

INSTITUTO POTOSINO  
DE INVESTIGACIÓN  
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.

**IPICYT**

**DIVISIÓN DE MATERIALES AVANZADOS  
POSGRADO DE NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

**Análisis de Transferencia de Carga Electrónica  
en el Sistema  $Au_{15}-(SPh)_m$ ,  $m=1, \dots, 6$ .**

Tesis que presenta

**Fis. Esther Elena Hernández Vázquez**

Para obtener el grado de

**Maestra en Nanociencias y Materiales**

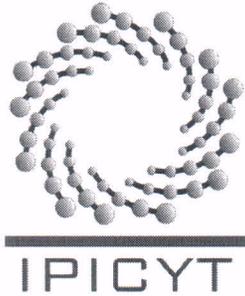
Director de Tesis:

Dr. José Luis Rodríguez López

**División de Materiales Avanzados**

**IPICYT.**

15 de Junio 2015 San Luis Potosí, SLP.



## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "*Analysis of the Electronic Charge Transfer in Au<sub>15</sub>-(SPh)<sub>m</sub> (m = 1, ..., 6) System*" presentada para obtener el Grado de Maestro en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Esther Elena Hernández Vázquez** y aprobada el quince de junio del dos mil quince por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

A handwritten signature in black ink, appearing to be "JLR", written over a horizontal line.

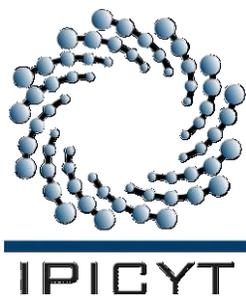
**Dr. José Luis Rodríguez López**  
Director de la tesis

A handwritten signature in black ink, appearing to be "JLM", written over a horizontal line and enclosed within an oval shape.

**Dr. José Luis Morán López**  
Miembro del Comité Tutorial

A handwritten signature in black ink, appearing to be "RL", written over a horizontal line.

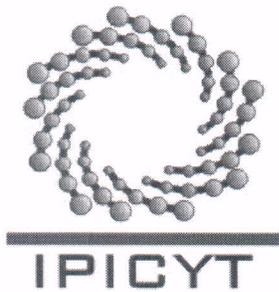
**Dr. Ricardo Guirado López**  
Miembro del Jurado en el examen



## Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada utilizando la infraestructura de alto desempeño en computación del Laboratorio de Nacional de Supercomputo (CNS), del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. José Luis Rodríguez López.

Durante la realización del trabajo la autora recibió una beca académica del **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** (No. de Registro: 288363), la beca otorgado por el proyecto CONACYT de ciencia básica 106437 y apoyos diversos del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



# Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

## Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 011 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 15 días del mes de junio del año 2015, se reunió a las 12:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

<b>Dr. José Luis Morán López</b>	<b>Presidente</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. Ricardo Guirado López</b>	<b>Secretario</b>	<b>UASLP</b>
<b>Dr. José Luis Rodríguez López</b>	<b>Sinodal</b>	<b>IPICYT</b>

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**MAESTRA EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

sustentó la C.

**Esther Elena Hernández Vázquez**

sobre la Tesis intitulada:

*Analysis of the Electronic Charge Transfer in  $Au_{15}-(SPh)_m$  ( $m = 1, \dots, 6$ ) System*

que se desarrolló bajo la dirección de

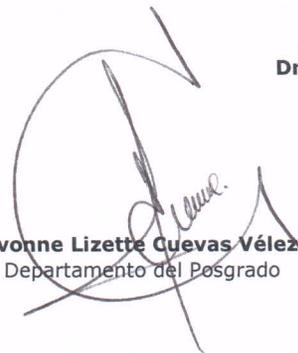
**Dr. José Luis Rodríguez López**

El Jurado, después de deliberar, determinó

**APROBARLA**

Dándose por terminado el acto a las 13:20 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 15 días del mes de junio de 2015.



**Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez**  
Jefa del Departamento del Posgrado



**Dr. Marcial Bonilla Marín**  
Secretario Académico



Página en Blanco que se va a utilizar para colocar la copia del acta de examen.

## **Dedicatorias**

*A mi familia y seres queridos...*

# Agradecimientos

Agradezco las contribuciones en este trabajo de tesis a los doctores:

Dr. José Luis Ricardo Chávez (IF-BUAP).

Dr. Juan Pedro Palomares Báez (Depto. de Física, Estudios Universitarios de Génova, Italia).

Dr. José Luis Sánchez García (DMAv-IPICYT).

Dr. Juan Martín Montejano Carrizales (IF-UASLP).

Dr. José Luis Rodríguez López (DMAv-IPICYT).

Dr. Juan Faustino Aguilera Granja (IF-UASLP).

Dr. José Luis Morán López (DMAv-IPICYT).

Dr. Ricardo Guirado López (IF-UASLP).

# Contenido

<b>Constancia de aprobación de la tesis</b>	<b>i</b>
<b>Créditos institucionales</b>	<b>ii</b>
<b>Acta de examen</b>	<b>iii</b>
<b>Dedicatorias</b>	<b>iv</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>v</b>
<b>Lista de tablas</b>	<b>ix</b>
<b>Lista de figuras</b>	<b>x</b>
<b>Anexos</b>	<b>xii</b>
<b>Resumen</b>	<b>xiii</b>
<b>Abstract</b>	<b>xiv</b>

# Índice General

## Capítulo 1. Marco Teórico

1.1 Introducción	1
1.2 Superficies de Energía	2
1.3 Cúmulos Metálicos y Número Mágicos Atómicos	3
1.3.1 Números Mágicos Electrónicos	7
1.4 Teoría del Superátomo	8
1.5 Metales Nobles	13
1.6 Estudios Previos de Superátomos	14
1.7 Motivación	18
Bibliografía	20
	23

## Capítulo 2. Hipótesis y Objetivos Generales

## Capítulo 3. Metodología

	24
3.1 Teoría del Funcional de Densidad (DFT)	
3.2 La Ecuación de Schrödinger	25
3.3 Las Ecuaciones de Kohn-Sham	27
3.4 Herramientas de Supercómputo y el Programa VASP para Cálculo Propiedades Estructurales	29
3.5 Modelo de JELLIUM	30
3.6 Análisis de Transferencia de Carga: El Método de Bader	33
3.7 Mapa de Potenciales Electroestáticos Moleculares	34
3.8 Detalles Técnicos	35

<b>Bibliografía</b>	37
<b>Capítulo 4 Resultados y Discusión</b>	
<b>4.1 Análisis de Sitios Reactivos</b>	41
<b>4.2 Adhesión de Moléculas de Tiofeno</b>	44
<b>4.3 Diferencia de Densidad de Carga Electrónica y Análisis de Carga Electrónica Usando el Método de Bader</b>	51
<b>4.4. Discusión</b>	57
<b>Bibliografía</b>	58
	59
<b>Capítulo 5. Conclusiones</b>	
	60
<b>Anexos</b>	

## Lista de Tablas

<b>Tabla 4.1.</b> Análisis de la estructura geometría de Au <sub>15</sub> .	43
<b>Tabla 4.2.</b> Relación entre Au <sub>15</sub> y los posibles lugares de adhesión para una molécula de tiofeno y su energía de adsorción.	44
<b>Tabla 4.3.</b> Au <sub>15</sub> (SPh) <sub>2</sub> con sus diferentes configuraciones para la adhesión de dos moléculas de tiofeno y su energía de adsorción.	47
<b>Tabla 4.4.</b> Energía de enlace y de Adsorción de acuerdo al número de tiofenos Adheridos a Au <sub>15</sub> .	49
<b>Tabla 4.5.</b> Resultados de los tamaños/distancias (Å) tanto reportados contrastando con los resultados obtenidos para Au <sub>15</sub> (SPh) <sub>6</sub> .	50
<b>Tabla 4.6.</b> (Izq.) Resultados del análisis de carga usando el método de Bader para el cúmulo de Au <sub>15</sub> (SPh). (Der.) Au <sub>15</sub> aislado con la última geometría.	53

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.1.</b> Estructuras de mínimos globales para cúmulos de Cobalto y su segundo isómero para $N = 4 - 60$ átomos.	4
<b>Figura 1.2.</b> Pseudo Icosaedro de Mackay (PMI).	6
<b>Figura 1.3.</b> Secuencia de niveles de energía para $M = 2-156$ electrones atrapados en un pozo de potencial cuadrado.	8
<b>Figura 1.4.</b> (a) y (b) descripción de potenciales de ionización de átomos “vs” cúmulos. (c) Ilustración del llenado de los niveles de energía para un cúmulo y un átomo.	12
<b>Figura 1.5.</b> Estructura propuesta para el superátomo de $Au_{25}$ .	16
<b>Figura 1.6.</b> Estructura del superátomo $Ag_{44}$ .	17
<b>Figura 4.1.</b> Posibles tipos de enlaces de $Au_{15}$ (SR).	39
<b>Figura 4.2.</b> Estructura de $Au_{15}$ optimizada mediante el programa VASP.	40
<b>Figura 4.3.</b> Mapa de las zonas más reactivas (azul) y menos reactivas (rojo) para el cúmulo de $Au_{15}$ previamente optimizado con VASP.	42
<b>Figura 4.4</b> $Au_{15}$ con átomos numerados.	43
<b>Figura 4.5.</b> Mapa de potenciales electrostáticos moleculares para el sistema $Au_{15}$ (SPh).	45
<b>Figura 4.6.</b> Evolución de cúmulo $Au_{15}$ (SPh) $_m$ con $m = 1- 6$ .	48
<b>Figura 4.7.</b> Vista de la evolución del cúmulo ( $Au_{15}$ ) aislado después de colocarle a) 0, b) 1, c) 2, d) 3, e) 4, f) 5 y g) 6 moléculas de tiofeno.	48
<b>Figura 4.8.</b> Energía de adsorción por molécula de tiofeno con tendencia a la estabilidad energética conforme se le adhieren las moléculas.	50
<b>Figura 4.9.</b> Esquema de la diferencia de densidades para $Au_{15}$ (SPh).	51
<b>Figura 4.10.</b> Diferencia de densidades para el caso de $Au_{15}$ (SPh) $_2$ .	52
<b>Figura 4.11.</b> Estructura de $Au_{15}$ posterior a la optimización.	54
<b>Figura 4.12.</b> Representación del cúmulo de $Au_{15}$ bajo la configuración <b>c</b> sin la molécula de Tiofeno.	55
<b>Figura 4.13.</b> Cúmulo de $Au_{15}$ con la configuración <b>d</b> . Sin la molécula de tiofeno.	55

## Anexos

<b>A. Solución a la Ecuación de Schrödinger para una Partícula Atrapada en un Pozo de Potencial esférico.</b>	60
<b>B. Efectos relativistas en Oro a Escala Atómica.</b>	64
<b>C. Resultados del Análisis de Transferencia de Carga Usando el Método de Bader para Au<sub>15</sub>(SPh).</b>	67
<b>Bibliografía</b>	70

## Análisis de Transferencia de Carga Electrónica en el Sistema $Au_{15} - (SPh)_m$ , $m=1, \dots, 6$ .

### Resumen

En la década de los 90's se realizaron nuevos y diversos estudios en agregados metálicos de Au y Ag con un número pequeño de átomos con estructuras de capas llenas de  $n$  electrones (donde  $n = 2, 4, 6, 8, 18, 34, 54, 92 \dots$ ), estabilizados con moléculas orgánicas, los cuales presentan una alta estabilidad energética y estructural. También se observa mejoras o diferentes propiedades físico-químicas, en comparación a los arreglos atómicos previamente estudiados en secuencias geométricas estructurales, tales como: icosaédrica y la cubo-octaédrica con número de átomos  $N = 4, 13, 55, 147, 309, 561, \dots$ . Estos presentaban estabilidad teórica pero eran difíciles de sintetizar y carecían de estabilidad estructural a temperatura ambiente.

Actualmente se sabe que esta clase de complejos organo-metálicos alcanza una estabilidad energética y estructural gracias a la adhesión de moléculas orgánicas principalmente tioles, debido al enlace covalente formado entre los átomos de **Au** y **S**, por lo cual, estos cúmulos forman un sistema con niveles electrónicos de capas cerrada ( $1S^2, 1P^6, 1D^{10}, 2S^2, 1F^{14}, 2P^2, \dots$  siguiendo el principio de exclusión de Pauli). Por otra parte, se observa una aparente carga total similar a un estado de valencia de un determinado elemento de la Tabla Periódica, lo que les confiere una alta estabilidad estructural y son capaces de formar *super-redes o arreglos supra-cristalinos*. Este hecho ha dado pie al nacimiento de un nuevo concepto conocido como el **Modelo del Superátomo**.

El objetivo de este trabajo es el análisis y estudio teórico de la evolución en la estructura electrónica y atómica del cúmulo de  $Au_{15}$ , que presenta el carácter de superátomo. Partiendo de este arreglo, el cual originalmente presenta una estructura tridimensional (3D) meta-estable, y se expone paulatinamente a  $m$  moléculas de tiofeno (SPh), donde  $m = 1, \dots, 6$  y utilizando cálculos basados en la teoría del funcional de densidad (**DFT**) se analiza el efecto que tienen dichas moléculas sobre la estructura electrónica del cúmulo. Los resultados del análisis de Bader muestran que los átomos de S contribuyen en la distribución de la densidad de carga electrónica en el cúmulo de Au y ésta se ve distribuida en los átomos de C y H vecinos a S. Se observa que la estructura que se vuelve más estable conforme se van adhiriendo los tiofenos así como una reestructuración del agregado. Los resultados sugieren que el complejo  $[Au_{15}(SPh)_6]^{+1}$  como posible superátomo teniendo un número mágico de  $n=8$  ( $1S^2, 1P^6$ ).

*PALABRAS CLAVE: Modelo del Superátomo, Estabilidad Energética, Densidad de Carga.*

## Analysis of the Electronic Charge Transfer in $\text{Au}_{15}-(\text{SPh})_m$ , $m=1,\dots,6$ System

### Abstract

In the early 90's there were new studies on Au and Ag clusters formed by a magic sequence of valence electrons inc closed shells ( $n = 2, 4, 6, 8, 18, 34, 54, 92, \dots$ ), which were stabilized with organic molecules. These systems showed high electronic and energetic stability, as well as improvements in their physico-chemical properties. These properties are very different from other atomic arrangements with different number of atoms previously studied, also in a well-known magic geometrical sequences, such as the icosahedral and cuboctahedral.

It is now known that this kind of organometallic complexes achieve energetic and structural stability due to the adhesion of organic molecules, mainly thiol molecules due to the covalent bond between the atoms of Au and S. Therefore, these clusters form a system with closed electronic shells (1S2, 1P6, 1D10, 2S2, 1F14, 2P6, ...), based in Pauli exclusion principle. Besides, these clusters exhibit an apparent total load in a state of the valence similar to certain elements in the Periodic Table and thus these clusters are capable of forming super-solids or super-crystalline arrangements. This fact has led to the birth of a new concept known as the **Superatom Model**.

