, Departamento de Química Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain. .
- [58] URL <https://www.scm.com>. ADF2013.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands.

- [59] URL <http://www-wales.ch.cam.ac.uk/GMIN/>.
- [60] M. Neumaier, F. Weigend, O. Hampe, and M. M. Kappes. Binding energies of co on gold cluster cations au_n^+ ($n=1-65$): A radiative association kinetics study. *J. chem. Phys.*, 122:104702, 2005.
- [61] C Jackschath, I Rabin, and W Schulze. Electronic structures and related properties. electron impact ionization potentials of gold and silver clusters men , $n \leq 22$. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 96(9):1200–1204, 1992.
- [62] B. Molina, J. R. Soto, and A. Calles. Dft normal modes of vibration of the au_{20} cluster. *Rev. Mex. Fís.*, 54:314–318, 2008.
- [63] B Molina, JR Soto, and A Calles. Competition between jahn-teller effect and spin-orbit coupling in $\text{td au}_{20\pm\gamma}$, $\gamma = 1, 2, 3$. *The European Physical Journal D*, 51(2):225–231, 2009.
- [64] Wei Zhang, Shu-Yao Yan, Zeng-Xia Zhao, and Hong-Xing Zhang. Stabilities and fragmentation behaviors of ag_n clusters ($n= 2-34$). *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, 11(05):953–964, 2012.
- [65] KJ Taylor, CL Pettiette-Hall, O Cheshnovsky, and RE Smalley. Ultraviolet photoelectron spectra of coinage metal clusters. *The Journal of chemical physics*, 96(4):3319–3329, 1992.
- [66] Liang Hong, Haoliang Wang, Jingxin Cheng, Xiaoming Huang, Linwei Sai, and Jijun Zhao. Atomic structures and electronic properties of small au-ag binary clusters: Effects of size and composition. *Computational and Theoretical Chemistry*, 993:36–44, 2012.
- [67] BC Curley, G Rossi, R Ferrando, and RL Johnston. Theoretical study of structure and segregation in 38-atom ag-au nanoalloys. *The European Physical Journal D*, 43(1-3):53–56, 2007.
- [68] W R. Chang. *Química*. College, séptima edición edition, 2002.
- [69] Riccardo Ferrando, Julius Jellinek, and Roy L Johnston. Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chemical reviews*, 108(3):845–910, 2008.