The goal of this work is the theoretical study and analysis of the evolution of electronic properties and atomic structure of a cluster with superatom character, specifically the  $\text{Au}_{15}$ . Results show that, once the cluster is gradually exposed to N molecules of thiophenol (SPh), the cluster becomes more stable while adhering thiophenols until  $N=6$ . Charge Bader analysis also shows that the S atom contributes to the charge density distribution of the Au atoms where they are bonded. Also, S atoms affect the distribution of charge density of the neighboring carbon atoms of phenol ring. Final atomic restructuring is observed from the original aggregate as a result of rearrangement of the electronic charge density at the metal cluster. Our results suggest that we can propose a  $[\text{Au}_{15}(\text{SPh})_6]^{+1}$  with superatom character with electronic magic number  $n=8$  (1S2, 1P6).

*KEYWORDS: Superatom Model, Energy Stability, Charge Density.*

# CAPÍTULO 1

## Marco Teórico

### 1.1 Introducción

La formación de un agregado atómico, desde el punto de vista físico, sigue procesos primero conocidos de nucleación y posteriormente de crecimiento. Esto depende básicamente de las condiciones iniciales en la síntesis. Se tienen identificados factores que influyen en el tamaño, la forma y las propiedades de nanopartículas, a saber:

- i) La concentración de los reactantes.
- ii) La temperatura a la cual es llevada la reacción (*i.e.*, manteniendo los mismos reactantes a las mismas concentraciones).
- iii) Tiempo de reacción.

La síntesis de nanopartículas metálicas es un campo fascinante, y lo podemos ilustrar con los tres elementos mencionados (caso mono atómico). En general, si se varían las condiciones iniciales en la síntesis, es decir: la concentración del reactivo (digamos la sal metálica), la temperatura o incluso el tiempo, podremos observar que se obtendrán productos muy diferentes, tanto en la morfología como en las propiedades estructurales, físicas y químicas. Solo basta modificar alguno de estos tres factores para poder cambiar las propiedades de nuestro sistema por completo.

Pero ¿qué sucede en sistemas más complejos, como cuando nuestro sistema es una aleación, un sistema binario, ternario o cuaternario? La interacción de las especies atómicas se vuelve compleja, así como también la comprensión de la física y la química que sucede a un nivel atómico. Sin embargo, una importante herramienta es el uso de modelos y aproximaciones teóricas que nos permitan visualizar lo que sucede, dibujando un bosquejo del sistema para la mejor comprensión de este.

Los sistemas bajo estudio pueden ser tan complejos como tantas variables tomemos en cuenta, pero esto también proporciona una perspectiva más cercana a la realidad. Así, hablando de agregados atómicos y nanopartículas específicamente, los modelos teóricos son herramientas que nos ayudan a predecir su morfología y hasta describir propiedades del sistema (electrónicas,

magnéticas, ópticas, mecánicas, etc.) y la evolución de estas como función del tamaño, morfología, composición, etc. [1]

## 1.2 Superficies de Energía

Para un sistema de  $N$  átomos, la energía potencial  $V$  depende de  $3N$  coordenadas cartesianas  $X_1, X_2, \dots, X_{3N}$ . Las características más interesantes de estas funciones multidimensionales son usualmente los puntos estacionarios, donde el gradiente desaparece. Para tales puntos los términos principales en una expansión de Taylor del potencial  $V$  son cuadráticos y la energía potencial puede ser escrita como

$$\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{3N} \omega_{\alpha}^2 Q_{\alpha}^2, \quad 1.1$$

en términos de  $3N$  coordenadas normales,  $Q_{\alpha}$ , siendo lo anterior exacto a segundo orden. Aquí  $\omega_{\alpha}^2$  es un eigenvalor de la matriz de segundas derivadas de masas ponderadas y un desplazamiento en las correspondientes coordenadas. El número negativo de *eigenvalores* o índice hessiano puede ser usado para clasificar puntos estacionarios de la *Superficie de Energía Potencial (PES)*.

Para un mínimo local tenemos que  $\omega_{\alpha}^2 \geq 0$  para toda  $\alpha$  y pequeños desplazamientos deben incrementar la energía, a menos que estos correspondan a coordenadas normales donde  $\omega_{\alpha}^2 = 0$ , tales como el conjunto de rotaciones y traslaciones de una molécula aislada. Geométricamente, un estado de traslación está definido como un punto estacionario de la matriz de índices hessianos [2] y el único valor del hessiano negativo está asociado con el desplazamiento que reduce la energía. El *eigenvector* hessiano corresponde a la coordenada de reacción.

Las observaciones empíricas y teóricas argumentan que el número de mínimos locales con distinta estructura,  $n_{min}(N)$  generalmente crecerá exponencialmente con  $N$ , por ejemplo  $n_{min}(N) = \exp(aN)$  [3],[4]. Similarmente, el número de los estados de traslación,  $n_{min}(N) = aN \exp(bN)$  donde ambos  $a$  y  $b$  son constantes dependiente del sistema. El número de mayor índice incrementa combinatoriamente [4]) y factores adicionales, dependiendo factorialmente del número de átomos, deberá ser incluido para tener en cuenta el **isomerismo perturbacional**. [6]

Para moléculas pequeñas, los mínimos locales de la **PES** pueden ser a veces identificados con distintos isómeros, los cuales son generalmente tratados como

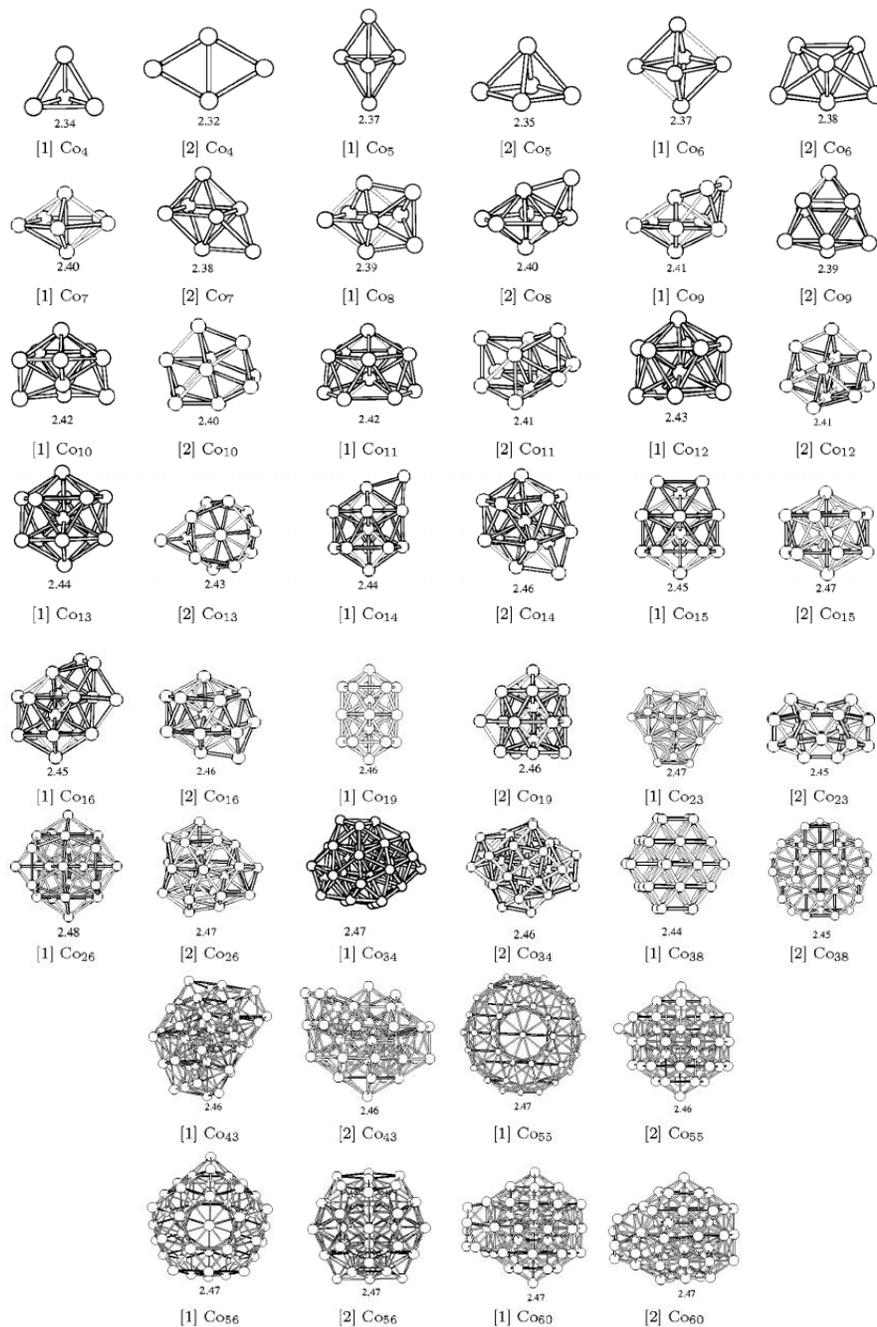
la mínima energía libre separable. Similarmente, estados geométricos trasladados pueden ser usados para definir superficies divisoras de  $3N - 1$  dimensiones, que representan *cuernos de botella* (bottlenecks) o máximos de energía libre, entre todos los mínimos locales. Las teorías de estimaciones estadísticas pueden ser entonces formuladas para calcular la correspondiente estimación de constantes. [8]-[10]

Para sistemas grandes, la conexión entre el mínimo local y los estados de transición de energía libre, y puntos estacionarios de la subyacente **PES** es generalmente más complicado. En la discusión de superficies de energía libre siempre es necesario definir el orden de parámetros de algún tipo y en este proceso la dimensionalidad de los  $3N$  grados de libertad, usualmente es reducida a solo una o dos coordenadas. Los estados mínimos y de transición de energía libre entonces incluirán muchos más puntos estacionarios de la **PES**. Esta conexión puede ser cuantificada usando el enfoque de superposición de la termodinámica [6],[11] en la cual el total de la función de partición está escrita como una suma sobre los mínimos locales. [12]

Cabe destacar que la comprensión de la **PES** en una estructura 3D es muy complicado debido a la cantidad de variables que se incluyen en el análisis.

### 1.3 Cúmulos Metálicos y Números Mágicos Geométricos

En un sistema que está constituido por un conjunto de  $N$  átomos podemos encontrar un sinnúmero de posibilidades de ordenar los átomos, estas posibles configuraciones tendrán características muy particulares que dependen de su morfología, geometría y composición (especie química), a dichas configuraciones se les conocen como *isómeros*. En el caso de la **Fig. 1.1**, se tiene un sistema de cobalto para  $N=4-60$  átomos, donde se muestran dos de las configuraciones más estables para cada tamaño. Pero no todos estos isómeros son posibles de generar en la naturaleza o en el laboratorio. Solo pueden existir aquellos isómeros cuya energía total sea mínima o bien preservándolas en condiciones muy particulares (temperatura, presión, etc.). Como científicos y generadores de tecnología es muy importante obtener materiales estables a temperatura ambiente. Un importante hecho que ha sido observado en estudios teóricos sobre cúmulos metálicos nos pone como pauta la geometría del sistema. También encontramos que no solo la geometría de dichos arreglos cumulares es importante en las propiedades del sistema sino que también  $N$  es un factor que contribuye a la estabilidad energética de éste. [1],[13]



**Figura 1.1.** Estructuras de mínimos globales para cúmulos de cobalto y su segundo isómero para  $N = 4 - 60$  átomos. Los mínimos globales (primer isómero) están denotados por [1] y el segundo por [2]. El número bajo la estructura es la distancia promedio de enlace en Angstroms tomado de [14].

Si bien, nos encontramos con dos importantes premisas: ¿Cómo están relacionados entre sí?  $N$  debe ser un número muy particular o mejor dicho caer en número de una secuencia que hoy en día es conocida como la secuencia de

“números mágicos” y respecto a la geometría vemos que hay una clara tendencia hacia la simetrías cuasi-esférica.

Una nueva corriente de estudios en sistemas de altas dimensionalidades aportó nueva información sobre los sistemas cuasi-cristalinos como es el modelo diseñado por *Michael Boudard*, en el cual consistentemente se observa la aparición de un tipo de cúmulo geométrico base, llamado pseudo icosaedro de Mackay (PMI) el cual tiene tres capas atómicas comprimidas constituida de  $N= 8$  (ó 9)  $+30+12 = 50$  (ó 51) átomos tal como es descrita en la **Fig.1.2** para un sistema de i-Al-Pd-Mn donde tenemos 3 sistemas en capas interpenetradas. Al menos dos tipos de PMI fueron encontrados debido a sus diferentes motivos decorativos por especies químicas. También fue determinado el esquema de superposición entre tales cúmulos y su mutuo arreglo formando una jerarquía de orden creciente.

Otro pseudo icosaedro es el llamado Bergman que contiene algunos arreglos atómicos en los vértices del ensamble en las capas de icosaedro y dodecaedro pentagonal. El número de átomos en estos cúmulos es en consecuencia reducida a  $N= 12 + 20 + 12 = 44$  átomos. Algunos modelos consideran que en efecto la estructura icosaedrales está hecha de una mezcla de dos tipos de cúmulos. Esto también se había demostrado en un análisis detallado de las coordenadas en el modelo de Bourdard. El espacio entre PMI es ocupado por cúmulos de Bourdard y recíprocamente.

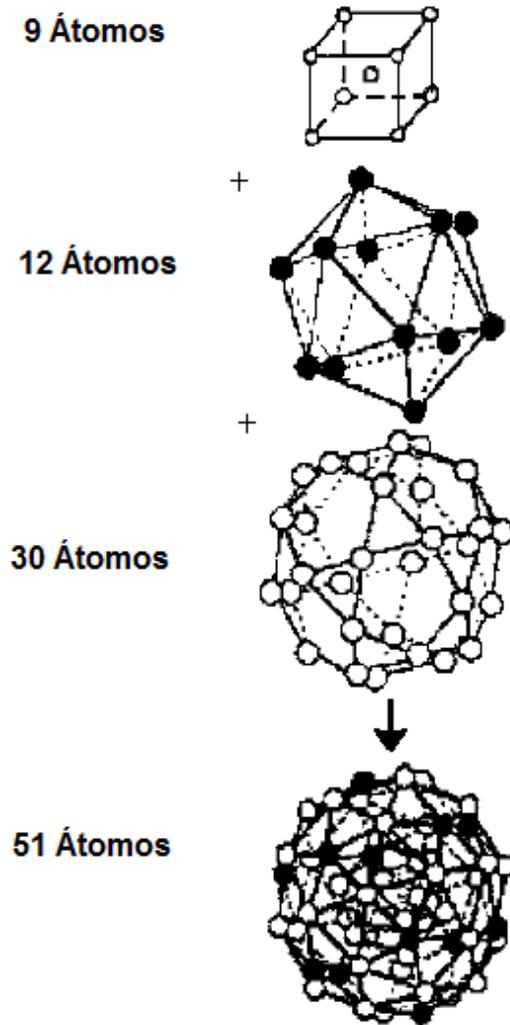
Este tipo de sistemas con simetrías tan complejas representa una trampa para los electrones, ya que Christian Janot [15], asume que cada átomo contribuye a la banda de valencia del cúmulo base dado con un número de electrones, tal que  $V_{Al} = +3$  para Aluminio,  $V_{Cu} = +1$  para Cu,  $V_{Fe} = -2$  para Fe,  $V_{Mn} = -3$  para Mn, los cuales son comúnmente números aceptados para esos elementos. Él observó que el total de número de electrones compartidos por los átomos que constituyen cada cúmulo base está muy cerca de un número mágico.

En otras palabras, un PMI es una trampa para un número específico de electrones forzando la localización. Es decir, un pequeño exceso de electrones con respecto al número mágico ideal  $M$  puede estar presente. Cuando los electrones en exceso coinciden con el número mágico requerido para la localización dentro del siguiente paso de la jerarquía del cúmulo, sucede:

$$nN = M \pm 1, \tag{1.2}$$

donde  $N$  es el número de átomos que constituye el cúmulo base, entonces el orden icosaedrales se propaga al infinito. De otra manera, la jerarquía se detiene en algún nivel y algo parecido a un cristal se forma.

Este tipo de arreglos cumulares tiene implicaciones tales como que los PMI traen consigo una valencia tan bien como los átomos que constituyen el sistema. [15]



**Figura 1.2** Pseudo—Icosaedro de Mackay (PMI) construido por 3 capas atómicas concéntricas y formando el cúmulo básico de compuestos *i*-Al-Pd-Mn. La capa más interna está ocupada por 8 o 9 átomos de Al (dibujada arbitrariamente en los vértices del cubo). Está rodeado por dos capas interpenetradas, a lo largo del icosadodecaedro. Al menos tres parecidas al icosaedro pueden ser consideradas para tener en cuenta la estructura del icosaedro en estos compuestos. Estos difieren por sus especies químicas que la decoran (motivos decorativos). [15]

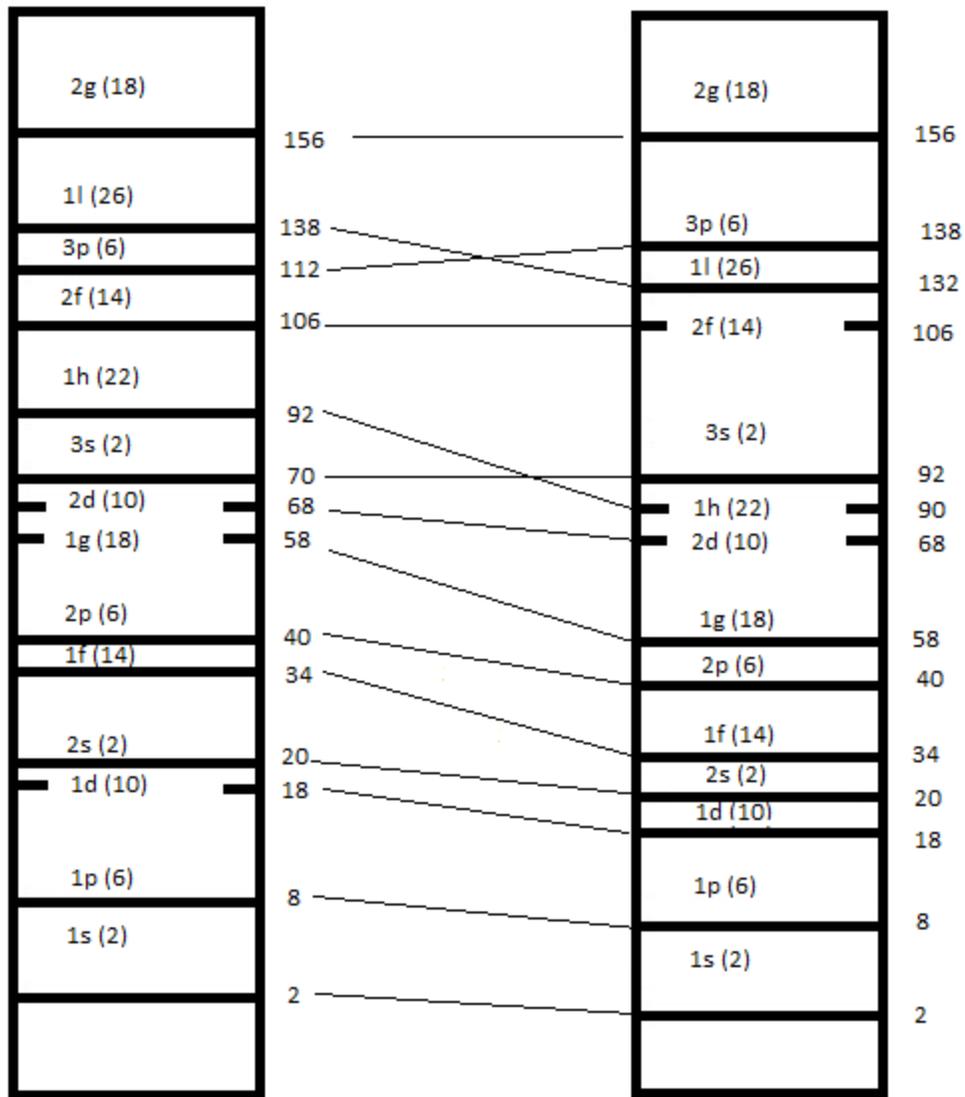
### 1.3.1 Números Mágicos Electrónicos

Ahora bien, los números mágicos no solo tienen importancia en el tamaño del cúmulo, sino también en la forma del llenado de electrones por capa para dichos sistemas. Dicha secuencia pertenece a las soluciones particulares a la ecuación de Schrödinger para una partícula en un pozo de potencial esférico **Fig. 1.3** (véase también el **Anexo A**), estos números corresponden a estados permitidos de energía. La relación de esta secuencia numérica es que conforma los sistemas cumulares cuyo  $N$  coincide con  $M (\pm 1)$  como se muestra en la **Ec. 1.2**, aunado a esto, que sus arreglos estructurales del tipo icosaédrico, octaédrico, etc., se observó que presentan una alta estabilidad energética.

Los números mágicos también se observan en el número de electrones necesarios para obtener capas electrónicas cerradas en cúmulos metálicos. Estos hechos han dado pauta a la generación de nuevas líneas de investigación en sistemas cumulares de metales nobles y al nacimiento de nuevos objeto de estudio llamados **Superátomos**.

Actualmente, este nuevo concepto ha tomado auge hasta desarrollar una teoría alrededor de dichos sistemas. La importancia del llenado de las capas electrónicas hasta hoy es un tema de relevancia por sus propiedades físico-químicas y sus latentes aplicaciones como lo son en sistemas de optoelectrónica.

[16]



**Figura 1.3.** Secuencia de niveles de energía para  $M = 2-156$  electrones atrapados en un pozo de potencial cuadrado (lado derecho del esquema). Debido a la simetría icosaédrica, un más realista un potencial esférico que induce una reagrupación de algunos niveles (lado izquierdo del esquema). Sin embargo, en  $M= 92$  aun corresponde a una configuración de agregado particularmente estable. Los números en paréntesis indican el número de estados disponibles en cada nivel [15].

## 1.4 Teoría del Superátomo

Durante la década pasada, se han realizado enormes progresos en la síntesis, caracterización y comprensión fundamental de materiales con dimensiones atómicas. Si bien ha sido un largo camino, los esfuerzos han sido tales que en épocas actuales podemos obtener estructuras de dimensiones nanométricas e incluso de algunos Angstroms, tales como puntos cuánticos, nanotubos, nanopartículas, etc.

Debido a esto, ha llamado la atención de investigadores el estudio teórico y experimental de la formación de estructuras que puedan tener características físicas y químicas muy parecidas a un elemento de la tabla periódica. Pero no ha sido fácil implementar un modelo teórico ni protocolos de síntesis para llevar a cabo la elaboración de agregados de tal naturaleza. Originalmente, se presentaba una gran complejidad en la conservación del producto a temperatura ambiente. Pero en los últimos diez años se han logrado importantes mejoras en los protocolos de síntesis y con ello grandes avances en esta área de investigación. ¿Cómo ha sido esto posible? La clave está en la conjugación de grupos funcionales orgánicos que son capaces de proporcionar dicha estabilidad. A nivel experimental se han desarrollado nuevos métodos de síntesis para la obtención de productos con mayor calidad y cantidad. [17]

También, se ha desarrollado una importante teoría al respecto. Dicha teoría es relativamente nueva, y nos habla acerca de entes que tienden a comportarse electrónicamente como un elemento de la tabla periódica en su forma atómica y es llamada **Teoría del Superátomo**. Esta se fundamenta en los principios básicos de las reglas de llenado electrónico: el principio de mínima energía, las reglas de Hund [18], y el principio de **Aufbau**. Éste último se ve modificado por el hecho de que nos encontramos ante cúmulos metálicos de electrones deslocalizados y con lo cual la típica secuencia de llenado de  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6, 3s^2, 4d^{10}$  se ve modificada a la siguiente  $1S^2, 1P^6, 1D^{10}, 2S^2, 1F^{14}, 2P^6, 1G^{18}, 2D^{10}, 3S^2, 1H^{22}$  ... coincidiendo con los números mágicos para las capas electrónicas cerradas (2, 8, 18, 20, 34, 58, 92, 138, ...). Mientras que el comportamiento de **Superátomo** se determina por los niveles electrónicos cerca de la energía de Fermi, en agregados de metales simples toda la estructura electrónica del sistema proviene de las capas de valencia y estos son estados múltiples altamente degenerados, tanto como los átomos [19], por lo cual es más complicado su tratamiento (diseño, síntesis y aplicaciones).

La confinación cuántica de electrones en un cúmulo pequeño, compacto y de espacio simétrico, tiene como resultado una secuencia de capa cerrada en la

misma forma que en un átomo (véase **Fig. 1.4c**). Esta analogía, originalmente fue introducida a través de estados electrónicos en una esfera de *Jellium* (**Sec 3.5**), donde el gas de electrones es confinado a un trasfondo uniforme de cargas positivas del tamaño del cúmulo.

Numerosos estudios de primeros principios de estructura electrónica en cúmulos metálicos han demostrado la agrupación cerrada de los estados electrónicos dentro de las capas y además han mostrado que las formas de los orbitales electrónicos en los cúmulos se asemejan a la de los átomos. Por otro lado, los experimentos en la reactividad de los cúmulos han proporcionado evidencia que cúmulos y átomos de similar estado de valencia exhiben análogos patrones químicos. Un ejemplo muy interesante es el del cúmulo de  $Al_{13}^-$  [22] con capas llenas  $1S^2, 1P^6, 1D^{10}, 2S^2, 1F^{14}$  y  $2P^6$  que exhibe altas resistencias al ataque de los ácidos debido al oxígeno, a pesar de que en bulto el Al es fácil de oxidar [20],[22].

Los orbitales electrónicos en los superátomos, aunque parecido a aquellos átomos en forma real, tienen una distribución de múltiples átomos. Esto afecta la manera en la cual se llenan las capas con los electrones debido a que compiten dos efectos. Las reglas de Hund [18] favorecen el alto estado del espín en sistemas estables de capas abiertas debido al intercambio de parejas y en efecto se ha observado una alta multiplicidad de espín en algunos cúmulos [23]. También los cúmulos pequeños pueden experimentar distorsiones estructurales que estabilizan el cúmulo debido a los efectos de Jahn-Teller. Generalmente, la energía ganada es a través de dicha distorsión (y a menos que la distorsión estructural sea minimizada por constricciones de la forma del cúmulo), el llenado de los orbitales electrónicos no sigue las reglas de Hund de maximizar el espín y da como resultado un superátomo con pares de electrones favoreciendo el carácter no magnético. Aunque recientemente este término de superátomo se ha extendido a especies en las cuales se incluyen átomos de especies en la cual se localizan los estados *d* en un metal de transición, y así se le provee el carácter magnético al sistema. [21]-[23]

Como consecuencia de estas ideas en torno al modelo del Superátomo, los materiales que puedan ser construidos por el ensamble de cúmulos tales, como cristales moleculares, se esperaría que exhiban propiedades únicas por las siguientes razones: (1) La estructura de bandas electrónicas de un sólido evoluciona como los niveles de energía se superponen y se ensanchan para formar una banda. Los niveles de energía de un cúmulo son mucho más complejos que aquellos encontrados en un átomo y son determinados no solo por el tamaño y composición del cúmulo sino también por su simetría. (2) Se

espera que sea más grande la constante de red en un cristal de cúmulos ensamblados y puede también influir en la estructura de la energía de bandas. (3) El espectro del fonón del cúmulo sólido está también susceptible a cambios significativos debido al acoplamiento de vibraciones intracumulares e intercumulares.

Por otro lado, los tamaños en los cúmulos pueden variar, es decir, desde unos cuantos átomos hasta unos miles de átomos. Si se cambian los materiales de base para la generación de los cúmulos con características de superátomos, y ya que las propiedades de los cúmulos dependen fuertemente de su tamaño y sus componentes, es posible diseñar un ilimitado número de cúmulos que imiten la química de alguno de los átomos de la tabla periódica. Una idea que también se maneja es que los materiales con propiedades diseñadas *ex-professo* pueden ser sintetizados mediante ensambles cumulares.

Una de las desventajas es que es muy difícil que sólidos cumulares sean estables, tal como en la naturaleza siguiendo un camino de mínima energía y que da lugar a materiales ensamblados por átomos en la forma que hoy conocemos [21].

Para darnos una idea más clara de las similitudes entre un átomo y un cúmulo que tiene características de superátomo, se ha graficado los potenciales de ionización de átomos en función de su número atómico  $Z$  y por otro lado la comparación de cúmulos de tamaño  $Na_N$  con los potenciales de ionización (**Fig. 1.4a** y **1.4b**). Nótese que los potenciales de ionización de cada átomo son características de rasgos dominantes donde los picos agudos corresponden al número atómico  $Z$  de los gases nobles. Este hecho se debe a que los orbitales  $s$  y  $p$  están llenos ( $ns^2np^6$ ) y cuesta más energía para excitar los electrones a la siguiente capa sin llenar. Esto también proporciona a estos átomos su propiedad química inerte y su alta estabilidad. Los picos menos prominentes en el potencial de ionización corresponden a átomos con capas llenas  $s$  y semi-llenas  $p$ . Consecuentemente estos elementos son más reactivos que los átomos nobles.

La diferencia entre un átomo y un superátomo, radica en donde se localiza la carga positiva. Pensemos en un átomo, la carga positiva está localizada en el núcleo. En el caso de un cúmulo, dicha carga está esparcida en todo el cúmulo (modelo de *Jellium* **Cap. 3.5**). El potencial que los electrones ven se debe a las cargas positivas en ambos casos es simétricamente esférico y el momento angular  $l$ , el cual es un número cuántico. Los electrones llenan el orbital  $nl$  de acuerdo con el *principio de exclusión de Pauli*, aunque debido a la naturaleza de la distribución de carga en las **Ecs. 1.3** y **1.4**, el ordenamiento de los niveles  $nl$  es diferente. En los átomos, los niveles correspondientes son  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \dots$ ,

mientras que en los cúmulos les corresponde  $1S^2 1P^6 1D^{10} 2S^2 1F^{14} 2P^6 \dots$ , (Fig. 1.4c). De esta forma la estructura electrónica 2, 8, 20,... electrones corresponderán a las capas por  $1S^2$ ,  $1S^2 1P^6$  y  $1S^2 1P^6 1D^{10} 2S^2$ , respectivamente.

$$n_+^{átomo}(r) = Z\delta(r), \quad 1.3$$

$$\frac{4\pi}{3}R^3 = N\Omega_0. \quad 1.4$$

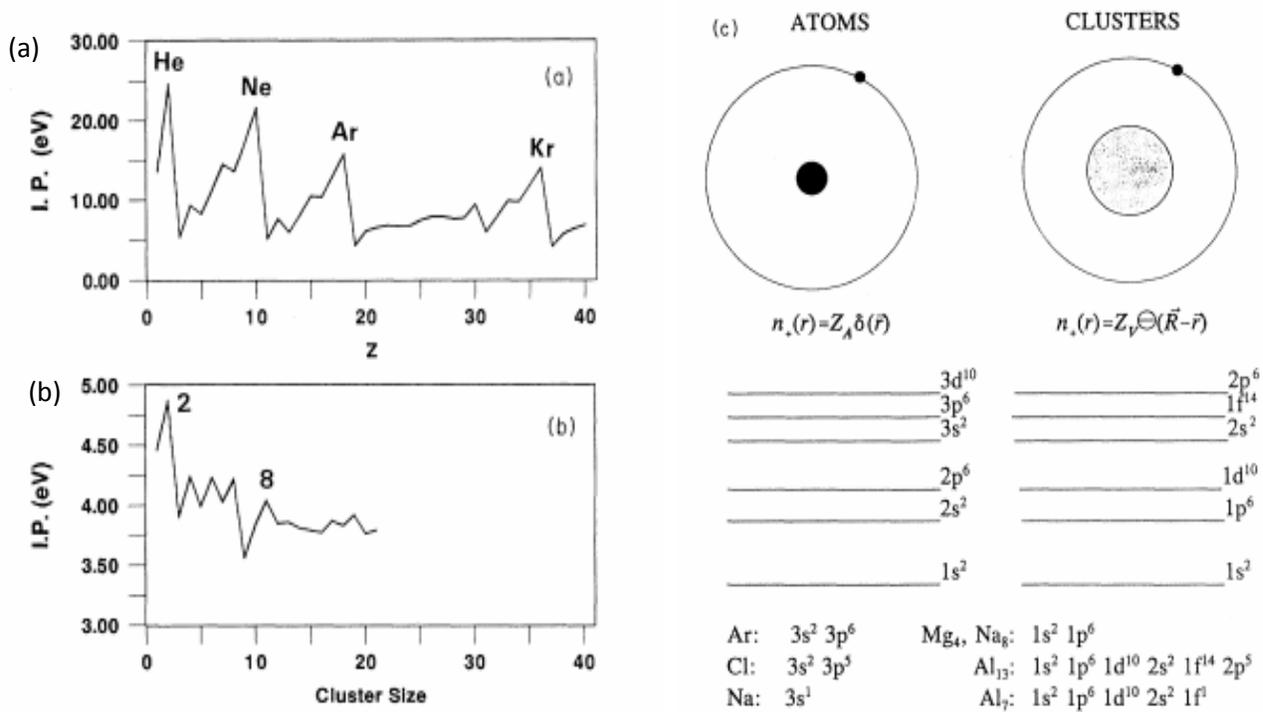


Figura 1.4. (a) y (b) Descripción de potenciales de ionización atómico vs el de un cúmulo. (c) Ilustración del llenado de los niveles de energía para un átomo cúmulo vs. un superátomo [21].

Estos cúmulos mágicos, como los átomos de los gases inertes, son cúmulos de capas cerradas. Las capas cerradas contribuyen a su alta estabilidad, así como a su alto umbral de ionización. Además son también químicamente inertes, similares a los átomos de gases raros. Esto fue demostrado por Luctner, Harms and Castleman quienes estudiaron la reacción de  $Al_{13}$  con oxígeno. Ellos observaron que mientras  $Al_{13}$  reaccionaba fuertemente,  $Al_{13}^-$  fue químicamente inerte. Esto se puede atribuir directamente a la estructura de la capa electrónica. El cúmulo de  $Al_{13}^-$  tiene 30 electrones. [22]

Cabe mencionar la relevancia que esta secuencia de llenado electrónico en sistemas metálicos ha sido sorprendente puesto que las estructuras adquieren simetrías que no se encuentran por si solas en la naturaleza a temperaturas ambiente, y solo con la ayuda de un estabilizante orgánico la estructura se mantiene estable con propiedades tan particulares. Esto ha sido demostrado mediante técnicas de caracterización (XRD, MS, IF, UV-vis, electroforesis, etc.). [23],[26]

En teoría, podemos realizar un sinnúmero de estructuras órgano-metálicos con carácter de superátomo con una sencilla ecuación, la cual nos indica la capa electrónica cerrada en la que se encontrará nuestro sistema. Esta ecuación se encuentra en función del número de moléculas ligadas al cúmulo, la valencia de la especie del cúmulo metálico y la carga total del complejo.

$$n = Nv_A - M - Z, \quad 1.5$$

donde  $n$  indica el número de electrones que no interaccionan y si éste coincide con algún número de la secuencia mágica, el sistema tendrá será un complejo organo-metálico de capas electrónicas cerrada. [26]

## 1.5 Metales Nobles

En general, los metales nobles tales como el oro y la plata presentan estructuras tipo fcc con radios atómicos muy parecidos (62 y 68 pm respectivamente). [26]

En la actualidad, el uso de estos metales nobles en sus distintas escalas y representaciones, se ve empleado en diferentes áreas de la ciencia. Por ejemplo, la plata en fase coloidal es utilizada como bactericida y existe una gran esperanza que se pueda usar en diversas aplicaciones el campo de la medicina, todo esto debido a sus propiedades antibacterianas, fungicidas, etc., En el caso de Au, debido a su naturaleza poco reactiva con una alta biocompatibilidad, se utiliza en como en el tratamiento de la eliminación de tejidos cancerígenos. [27]

Un factor importante en cualquier aplicación es la geometría de dichas estructuras. Esto proporciona al sistema importantes propiedades, tales como pueden ser una gran área superficial efectiva (esferas), puntos donde la radiación térmica se puede concentrar (estrellas o puntas) o bien, sistemas que puedan contener sustancias químicas en su interior (tubos o cajas atómicas). [28]

## 1.6 Estudios Previos de Superátomos

A finales del siglo pasado el estudio a nivel teórico de agregados que presentaban características de alta estabilidad era muy amplio, sin embargo se tenía el desafío de lograr sintetizar estos cúmulos para la obtención de estructuras estables a temperatura ambiente.

En los últimos 15 años se ha logrado sintetizar una gran cantidad de cúmulos metálicos en un amplio rango de tamaños (~2 nm), principalmente en metales nobles como lo son la plata y el oro [17]. Actualmente, se han desarrollado y simplificado protocolos de síntesis y con ello se han obtenido productos de mayor calidad y estabilidad estructural, así como en cantidades mayores. [23]

Dentro de esta nueva generación de superátomos, encontramos que en los reactivos utilizados, se encuentra principalmente un metal noble (Au, Ag, Pt, etc) en fase coloidal y la introducción de moléculas orgánicas de carácter electrofílicas como estabilizadores. Estas moléculas son capaces de arrancar electrones del sistema. y así llevar al cúmulo metálico a tener una capa electrónica cerrada. Es aquí, ante este hecho que se logra la estabilidad del sistema.

Dentro de la literatura encontramos que las moléculas del grupo de los tioles (CHONS) son las preferidas para hacer enlaces de naturaleza covalente entre el oro y la plata. ¿Pero qué es lo que sucede entre esas moléculas y el cúmulo? Los enlaces covalentes entre el oro y el azufre dan lugar a una fuerte interacción modificable, lo cual es de suma importancia en la estabilización de la estructura del cúmulo con el intercambio de electrones entre el Au (o Ag) y el S que contienen las moléculas orgánicas. Dichas moléculas dejan a los átomos de Au con una capa cerrada  $d$  de otra manera, si se emplean moléculas donadoras de electrones (como lo son las aminas) quedaría con su capa  $s$  completa. Estas interacciones, a través del grupo funcional sulfhidrilo tiolado (RSH), son usadas en una gran variedad de estudios de biología molecular, química inorgánica, ciencia de superficies y ciencia de materiales, así como la catálisis con nanopartículas de Au y enlaces de biomoléculas individuales y otras moléculas orgánicas afines al oro.

A pesar de que el Au es poco activo químicamente en bulto, presenta valiosos enlaces químicos en la estructura molecular a escala nanométrica. Esto se debe parcialmente a la existencia de varios posibles estados de oxidación del oro cuando se une a una molécula orgánica (ligandos); los estados de oxidación conocidos van desde  $-I$  hasta  $+V$ . Varios complejos que contienen tioles son

interesantes para aplicaciones biológicas y médicas, para diagnósticos químicos e incluso para la industria de la minería.

Desde el punto de vista químico de la coordinación, el Au es comúnmente encontrado en estados de oxidación  $+I$  (Ligando-Au(I)-ligando, enlaces lineales) y  $+III$ . Los efectos relativistas son importantes para la comprensión de la estructura electrónica en átomos de Au y esos efectos son transmitidos a la interacción en el enlace con otros átomos de Au o con las moléculas orgánicas que funcionan como estabilizadores del sistema. Generalmente, los efectos relativistas inducen la contracción de las capas  $s$  y  $p$  en el átomo de Au [30],[31], lo cual da lugar a una ligera expansión de las capas  $d$  y  $f$  debido al incremento del apantallamiento electrostático del núcleo positivo por los electrones en los orbitales  $s$  y  $p$  (vease el **Anexo B**)

Tres de las más importantes consecuencias de tales efectos son que: (i) El tamaño del átomo neutro de Au (62 pm) está cercano al del átomo de Ag(I) (68 pm). (ii) Los efectos relativistas también contraen la energía de separación entre las capas  $5d$  y  $6s$  del Au ( $5d$  se divide en las subcapas  $5d_{3/2}$ ,  $5d_{5/2}$ ) permitiendo la fácil hibridación de enlaces  $sp$  con los átomos cercanos. (iii) El efecto *Aurofilia* (atracciones débiles en  $5d^{10} - 5d^{10}$ ) se vuelve importante para complejos que contienen varios centros de Au(I) y esas interacciones pueden contribuir a la estructura interna. [32]

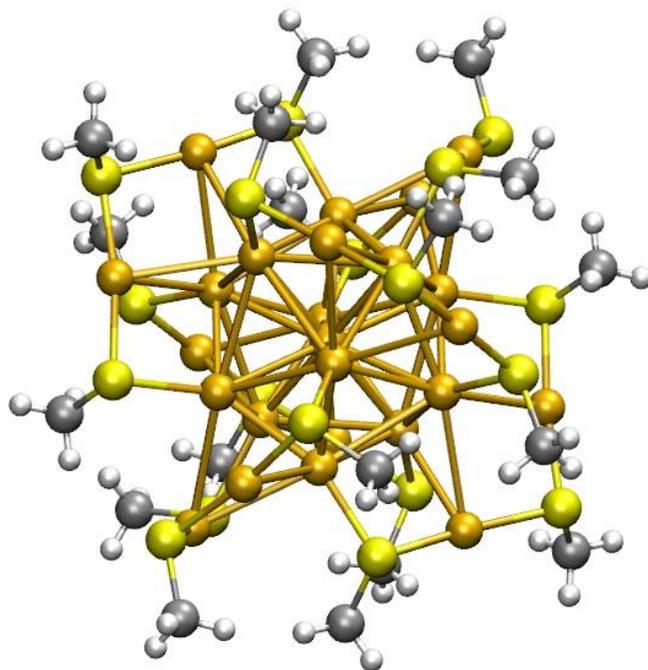
Actualmente podemos encontrar sistemas con carácter de superátomo en cúmulos conformados desde 6 hasta 12 átomos. Debido al tamaño se ha intentado fabricarlos en fase gaseosa con buenos resultados. [33]

Dentro de las posibles configuraciones que podríamos construir a partir de un determinado número de átomos, encontramos que en los sistemas constituidos por 15 y 18 átomos, no se ha logrado el reconocimiento estructural debido a la dificultad que presentan al ser sintetizados y su tamaño tan pequeño. Estos cúmulos son sintetizados en fase acuosa y Au coloidal. Los cúmulos nuclean y crecen pero llega un punto en el que ya no le es posible al cúmulo seguir aceptando moléculas y la estructura se rompe, por lo cual hay una gran dispersión en tamaño (menor a 2 nm) y forma de la estructura, esto nos deja como hipótesis que dichos cúmulos crecen con núcleos tetraedrales y/o con algunas representaciones de los posibles isómeros más probables que se puedan encontrar como resultado de la síntesis. [31]-[33]

En sistemas superiores a 25 átomos, se llegan a presentar simetrías más complejas y definidas (icosaedros, dodecaedros, etc.). Una característica que se observa en estas estructuras es el arreglo tipo cebolla (core-shell) que presenta

el sistema, es decir una configuración que cuenta con un átomo central y que está recubierto por capas de átomos ordenados con simetrías de orden cinco. [38]

Esta configuración de superátomo  $Au_{25}$  (**Fig. 1.5**) tiene 18 moléculas tioladas en la superficie, y para tener capas electrónicas cerradas, queda con carga total de -1. [38],[43]

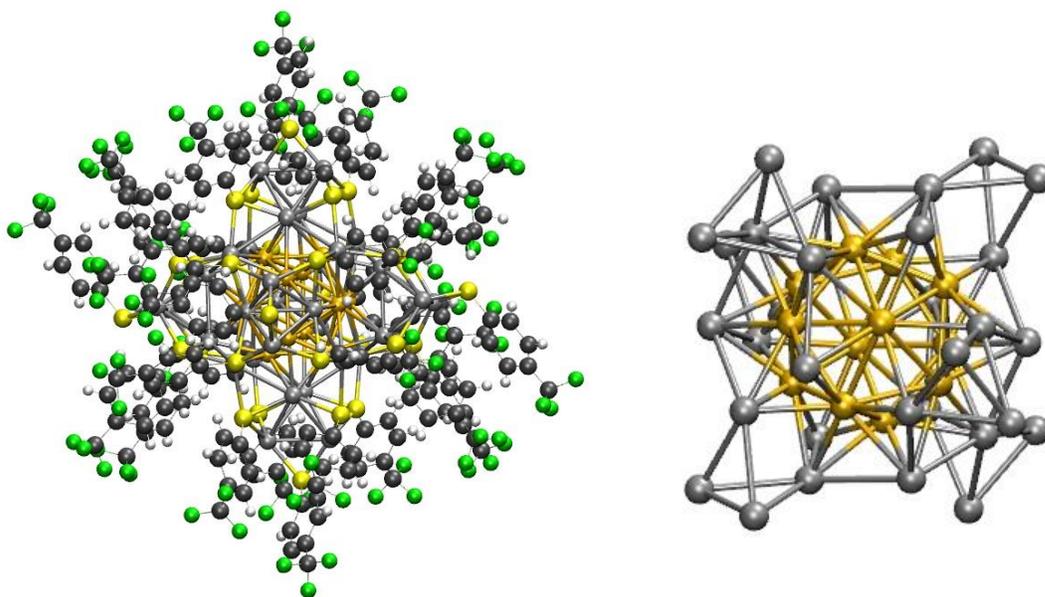


**Figura 1.5** Estructura propuesta para el superátomo de  $Au_{25}$ . Este tipo de estructuras se componen de un icosaedro con un átomo central y un dodecaedro (amarillo). Si bien, es una estructura de simetría compleja, las moléculas ( $SCH_3$ ) tratan de arrancar átomos de oro debido a la fuerte interacción con los átomos de azufre (amarillo claro) resultando en estas complejas geometrías. [39]

En sistemas de mayor número de átomos en los agregados ( $Au_{38}$  [42],  $Ag_{44}$  [25],  $Au_{79}$  [26],  $Au_{102}$  [41]...) se observa que el arreglo estructural se vuelve más complejo. Por ejemplo, se observan casos donde el cúmulo cuenta con un *core* hueco, así como también se impone la simetría de orden cinco, y la complejidad aumenta para estudiar y comprender dichas estructuras, debido al gran número de moléculas que recubren la superficie de estos objetos. [26]

Uno de los superátomos más impresionantes debido a su estructura es  $\text{Ag}_{44}$ , con una estructura tipo cebolla (core-shell), hueca es decir, sin átomo central y con simetría cinco. Si bien obtener un cúmulo de esta naturaleza era muy complicado, ya que estudios teóricos demuestran que para Ag y Au las estructuras huecas no tienden a colapsarse y reestructurarse a su estado fundamental, fcc. Gracias a la protección de moléculas electrofilicas como *p*-mercaptabenzóico (*p*-MBA), la estructura de Ag (al igual que Au) conservan preservan su compleja estructura de alta simetría.

Dichas moléculas de *p*-MBA no solo le dan una naturaleza al sistema de alta estabilida, además un estado de *valencia* de  $-4e$ , (con un diámetro de  $\sim 1.2$  nm). Esto ha sido exitosamente sintetizado y cristalizado, con una estabilidad estructural de hasta 6 meses a temperatura ambiente. [25],[40]



**Figura 1.6.**  $\text{Ag}_{44}$  Conforman un agregado con un core de 12 átomos (icosaedro), revestido de una capa de 20 átomos (dodecaedro) y (una tercera capa) en las caras pentagonales del dodecaedro se observa un átomo central que forma un tetraedro con sus primeros vecinos[23]. En el caso de la presente figura, el sistema binario  $\text{Au}_{12}\text{Ag}_{32}$  tiene como core 12 átomos de Au (amarillo) y los 22 (gris) átomos restantes son de Ag. Derecha  $\text{Au}_{12}\text{Ag}_{32} (\text{SPhF}_3)_{30}$  y a la izquierda se observa el cúmulo metálico aislado. [40]

En la actualidad también encontramos estudios en donde ya se contemplan y se han sintetizado sistemas órgano-metálicos binarios. Teóricamente se tiene el cúmulo de  $\text{Au}_{24}\text{M}$ , un cúmulo de 24 átomos de Au dopado con un átomo central [43] o bien con un átomo en un sitio específico en la estructura [43]. Cabe

mencionar que al poner un átomo de distinta especie sus propiedades físicas y químicas cambian. [44]

A nivel laboratorio el cúmulo  $\text{Au}_{12}\text{Ag}_{32}$  (**Fig. 1.6**) ha sido exitosamente sintetizado y no solo eso sino que al igual que  $\text{Ag}_{44}$  se mantiene estable a temperatura ambiente. Estos dos cúmulos tienen geometrías complejas y además son huecas. Este cúmulo bimetálico, puede formar cristales (*super redes*) con estabilidad estructural de hasta 6 meses. [40]

## 1.7 Motivación

Estudios en cúmulos metálicos mostraron que aquellos sistemas constituidos por un número de átomos  $N$  (donde  $N = 4, 13, 55, 147, \dots$ ) se presentaban alta estabilidad energética, Además de tener arreglos geométricos de alta simetría del tipo octaédrico, icosaédrico, etc., Un experimento teórico demostró que cuando  $N \approx Z$  presentan altos potenciales de ionización los cuales solo son comparados con los elementos donde  $Z$  y estos son comparables fenomenológicamente a los elementos donde  $Z = 2, 10, 18, \dots$  los cuales representan elementos de la tabla periódica, los llamados *gases nobles* (Helio, Neón, Argón, etc.). Una problemática que se presentaba en estos objetos era que a pesar de tener una alta estabilidad energética eran casi imposible de sintetizarlos. Sin embargo en la década de los 90's, nuevos estudios en agregados que se constituían por capas electrónicas cerradas con  $n$  electrones (donde  $n = 2, 4, 6, 8, 18, 34, 54, 92, \dots$ ) presentando características de alta estabilidad energética y estructural. Estos números son conocidos como números mágicos (electrónicos), los cuales son resultados de la solución particular a la ecuación de Schrödinger para un pozo de potencial esférico (ver **Anexo A**). Como resultado, no solo un nuevo concepto de arreglos cumulares surge sino también la búsqueda de nuevos arreglos cristalinos. Por lo cual, en los últimos 10 años, se han logrado obtener a nivel experimental importantes resultados tales como un producto en una cantidad abundante y de alta calidad en tamaños nanométricos estables a temperatura ambiente.

Para comprender mejor las propiedades físicas y químicas de estos agregados (de entre un rango de algunos átomos hasta algunas decenas de átomos), se han utilizado diversas técnicas de caracterización tales como XRD, UV-vis, EDS, SEM, etc. Aunado a estas técnicas experimentales, cabe destacar que una herramienta de suma importancia en el estudio de estos agregados es la Teoría del Funcional de Densidad (**DFT**) [1], donde estos cálculos permiten aportar gran

información sobre el comportamiento de estos sistemas, así como también permite *la búsqueda y predicción de nuevas estructuras*.

Actualmente se sabe que esta clase de agregados alcanza una estabilidad energética y estructural gracias a la introducción en la síntesis de moléculas orgánicas tales como los mercaptanos y en particular los tiofenos, ya que gracias al enlace de naturaleza covalente entre el átomo de **Au** y **S**, se logran obtener estructuras con simetrías complejas y alta estabilidad energética. Gracias al recubrimiento que le otorgan dichas moléculas, una gran variedad de cúmulos (hasta el momento constituidos por metales nobles tales como Au y Ag) que no cumplen estrictamente con tener un número mágico atómico, es decir, un agregado que contenga  $N$  átomos, presentan alta estabilidad electrónica y estructural ya que dichas moléculas son donadoras o aceptadoras de electrones con lo cual se puede variar la población de electrones en el agregados llevando el sistema a niveles energéticos de capas cerrada ( $1S^2$ ,  $1P^6$ ,  $1D^{10}$ ,  $2S^2, 1F^{14}, 2P^2, \dots$ ). Por otro lado, cabe mencionar que se presentan propiedades tales como una aparente carga total en el cúmulo similar a un estado de valencia de un elemento en la tabla periódica, una densidad de carga positiva en el núcleo y capaces de formar *super redes o supra cristales*. Este nuevo hecho ha dado pie al nacimiento de un nuevo concepto conocido como **Superátomo**.

Este trabajo se centra en la comprensión de la parte electrónica de un sistemas cumular cuyo comportamiento es de superátomo. Nuestra motivación a la exploración en esta área es debido al gran impacto que podría representar este tipo de estructuras en sistemas constituidos por metales nobles y la posibilidad de construir super redes. Las posibles aplicaciones tecnológicas pueden ser variadas desde las áreas de biomédicas usando estructuras huecas, optoelectrónica [16] o bien por sus propiedades quirales. [45]

## Bibliografía

- [1] A. S. Barnard. Modelling of Nanoparticles: Approaches to Morphology and Evolution. *Rep.Prog. Phys.* **73**, 1 (2010).10.1088/0034-4885/73/8/086502.
- [2] J. N. Murrelln and K. J. Laidler. Symmetries of Activated Complexs. *Trans.Faraday. Soc.* **64**, 371 (1968). 10.1039/TF9686400371.
- [3] F. H. Stillinger and T A. Weber.Packing Structures and transition in Liquids and Solid. *Science.***225**, 983(1984). 10.1126/science.225.4666.983.
- [4] J. P. K. Doye and D.J. Wales. Saddle Points and Dynamics of Lennard-Jonnes of Sodium Chloride Clusters, solid and Supercooled liquids. *J. Phys. Chem.* **109**, 8143 (2002).
- [5] D. J. Wales and J. P. K. Doye. Stationary Points and dynamics in High-Dimensional Systems. *J. Chem. Phys.* **119**, 12409 (2003). 10.1063/1.1625644.
- [6] D. J. Wales. Energy Landscape. *Cambridge University Press.* (2003).
- [7] G Ercolani, A model for serf-assembly in Solution (2003) *J. Phys. Chem. B* **107**, 5052 (2003). 10.1021/jp027833r.
- [8] M G. Evans and M. Polany. Some Applications of the Transition state method to the calculation of reaction Velocities, especially in solution. *Trans. Faraday Soc.* **31**, 875 (1935).
- [9] H. Eyring. The Activited complex and the Absoluted rate of Chemical Reactions. *Chem. Rev.* **17**, 65 (1935).
- [10] H. Pelzer and E. Wigner. Über die Geschwindigkeitskonstante von Austauschreaktionen. *Z. Phys. Chem.***40**, 445 (1932).
- [11] D. J. Wales. Coexistence in Small Inert Gas Cluste. *Mol. Phy.* **78**,152 (1993).
- [12] David J. Wales. The Energy Landscape as a Unifying Theme in Molecular Science. *Phil. Trans. R. Soc.. A*, 363 (2005). 10.1098/rsta.2004.1497.
- [13] Hannu Häkkinen. Atomic and Electronic Structure of Gold Cluster: Understanding Flakes, cages and Superatoms from Simple Concepts. *Chem. Soc. Rev..* **37**, 1847 (2008), 10.1039/b71768b.
- [14] J.L. Rodríguez-Lopéz, F.Aguilera-Granja, K. Michaelian, and A. Vega. Structure and Magnetism of Cobalt Clusters. *Phys. Rev. B.* **67**,174413 (2003). 10.1103/PhysRevB.67.174413
- [15] Jean-Marie Dubois. Useful Quasicrystals. *World Scientific Publishing So. Pte. Ltd.* (2005) ISBN 981-02-3254-3.
- [16] B. Bousquet M. Cherif. K. Huang, and F. Rabilloud, Absortion Spectra of Aryl Thiol-Coated Silver Nanocluster: A time Dependent Density-Functional Study. *J. Phys. Chem. C A* (2015), 10/1021/jp512209p.

- [17] Y.Yu *et al.* Precursor engineer and Controlled Conversion for the Synthesis of mono disperse thiolated-Protected Metal Nanocluster. *Nanoscale*. **5**, 4606 (2013), 10.1039/c3nr00464c.
- [18] S. N. Khanna *et al.* Hund's rules in superatoms with transition metal impurities. *PNAS*, **108**,10062 (2011). 10.1073/pnas.11001291108.
- [19] <http://www.people.vcu.edu/~khanna/Resource/Superatom.html>
- [20] Leuchtner R.E, Harms AC, Castleman AW, Jr. Thermal metal cluster anion reeactions- behavior of aluminum cluster with oxygen. *J. chem. Phys.* **91**, 2753 (1989). 10.1063/1.456988.
- [21] S.N. Khanna, and P. Jena. Atomic Clusters: Building for a Class of Solid, *Phys. Rev. B.* **51**, 705 (1995). 10.1103/PhysRevB.51.13705.
- [22] Denis E. Bergenton *et al.* Formation of  $Al_{13}I^-$  : Evidence for the Superhalogen of  $Al_{13}$ . *Science*. **304**, 84 (2004). 10.1126/science.1093902.
- [23] Geguzin II. Spin polarization of high-symmetry cluster of Simple metals in the ground state. *JETP Lett.* **33**, 568 (1981). 0021-3640/81/11568-03.
- [24] Khanna SN, Rao BK, Jena P, Martins JL. Jahn-Teller Distortion, Hund's coupling and Metastability in Alkali Tetramers. *Physics and Chemistry of Small Clusters*, Edit. Plenum Press, New York, 435 (1987).
- [25] D. Anil *et al.* Ultrastable silver Nanoparticles. *Nature*. **501**, 399 (2013). 10.1038/nature12523.
- [26] M. Walter *et al.* A unified view of Ligand-Protected Gold Clusters as Superatom Complexes. *PNAS*. **105**, 9157 (2008). 10.1073/pnas.0801001105.
- [27] M. Kanapathipillai, A. Brock, and D. E. Ingber. Nanoparticle targeting of anti-Cancer Drugs that Alter Intracellular Sigaling or Influence the Tumor Microenvironment. *Adv. Drug. Del. Rew..* **79-80**, 107 (2014). 10.1016/j.addr.2014.05005
- [28] S. Jain, D. G. Hirst, and J.M. O'sullivan. Gold Nanoparticles as Novel Agents of Cancer Therapy. *The British Institute of Radiology*. **85**, 101 (2011). 10.1259/brj/59448833.
- [29] B. Varnholt *et al.* Structure Information on the Au-S Interface of Thiolate-Procteced Gold Cluster: A Raman Spectroscopy Study. *Phys. Chem.* **118**, 9604 (2014). 10.1021/jp502453q
- [30] Pekka Pyykkö, Relativistic effects in Chemistry: More Common than you Thought. *Annu. Rev. Phys. Chem..* **63**, 45 (2012). 10.1146/annurev-physchem-032511-143755.
- [31] M. Barysz, Y. Ishikawa. Relativistic Methods for Chemists. **XIV**, 613p (2010). ISBN: 978-1-4020-9974-8.
- [32] H. Häkkiend. The Gold-Sulfur Interface at the Nanoscale . *Nature Chemistry*. **318**, 443 (2012). 10.1038/NCHEM.1352.

- [33] D. Jiang, R. L. Whetten, W. Luo and S. Dai. The Smallest Thiolated Gold Superatom Complexs. *J. Phys. Chem.* **113**, 7291(2009). 10.1021/jp9035931.
- [34] Q. Yao *et al.* Two-Phase Synthesis of Small Thiolate-Protected Au<sub>15</sub> and Au<sub>18</sub> Nanoclusters. *Nano Micro Small.* **9**, 2696 (2013). 10.1002/sml.20123112.
- [35] B. Bousquet, M. Cherif, K. Huang, and F. Rabilloud. Absorption Spectra of Aryl Thiol-Coated Silver Nanocluster: A Time-Dependent Density-Functional study. *J. Phys. Chem. . C*, A (2015). 10.1021/jp512209p
- [36] A. Tlahuice-Flores, M. Jose-Yacaman, and R. L. Whetten. On the Structure of the Thiolated Au<sub>15</sub> Cluster. *Phys. Chem. Phys*, 1977 (2013). 10.1039/c3cp53837k.
- [37] A. Tlahuice-Flores, and I.L. Garzón. On the Structure of the Au<sub>18</sub>(SR)<sub>14</sub> Cluster. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 3737 (2012). 10.1039/C2CP24016E.
- [38] J. F. Parker. A. Fields-Zinna, and R. W. Murray. The story of a Monodisperse gold Nanoparticle Au<sub>25</sub>L<sub>18</sub>. *Am. Chem. Soc.* **43**, 1289 (2010). 10.1021/ar100048c.
- [39] J. Akola, M. Walter, R.L. Whetten, H. Häkkinen, and H. Grödeck. On the Structure of Thiolated-Protected Au<sub>25</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3756 (2008), 10.1021/ja800594p.
- [40] H. Yang. All- Thiol-Stabilized Ag<sub>44</sub> and Au<sub>12</sub>Ag<sub>32</sub> Nanoparticles with Single-Crystal Structures. *Nature Comm.* **1**, (2013), 10.1038/ncmms3422.
- [41] Pablo D. JAdzinsky, *et al.* Structure of a t Thiol Monolayer-Procted Gold Nanoparticle at 1.1Å Resolution. *Science.* **318**, 430 (2007), 10.1126/science.1148624.
- [42] H. quian, W. T. Eckenhoff, Y. Zhu, T. Pintauer and R. Jin. Total Structure. Determination of Thiolate-Protected Au<sub>38</sub> Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 8280 (2010). 10.1021/ja103592z.
- [43] D. Jiang, and S. Dai. From Superatomic Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub> to Superatomic M@Au<sub>24</sub>(SR)<sub>18</sub> Core#Shell Clusters. *Inorg. Chem.* **48**, 2720 (2009). 10.1021./ic8024588.
- [44] Chuanhao Yao *et al.* Adding Two Active Silver Atoms on Au<sub>25</sub> Nanoparticles. *NanoLett.* (2015). 10.1021/nl504477t.
- [45] Olga Lopez-Acevedo *et al.* Chirality and Electronic Structure of the Thiolate-Protected Au<sub>38</sub> Nanocluster. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 8219 (2010) 10.1021/ja10234.

## Capítulo 2

### Hipótesis y Objetivo General

**Hipótesis:** Modificando la naturaleza de la molécula que estabiliza al complejo organo-metálico (tiofenos) en un cúmulo de Au<sub>15</sub>, es posible obtener un sistema de alta estabilidad estructural (geométrica y electrónica), generando así un superátomo.

**Objetivos:** Este trabajo tiene como objetivo principal realizar un análisis de la estabilidad en la estructura electrónica del cúmulo metálico Au<sub>15</sub> agregando moléculas orgánicas de naturaleza electrófilas para acercar la estructura electrónica a una estructura de capa cerrada, cayendo éste en un número mágico. Dicho análisis se efectúa realizando cálculos basados en DFT y usando infraestructura de supercómputo.

También se verificará si la estructura atómica final tiene similitud o tendencia con estructuras reportadas. Así como el análisis de transferencia de carga entre la molécula y el cúmulo Au<sub>15</sub>.

## Capítulo 3

### Metodología

Existen diversas herramientas computacionales con las cuales se pueden obtener propiedades químicas o físicas en materiales nanoestructurados. Para estas escalas, la descripción de las propiedades estructurales, atómicas o electrónicas resulta muy conveniente utilizar supercomputadoras de alto desempeño y herramientas de *simulación dinámica* (MDs) y particularmente para los objetivos de este trabajo, el uso de la *Teoría del Funcional de la Densidad* (DFT), ya que a nivel nanométrico las propiedades físicas y químicas se ven regidas por la mecánica cuántica.

En esta sección se hace una descripción breve y concisa de los métodos de DFT y la teoría relacionada con la física del estado sólido, la cual es imprescindible para la descripción fenomenológica del problema a tratar, dada la naturaleza teórica del presente estudio.

#### 3.1 Teoría del Funcional de Densidad (DFT)

La física de materia condensada y la ciencia de los materiales, tienen que ver fundamentalmente con la comprensión y exploración de las propiedades del sistema dadas las interacciones entre los electrones y los núcleos atómicos. Esto ha sido el *leit-motiv* desde el desarrollo de la mecánica cuántica. Con esto viene el reconocimiento de que al menos en principio, todas las propiedades de la materia pueden abordarse con herramientas computacionales para comprender el problema desde el punto de vista de mecánica cuántica. Desafortunadamente los electrones y los núcleos que componen la materia representan un problema de muchos cuerpos y esto hace que una solución directa de la ecuación de Schrödinger sea extremadamente complicada. Más bien, como indica Dirac (1929), *el progreso depende del desarrollo de técnicas lo suficientemente exactas y manejables*.

Los cálculos de primeros principios de la mecánica cuántica basados en el DFT han surgido como uno de los más importantes componentes de la caja de herramientas de los teóricos. Hoy en día este método ha tenido un impacto significativo en muchas áreas de la ciencia de los materiales. Vale la pena

señalar que la DFT de Hohenberg and Kohn (1964) en su versión LDA, la desarrolló y aplicó previamente Slater (1951) y sus colaboradores. [1]

### 3.2 La Ecuación de Schrödinger

El objetivo final de la mayoría de los enfoques en la formulación de la química cuántica, es la solución aproximada de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo es decir, *la ecuación de Schrödinger no relativista*

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M), \quad 3.1$$

donde  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano para un sistema molecular que consiste de M núcleos y N electrones en la ausencia de campos eléctricos o magnéticos.  $\hat{H}$  es un operador diferencial que representa la energía total:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad 3.2$$

donde, los índices  $A$  y  $B$  corren sobre M núcleos mientras que  $i$  y  $j$  denotan los  $N$  electrones en el sistema. Los primeros dos términos describen la energía cinética de los electrones y del núcleo respectivamente, donde el operador laplaciano  $\nabla_q^2$  está definido como una suma del operador diferencial (en coordenadas cartesianas):

$$\nabla_q^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_q^2}, \quad 3.3$$

y  $M_A$  es la masa del núcleo  $A$  en múltiplos de la masa de un electrón (unidades atómicas). Los otros tres términos restantes definen la parte del potencial del hamiltoniano y representa la interacción electroestática atractiva entre el núcleo y los electrones y el potencial de repulsión debido a la interacción electrón-electrón y núcleo-núcleo; respectivamente. De igual manera  $r_{pq}$  (y similarmente  $R_{pq}$ ) es la distancia entre las partículas  $p$  y  $q$  i.e  $r_{pq} = |\vec{r}_p - \vec{r}_q|$ .  $\Psi_i(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_1, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$  sinónimo de la función de onda del  $i$ -ésimo estado del sistema, el cual depende de  $3N$  coordenadas espaciales  $\{\vec{r}_i\}$  y las  $N$  coordenadas del espín  $\{s_i\}$  de los electrones, los cuales son denominados colectivamente  $\{x_i\}$  y las  $3M$  coordenadas espaciales de los núcleos  $\{R_i\}$ . La función de onda  $\Psi_i$ , contiene toda la información que puede ser conocida acerca

del sistema cuántico. Finalmente,  $E_i$  es el valor numérico de la energía del estado que describe  $\Psi_i$ .

La ecuación de Schrödinger puede simplificarse si aprovechamos la diferencia significativa de las masas entre los núcleos y los electrones. El peso del núcleo es aproximadamente 1800 veces más grande que el de los electrones y aún más para un típico núcleo de carbono donde el razón de las masas núcleo/electrón excede 20 000 veces. Así, el núcleo se “mueve” más lento que los electrones y como consecuencia podemos—al menos en una buena aproximación—tomar un punto de vista extremo y considerar los electrones como moviéndose en un campo de núcleos fijos. Esta es la famosa aproximación de **Born-Oppenheimer** o núcleo sujetado (*clamped-nuclei*). Por supuesto, si el núcleo está fijo en el espacio y no se mueve, su energía cinética es cero y la energía potencial junto con la repulsión núcleo a núcleo es meramente una constante. Así, el hamiltoniano completo estará dado por la reducción de la **Ec. 3.4** llamada hamiltoniano electrónico.

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \nabla^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^M \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}, \quad (3.4)$$

La solución de la ecuación de Schrödinger con  $\hat{H}_{elec}$  es la función de onda electrónica  $\Psi_{elec}$  y la energía electrónica  $E_{elec}$ .  $\Psi_{elec}$  depende de las coordenadas electrónicas, mientras que las coordenadas nucleares se presentan paramétricamente y no aparecen explícitamente en  $\Psi_{elec}$ . La energía total  $E_{tot}$  es entonces la suma de  $E_{elec}$  y el término de repulsión nuclear constante,

$$E_{nuc} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}},$$

$$\hat{H}_{elec} \Psi_{elec} = E_{elec} \Psi_{elec} \quad 3.5$$

y

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{nuc}. \quad 3.6$$

El potencial externo atractivo en los electrones junto con el núcleo—el valor de expectación del segundo operador  $\hat{V}_{Ne}$  en la ecuación—es también a veces denominado el potencial externo,  $V_{ext}$  en la teoría DFT, incluso el potencial externo no está necesariamente limitado por el campo nuclear, puede incluir campos magnéticos o eléctricos externos.

La función de onda  $\Psi$  por si sola no es una observable. Una interpretación física puede ser asociada con el cuadrado de la función de onda en la cual

$$|\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N, \quad 3.7$$

representa la probabilidad que los electrones 1, 2, ..., N sean encontrados simultáneamente en el volumen  $d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N$ . Ya que los electrones son indistinguibles, esta probabilidad no puede cambiar si las coordenadas de cualquier par de electrones ( $i$  y  $j$ ) son cambiadas,

$$|\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \vec{x}_N)|^2 = |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_i, \vec{x}_N)|^2. \quad 3.8$$

Así, las dos funciones de onda pueden diferir por un número complejo unimodular  $e^{i\phi}$ . Se puede demostrar que las únicas posibilidades existentes en la naturaleza son las funciones de ondas son idénticas (funciones de onda simétricas, aplicado esto a partículas llamadas bosones las cuales tienen un espín entero, incluido el cero) o que el intercambio conduce a un intercambio de signo (funciones de onda anti-simétricas, aplicable a *fermiones*, el cual tiene un espín semi-entero). Los electrones son fermiones con espín  $\frac{1}{2}$ ,  $\Psi$  por lo tanto debe de ser antisimétrica con respecto al intercambio de las coordenadas espaciales y de espín de cualquiera de los dos electrones:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \vec{x}_N) = -\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_i, \vec{x}_N). \quad 3.9$$

Por lo cual se encuentra como principal consecuencia de este principio de antisimetría, que representa la generalización mecánico-cuántico del principio de *exclusión de Pauli*, el cual cita que dos electrones no pueden ocupar el mismo estado. Una consecuencia lógica de la probable interpretación de las funciones de onda es que la integral de la **Ecs. 3.1-3.7** cubra un rango de todas las variables iguales a 1. Es decir, la probabilidad de encontrar los  $N$  electrones en cualquier parte del espacio es exactamente igual a uno,

$$\int \dots \int |\Psi(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_N)|^2 d\vec{X}_1, d\vec{X}_2, \dots, d\vec{X}_N = 1, \quad 3.10$$

es una función de onda que satisface (todas) las ecuaciones anteriores, y además está normalizada. [2]

### 3.3 Las Ecuaciones de Khon-Sham

La teoría del funcional de la densidad fue formulada por Hohenberg y Kohn en 1964 [3],[4]. Establece que los estados de energía del sistema estarán descritos por una única funcional de densidad.

Entonces, la energía electrónica es una única función de la densidad electrónica  $\rho(r)$ . La energía  $E_e[\rho]$  de un sistema de iones y electrones interaccionando puede expresarse como una única funcional de  $F[\rho]$ :

$$E_e[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r)V_{ext}(r)dr + E_{ion}[\{R_I\}], \quad 4.11$$

Donde  $V_{ext}(r)$  es un potencial externo de un gas de electrones (el potencial electrostático del núcleo),  $E_{ion}(\{R_I\})$  es la energía de interacción ion-ion en una posición fija  $R_I$  y  $F[\rho]$  es una funcional universal de  $\rho$  independiente de  $V_{ext}(r)$ . Así  $F[\rho]$  es la misma funcional para los electrones dentro de átomos, moléculas, polímeros o sólidos. Desafortunadamente la forma exacta de  $F[\rho]$  es desconocida. Sin embargo, una razonable aproximación para esto está disponible en la llamada aproximación de la densidad local (LDA), la aproximación del gradiente generalizado (GGA) y además métodos híbridos implementados recientemente. [3]

En la teoría DFT de Kohn-Sham [3],[4], el problema de  $n$ -cuerpos de un gas de electrones interaccionando en presencia de un potencial externo es mapeado dentro de un sistema auxiliar de partículas no interactivas, es decir, podemos tratarlas como partículas independientes, y por lo tanto, convertimos el problema de  $n$ -cuerpos en un problema de  $n$  veces un cuerpo, lo cual ya es soluble. Esto permite proponer una funcional para expandir la densidad electrónica en términos de las funciones de onda u orbitales del átomo en cuestión.

Si, la densidad electrónica está descrita en términos de  $N$  orbitales de una sola partícula doblemente ocupados  $\{\psi_i(r)\}: i = 1, \dots, N\}$ , se tiene

$$\rho(r) = 2 \sum |\psi(r)|^2,$$

entonces

$$E_e[\{\psi_i(r)\}, \{R\}] = 2 \sum \int \psi_i^*(r) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_i(r) dr + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad 3.12$$

$$+ \frac{1}{2} \int \rho(r) \rho(r') (r - r')^{-1} dr dr' + E_{ext}[\rho] + \frac{1}{2} \sum Z_i Z_j |R_i - R_j|^{-1}.$$

donde los términos sucesivos del lado derecho de la **Ec.3.12** representan respectivamente la combinación de la energía cinética de los electrones, la energía de atracción núcleo-electrón, la energía de repulsión de Coulomb entre electrón-electrón, la energía de intercambio electrónico y la energía de repulsión de Coulomb entre núcleo-núcleo.

El término más difícil de calcular es la energía de intercambio-correlación  $E_{xc}[\rho]$  (*exchange-correlation*) la cual está aproximada mediante métodos conocidos como LDA y GGA.

Mediante el principio variacional de la energía se obtiene un conjunto de ecuaciones conocidas como las *ecuaciones de Kohn-Sham* (KS), determinando así, los llamados orbitales de KS [3],[5]. Las ecuaciones de KS generalmente son resueltas usando funciones base en un modo análogo a la solución de las ecuaciones de Hartree-Fock (HF). En lugar de despreciar la energía de correlación electrónica  $E_{corr}$  y usando el intercambio exacto de la energía tal como se realiza en métodos conocidos como el método de HF, el método de KS aproxima el intercambio de energía pero también incluye una estimación de la  $E_{corr}$ . [6]

### 3.4 Herramientas de SuperCómputo y el programa VASP para calcular propiedades estructurales

VASP es un paquete complejo para realizar cálculos de primeros principios, mecánico—cuánticos y simulaciones de dinámica molecular (MD) usando pseudopotenciales y un método de proyección de ondas aumentadas (PAW) para expandir los conjuntos de funciones de onda base. La aproximación implementada en VASP es usada en la aproximación de densidad local (a temperatura finita) con la energía libre como una cantidad variacional y una evaluación exacta de los estados bases en un instante de tiempo a cada iteración de MD realizada. También, el programa usa un esquema de diagonalización de matriz efectiva y una mezcla eficiente de densidad de carga del tipo Pulay/Broyden. La interacción entre los iones y electrones está descrita mediante pseudotenciales de Vanderbilt (US-PP) y sus funciones de onda por el método de proyector de ondas aumentadas (PAW). US-PP (y el método de PAW) permiten reducir considerablemente el número de ondas planas por átomo para los metales de transición y los elementos del primer renglón de la tabla periódica.

VASP utiliza ciclos de auto consistencia para calcular los estados electrónicos base. La combinación de este esquema con un método numérico eficiente conduce a una robusta y rápida evaluación de la solución auto consistente de la funcional de Kohn-Sham. [7]

### 3.5 El Modelo de JELLIUM

El modelo Jellium, está definido por un Hamiltoniano que trata los electrones en un entorno de fondo uniformemente de carga positiva. Esto conlleva naturalmente a la descripción de la densidad electrónica en términos de la función partícula-onda que se extiende sobre todo el cúmulo. Este modelo ha probado ser un instrumento teórico ideal para aproximar al objetivo principal: es suficiente para aplicarse a un cúmulo metálico esférico conteniendo un número superior a algunos cientos de átomos.

La falla obvia del modelo Jellium es su completo descuido en la estructura electrónica. Para que el modelo trabaje normalmente debe satisfacerse varias condiciones. Primero, los electrones de valencia deben ser fuertemente deslocalizados, los cuales satisfacen los metales por su carácter de ser buenos conductores. Segundo, el fondo iónico debe responder fácilmente a las perturbaciones, para que pase las energías de una sola partícula para determinar la estructura. Esto debe ser satisfecho cuando los electrones de valencia tienen una onda  $s$  característica con respecto a su core iónico, entonces no está direccionado el enlace.

Ahora bien para el problema de muchos cuerpos desde un punto de vista cuántico, se comienza escribiendo el hamiltoniano exacto para un cúmulo neutral que consiste de  $N$  núcleos y con  $Z$  electrones cada uno:

$$\hat{H} = \sum_{\alpha=1}^N \left\{ \frac{\mathbf{P}_{\alpha}^2}{2M} + \sum_{i=0}^Z \frac{\mathbf{p}_{\alpha i}^2}{2m} + \sum_{\beta=1}^N \left[ \frac{1}{2} \frac{(Ze)^2}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} + \sum_{i=0}^Z \left[ -\frac{Ze}{|\mathbf{r}_{\beta i} - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^Z \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{\alpha i} - \mathbf{r}_{\beta j}|} \right] \right] \right\}, \quad 3.13$$

donde  $\mathbf{M}, \mathbf{P}_{\alpha}, \mathbf{R}_{\alpha}$  son la masa, momento y coordenadas respectivamente de un núcleo,  $m, \mathbf{p}_{\alpha}, \mathbf{r}_{\alpha}$  corresponden a los electrones en el  $\alpha$ -ésimo átomo y su autointeracción debe estar excluidas de la doble suma. Esto constituye un sistema de  $N(Z + 1)$  partículas cargadas e interaccionando vía las fuerzas de Coulomb. A pesar de que el Hamiltoniano (**Ec. 3.13**) es totalmente conocido, es imposible resolverlo dentro de la correspondiente ecuación de Schrödinger.

Afortunadamente, las diferentes escalas de la masa del núcleo y del electrón permiten una separación más clara de su tratamiento, de acuerdo a la aproximación de Born—Oppenheimer. La dinámica del núcleo puede incluso ser olvidada totalmente, como en la aproximación química cuántica o el tratamiento clásico como un lento (pausado) movimiento adiabático.

La simplificación más considerable es alcanzada mediante el tratamiento explícito los electrones de valencia  $\omega$  de cada átomo, cuánticamente e

incluyendo los electrones dentro del núcleo como ion de carga  $+Ze$ . La presunción de “átomo = ion +  $Z$  electrones de valencia” generalmente funciona bastante bien, incluso para materiales en los cuales la valencia no está fuertemente deslocalizada y provee la base para una gran cantidad de cálculos de moléculas y cúmulos. El Hamiltoniano total entonces se ha reducido a  $N$  interacciones iónicas ( $\widehat{H}_I$ ) y  $\omega N$  interacciones de los electrones de valencia ( $\widehat{H}_{el}$ ) en el campo externo  $V_I$  provisto por los iones:

$$\widehat{H} = \widehat{H}_I + \widehat{H}_{el} \text{ con}$$

$$\widehat{H}_I = \sum_{\alpha=1}^N \left\{ \frac{P_{\alpha}^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\beta(\neq\alpha)=1}^N \frac{(Ze)^2}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} \right\}, \quad 3.14$$

$$\widehat{H}_{el} = \sum_{i=1}^{\omega N} \left\{ \frac{P_i^2}{2m} + V_I(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)=1}^{\omega N} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right\}, \quad 3.15$$

donde el potencial iónico

$$V_I(\mathbf{r}_i) = \sum_{\alpha=1}^N V_{ps}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|). \quad 3.16$$

A pesar de que los electrones del core no tienen ya grados explícitos de libertad en la función de onda, ellos aun influyen en la valencia electrónica mediante un apantallamiento y los efectos producto del principio de exclusión de Pauli. El potencial iónico  $V_{ps}$  en la **Ec. 3.16**, es una función suavizada que incluye la influencia de los electrones del core y es llamada “pseudopotencial” en física y “potencial efectivo del core” en química.

En química cuántica las aproximaciones mediante cálculos de primeros principios (*ab initio*) es un tratado para todos los electrones con grados de libertad en la **Ec. 3.13** completamente mecánico cuántico. Esto solo puede ser realizado a costa de “congelar” las posiciones de  $\mathbf{R}_{\alpha}$  de todo el núcleo. Por lo tanto la aproximación Born—Oppenheimer es usada para variar adiabáticamente las posiciones del núcleo, dejando los electrones se ajusten a su movimiento aún bajo la acción campo externo del núcleo, hasta que la energía estática total sea mínima. Este tratamiento es estrictamente a temperatura cero; el movimiento del punto cero del núcleo es incluido.

Ya que el problema de muchos cuerpos es tan complicado para una solución exacta, uno comienza a partir de la aproximación de Hartree-Fock (HF) para la función de onda de un electrón para obtener un campo medio autoconsistente.

Las correlaciones están entonces incluidas perturbativamente en una jerarquía de  $n$ -partículas/ $n$ -agujeros o alternativamente por superposición varios determinantes de Slater. El tratamiento puro ab initio para todos los electrones está limitado para muchos de los cúmulos ( $N \lesssim 10$ ); para sistemas más grandes pueden usarse métodos de funcional de la densidad utilizando pseudopotenciales.

En el caso de particular del modelo de Jellium esférico, la densidad en el fondo iónico  $\rho_I(\mathbf{r}) = \rho_{I0}\Theta(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ ,  $\mathbf{R}_I = \mathbf{r}_s N^{1/3}$ , en el cual el valor de  $\mathbf{R}_I$  es fijado por el número de iones  $N$ . El potencial iónico  $V_I(\mathbf{r})$ , el cual es reemplaza la suma de los potenciales individuales **Ec. 3.16** es entonces fácil de evaluar y está dado por

$$V_I(r) = -\frac{\omega N e^2}{2R_I} \left[ 3 - \left[ \frac{r}{R_I} \right]^2 \right] \text{ para } r \leq R_I \quad V_I(r) = -\frac{\omega N e^2}{r} \text{ para } r \geq R_I. \quad 3.17$$

Y la energía iónica  $E_I$  es simplemente

$$E_I = \frac{3}{5} \frac{(\omega N e)^2}{R_I}. \quad 3.18$$

Si la densidad electrónica se asume también que tiene simetría esférica, el potencial total de Kohn-Sham es esférico y los estados de la partícula  $\varphi_i(r)$  tendrán un buen número cuántico del momento angular  $l_i, m_i$ , y su parte angular está dada por  $Y_{l_i m_i}(\theta, \phi)$  en coordenadas polares  $(r, \theta, \phi)$ .

En el caso particular de modelos esféricos de capa cerrada (spherical-shell closing) las observaciones más destacadas son “los números mágicos” en presencia de masas abundantes, potenciales de ionización y afinidades electrónicas que corresponden al llenado de las principales capas esféricas y son en general correctamente reproducidas por los metales alcalinos, algunos metales nobles y por algunos cúmulos de Al. En general, el ordenamiento y espaciado de los niveles para una partícula cercana la superficie de Fermi y por lo consiguiente la correcta predicción de los números mágicos puede ser bastante sensible a la forma radial del potencial usado. Por supuesto la estructura iónica también juega un papel importante cuando se llega a estos detalles.

Es claro que en cúmulos con hasta  $N \sim 20$  átomos el modelo Jellium no es cuantitativamente competente con métodos de cuántica molecular o cálculos de LDA con dependencia de espín (spin-dependent) con pseudopotenciales. Para cúmulos más grandes con cientos o miles de átomos, no obstante, el modelo Jellium sería el único camino posible poder obtener predicciones teóricas. [8]

### 3.6 Análisis de Transferencia de Carga Electrónica: El Método de Bader.

Richard Bader, de la Universidad de McMaster, desarrolló una forma intuitiva de calcular y diferenciar la carga de cada átomo en un sistema molecular. Su definición de un átomo está basada netamente en la densidad de carga electrónica. Bader usa el concepto de superficie de flujo cero para dividir los átomos. Dentro de un entorno atómico o molecular, una superficie de flujo cero es una superficie en 2D en la cual la densidad de carga es un mínimo perpendicular a la superficie. Típicamente en los sistemas moleculares, la densidad de carga busca un mínimo entre los átomos y éste es un sitio natural para diferenciar los átomos entre ellos.

Siendo un esquema intuitivo para visualizar los átomos en las moléculas, la definición de Bader es usualmente usada para el análisis y distribución de la carga. Por ejemplo, la densidad de carga encerrada en un volumen de Bader es una buena aproximación para obtener la carga electrónica total de un átomo. La distribución de la carga puede ser usada para determinar momentos dipolares provenientes de la interacción atómica o molecular. El análisis de Bader ha sido también usado para definir la dureza de los átomos, la cual puede ser usada para cuantificar el costo de remover la carga de un átomo.

En el siguiente trabajo, para realizar el análisis de la carga se tomó el código desarrollado por el grupo del Prof. Henkelman [10], el cual puede leer directamente los archivos que contienen las densidades de carga calculadas en el programa VASP con formato CHGCAR. El programa da una salida con la carga total asociada a cada átomo y las superficies de flujo cero que definen los volúmenes de Bader.

Uno de los mayores problemas que se presentan con la densidad de carga (CHGCAR) es que el archivo que arroja el programa VASP solo contiene el balance de las densidades de cargas. El análisis de Bader asume que la densidad máxima de la carga está localizada en el centro de los átomos (o pseudo átomos). Los pseudopotenciales remueven la carga desde el centro de los átomos donde está pero es un cálculo costoso e irrelevante para las propiedades importantes de enlace de los átomos. Por ello, es necesario adicionar un módulo (aedens) en VASP, el cual permite a la carga de los núcleos ser escrita a partir de cálculos PAW. [10]

Los químicos han utilizado varias propiedades físicas como la distancia, la energía y la dirección (ángulos de enlace) para predecir cuándo se presenta un

enlace en una molécula. Las distancias entre los núcleos de los átomos enlazados están descritas por la distancias de enlace y frecuentemente este dato es tomado como criterio de que dos átomos están enlazados. La gran mayoría de los enlaces están descritos como de naturaleza intermedia, en la que los electrones se comparten de manera simétrica, por lo que los átomos pueden presentar cargas parciales; se les denomina parcialmente iónicos y parcialmente covalentes o polares. Una estimación cuantitativa puede realizarse en términos de la electronegatividad de los átomos enlazados, aunque la electronegatividad es *per-se* una cantidad incierta. Sin embargo, no hay manera en la que se pueda hacer una descripción cuantitativa.

Entre otras cosas, ha quedado claro que la única fuerza responsable de la formación de las moléculas es la fuerza electrostática, sin importar el tipo de enlace considerado; es decir, no hay fuerzas misteriosas de resonancia o mecano-cuánticas actuando en las moléculas. La mecánica cuántica determina la distribución o densidad electrónica, en tanto que la fuerza electrostática entre la densidad electrónica y los núcleos mantiene unida a la molécula y se opone a la repulsión entre ellos. En una molécula estable, estas dos fuerzas se equilibran. Para un electrón, la densidad electrónica es  $\rho(r) = |\psi|^2$ , mientras que la función de onda  $\psi$  no tiene significado físico, la densidad  $\rho(r)$  es una cantidad que puede ser medida experimentalmente mediante cristalografía de rayos-X y puede ser calculada a partir de la función de onda. Estos cálculos son ahora relativamente fáciles usando métodos modernos de *ab initio*.

Como se sabe, la mecánica cuántica también ha clarificado por qué los electrones se encuentran en pares en las moléculas. La función de onda  $\psi$  para un sistema electrónico debe de ser antisimétrica ante el intercambio de las coordenadas espaciales y de espín para cualquiera de los dos electrones, un requerimiento conocido como el *principio de Pauli*.

### 3.7 Mapa de Potenciales Electrostáticos Moleculares

El potencial electrostático es probablemente una de las funciones más útiles para predecir la reactividad de una molécula, pues permite visualizar las regiones del espacio hacia las que se sentirán atraídas positivamente (regiones de potencial electrostático negativo) o negativamente (regiones de potencial electrostático positivo). Éstos son generados por las moléculas que interaccionan con el sistema para cada punto en el espacio, es la energía de interacción entre la molécula y una carga puntual positiva que se sitúa en ese punto.

Los potenciales electrostáticos pueden ser usados como una conveniente indicación de cómo se transfiere la carga electrónica de un átomo o un grupo funcional dentro de una molécula. [12]

### 3.8 Detalles Técnicos Computacionales

VASP utiliza 4 archivos de entrada, los cuales contienen las instrucciones y posiciones atómicas de la estructura. Dichos archivos son:

**INCAR:** En este archivo encontramos los flags que se le proporcionan al programa para extraer/calcular ciertas propiedades intrínsecas del sistema. También se proporciona información sobre el sistema, esta depende específicamente de la especie atómica, además se especifican los criterios de convergencia ( $\Delta E, \Delta F$ , número de pasos para la convergencia tanto geométrica como electrónica). En este caso se utilizó una energía de corte (ENCUT) de 400 eV, ya que es la máxima para el C, un criterio de convergencia de  $\Delta E = 10^{-6}$ , también una funcional del tipo PBE\_GGA con aproximación de gradiente generalizado debido a la naturaleza relativista del Au, un potencial de core efectivo (ECP) y una funcional de ondas planas incrementadas (PAW). El sistema no es polarizable.

**POSCAR:** este archivo contiene el tamaño de la celda unitaria, especies atómicas que componen el sistema y cuantos átomos hay de cada especie contenidos en la estructura, así como la posición cristalográfica de estos (puede ser en cartesianas o directas). Se especifica si los parámetros son dinámicos, es decir, si el sistema está constreñido en algunos de sus grados de libertad. En otras palabras, el programa puede tener la libertad de mover los parámetros si es requerido para la convergencia del sistema.

**POTCAR:** introducimos los potenciales los cuales contienen información específica de cada especie atómica que contiene el sistema introducido en el archivo POSCAR. Dichos potenciales describen que funcional de intercambio de correlación se está usando para resolver las ecuaciones de Schrödinger (o método de resolución). Para este trabajo se usó un PBE debido a que estamos interesados en conocer las tendencias que presenta un cúmulo aislado que interacciona con moléculas orgánicas, así como una aproximación de gradiente generalizado (GGA) debido a la naturaleza relativista del oro. Además de que este tipo de potencial representa un menor costo computacional que las funcionales híbridas (PBE0, B3LYB, etc).

KPOINTS: Representan las zonas de Brillouin para hacer el sistema periódico. Para el presente trabajo se tomó solo un punto llamado gamma debido a que el sistema no es periódico y se usó una red de  $1 \times 1 \times 1$ . Todos los cálculos fueron realizados utilizando únicamente el punto  $k$ —gamma.

## Bibliografía

- [1] David J. Singh. Planeswaves, Pseudopotentials and the LAPW method.
- [2] A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Wolfram Koch, Max C. Holthausen
- [3] Parr R. G. and Yang W. Density Functional Density Theory of Atoms and Molecules. 1989 edit Oxfor: Scientific Publications.
- [4] Hohenberg P and Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.***136**, B864 (1965).
- [5] Kohn W. and Sham L. J.. Self-consistent Equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **140 A**, 1133 (1965).
- [6] A.S. Bernard. Modelling of Nanoparticles: Approaches to morphology and evolution. *IOP.* **73**, 1 (2019). 10.1088/0034-4885/73/8/086502.
- [7] Ref <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html>
- [8] Matthias Brack. The Physics of simple metal cluster: self-consistent Jellium model and semiclassical approaches. *Rev. Mod. Phys.*, **65-3**, 677 (1993)
- [9] <http://www.vasp.at/>
- [10] <http://theory.cm.utexas.edu/henkelman/code/>
- [11] Richard F. Bader. Atoms in Molecules. *Acc. Chem. Res.* **18**, 9 (1985). 10.1021/ar00109a003.
- [12] [map pot] P.L. A. Popelier, M. Devereux and M. Rafat , The quantum topological electrostatic potential as a probe for functional group transferability. *Acta Cryst.* **A 60** (2004). 427, 10.1107/s0108767304016228.

## Capítulo 4

### Resultados y Discusión

Como se mencionó en el capítulo 1, la interacción de los cúmulos metálicos y moléculas electrófilas puede hacer que la estructura electrónica llegue a presentarse en capas cerradas haciendo así que la estructura sea altamente estable [1]. Esta es la principal razón del porque usar moléculas receptoras de electrones.

Bajo este precepto, en el presente trabajo se realiza un análisis teórico del efecto de las moléculas electrofilias (tiofeno), ya que este tipo de moléculas son las que mayormente se reportan en la literatura para la síntesis de sistemas tipo superátomos, pero también se sabe que se pueden usar en algunos casos moléculas donadoras de electrones (nucleófilias) como agente estabilizante, como son las del grupo de las aminas.

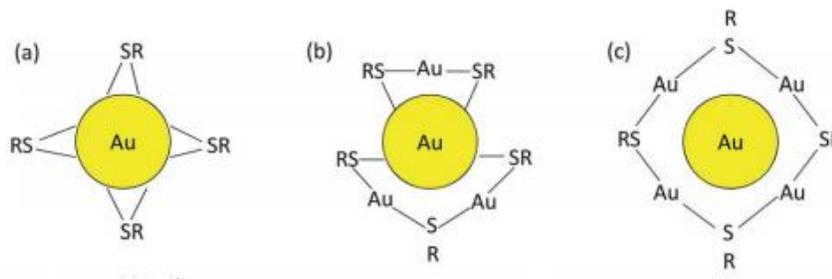
De acuerdo con lo reportado en la literatura, sabemos que estas moléculas interaccionan fuertemente con el Au debido a los enlaces covalente entre el Au y S. Por otra parte, también se reporta que la posibilidad de encontrar diferentes tipos de configuraciones en los enlaces que forma el S en un cúmulo metálico [2],[3]. Principalmente son tres: (a) enlaces Au-S, (b) Au-S-Au, (c) S-Au-S. A lo largo de la literatura, encontramos que hoy en día, los metales más usados para la síntesis de dichos superátomos son Ag y Au. En estos cúmulos se observa que las estructuras presentan el enlace típico y de menor energía del tipo puente S-Au-S. [4],[5]

Si bien, la generación de complejos órgano-metálicos no es trivial, la teoría nos dice que podemos crear una serie de estructuras de dicha naturaleza siempre y cuando se tenga las suficientes moléculas para agregar o quitar electrones del cúmulo metálico. En la realidad esto no pasa así, es mucho más compleja de lo que parece. Para empezar no cualquier conjunto de  $N$  átomos es apto para generar un cúmulo altamente estable, ni se pueden adherir las moléculas solo para llenar las capas electrónicas que predice la teoría. El cúmulo necesita un número máximo de moléculas de acuerdo a los átomos que estén expuestos en las capas exteriores de los cúmulos para que estos puedan enlazarse con los átomos de S e interactuar electrónicamente, por lo cual estará limitado a un número finito de átomos superficiales, lo cual implica que la carga total (*electrones de valencia*) del cúmulo, pese a que se encuentran deslocalizados,

no están disponibles para ser transferidos a la molécula, con lo cual el cúmulo solo tiene capacidad para aceptar la adhesión de un número máximo de moléculas. También, se ha observado que el tamaño del tiol, tiene efectos en la carga total del cúmulo puesto que existe repulsión entre ellas mismas. Por ello nos encontramos con una variedad de tamaños mucho más limitada por la estequiometría de un determinado número de átomos de Au estabilizados por alguna molécula tioladas  $Au_N(SR)_m$ , algunas de ellas ya han sido sintetizadas y caracterizadas, separadas e identificadas por diversas técnicas experimentales (véase **Cap.1**).

De acuerdo con la teoría del superátomo se tiene un amplio rango de estructuras que cumplen con las propiedades de un superátomo, pero solo pocos tamaños se han logrado sintetizar con estructuras estables a temperatura ambiente. En casos particulares se encuentran los cúmulos de Au protegidos con mercaptanos. La principal interacción entre el Au y los mercaptanos es mediante un grupo sulfhídrido, pues el azufre pierde el átomo de hidrogeno para adherirse a la superficie metálica del cúmulo.

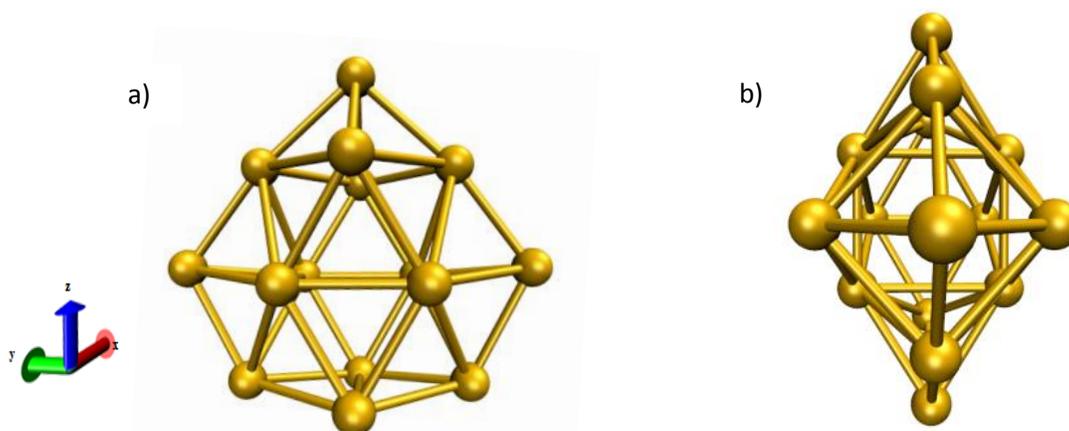
Pero, ¿Por qué es tan reactivo el Au en presencia del S? Esto es debido a que el S es muy reactivo, y formará ciertos *motivos decorativos* al momento de enlazarse con el Au. En la literatura se propone que un *core* (núcleo de átomos) de Au es protegido por tres diferentes tipos de enlaces entre el Azufre y el Au: enlaces aislados (**Fig. 4.1a**), otros conocidos como grapas cortas y largas (**Fig. 4.1b**) y polímeros  $(AuSR)_x$  (**Fig. 4.1c**). Las configuraciones de los enlaces pueden también ser definidos como  $[SR (AuSR)_x]$ .



**Figura 4.1** Posibles tipos de enlaces de  $Au(SR)$ : (a) Enlaces aislados de RS-grupos en la superficie del core, más probable en modo puente donde RS-grupos se enlaza a dos átomos de Au; (b) la construcción core-grapa; (c) la construcción core-polímero donde el core de Au está protegido por un  $(AuSR)_x$  polímero u oligómero [1].

En esta sección se muestran los resultados obtenidos al interaccionar un cúmulo metálico de Au, con un número finito de moléculas orgánicas de tiofenol, usando herramientas computacionales para poder obtener la información requerida y visualizar un panorama del posible comportamiento a nivel electrónico de un sistema que se puede comportar como un *Superátomo*.

Una de las razones que tenemos para escoger una estructura ya conocida, es que se desconoce la estructura de la cual parte el sistema para formar un superátomo, y también es desconocida la trayectoria de reacción química que sigue la paulatina adición de las moléculas orgánicas, propiciando la evolución estructural del complejo organo-metálico. Si bien es sabido que en protocolos de síntesis utilizan Au(III) coloidal para fases acuosas y recientemente se han estado desarrollando protocolos de síntesis para sistemas más pequeños (superátomos menores a 15 átomos) en fase gaseosa para pequeños cúmulos.



**Figura 4.2** Estructura de Au<sub>15</sub> optimizada mediante el programa VASP. Tiene una simetría  $C_{2v}$ . Vista frontal y desde arriba. [5]

Debido a la las múltiples variables y factores que se desconoce, en este trabajo hemos decidido tomar un caso particular de Au<sub>15</sub> conocido en 3D como punto de partida y observar la evolución física del sistema estructural como en su parte electrónica. Se escogió una configuración de Au<sub>15</sub> ya reportada en la literatura que tiene alta estabilidad [5]. Esta estructura presenta un solo eje de rotación en la dirección **z** y dos planos espejos **xz** y **yz** con lo cual tiene átomos equivalentes en la simetría de éste.

Estudiar estas ideas en estos tamaños, no solo representa un bajo costo computacional sino también nos permite entender que sucede en cúmulos de pocos átomos. Si bien una de las desventajas que se tienen en estos tamaños es

que al intentar ser sintetizados, no es posible saber completamente la estructura final, ya que algunos nuclean, crecen y se rompe su estructura, impidiendo el análisis exacto de la estructura cristalográfica de éste. Sin embargo, existen resultados previos en la literatura de posibles estructuras cristalográficas que se pudieran formar (isómeros) y las posibles tendencias que siguen este tipo de estructuras al crecer.

Una fuerte hipótesis es que el *core*, o núcleo metálico de este tamaño (y algunos más pequeños) tenga forma de tetraedro (4 átomos de Au) y alrededor de este los enlaces en S-Au-S [9],[10], sin que el *core* interactúe con las moléculas tioladas.

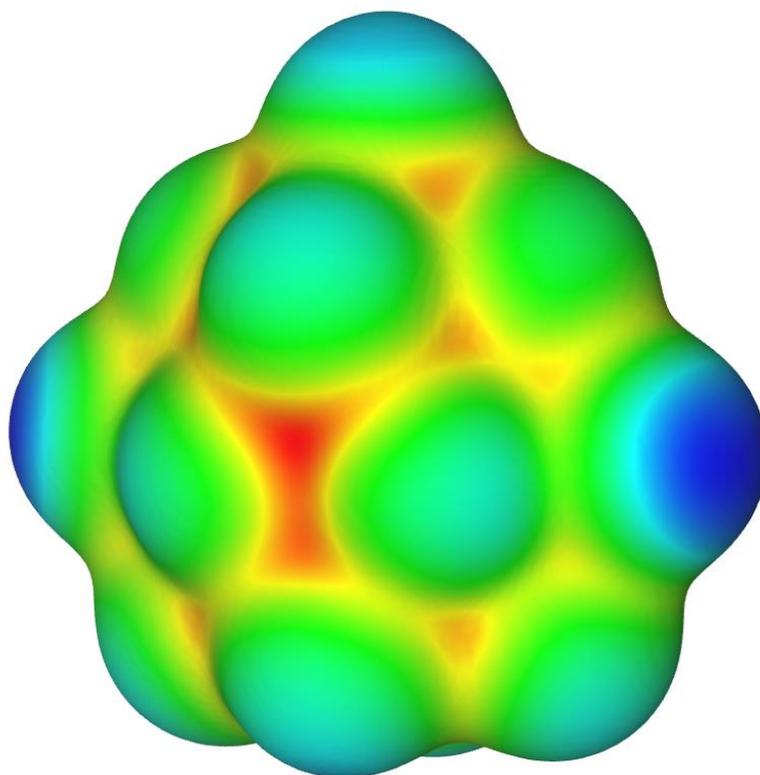
La geometría en los cúmulos juega un papel importante dentro de las propiedades del sistema, tales como son las energías de enlace y de adsorción, distancias interatómicas, etc. Para Au<sub>15</sub> se tiene que es una estructura con átomos que tiene posiciones equivalentes, es decir, tiene una simetría con respecto a un eje de rotación entorno a su eje principal. Se observa que tienen al menos de 2 a 4 sitios equivalentes. El número de coordinación o de primeros vecinos nos dice también que tan dispuestos están a romper un enlace para formar uno nuevo con la molécula adherida. Entre menos enlaces tenga un átomo de Au más posibilidades hay de que se formen dichos enlaces de Au-S. Al igual que las distancia de los enlaces de Au-Au, si estos son más largos también serán más difíciles de romper. Los enlaces de Au-Au están en un rango de entre 2.9 y 3.1 Å. [1],[3]

### 4.1 Análisis de Sitios Reactivos

Una vez que ha sido seleccionado la estructura inicial, nos formulamos la siguiente pregunta ¿Cómo escogemos en qué posición comenzamos a colocar las moléculas que serán adheridas sobre la superficie? Una herramienta que nos ayuda a responder esto, es la construcción de mapas de sitios reactivos. Estos mapas se construyen a partir de los potenciales electrostáticos que presentan los átomos, y es diferente para cada arreglo atómico. Básicamente, estos mapas son representaciones visuales con las cuales se puede discernir los sitios donde hay una acumulación de carga electrónica o bien donde hay una deficiencia de ésta. El cálculo de los potenciales electrostáticos se realizó relajando únicamente la parte electrónica del sistema posterior a una relajación geométrica. Esto se hizo usando el software VASP. [9]

Para cumplir con nuestros objetivos planteados, es muy importante saber cuáles son los sitios de mayor reactividad debido a que las moléculas que se desean adherir son de naturaleza electrofílica, y como vimos en el **Capítulo**, en la introducción de éste, éstas son moléculas que les gusta recibir carga electrónica. Dicho mapa se puede visualizar usando un programa computacional que nos permita ver dicha representación. En este trabajo dichos mapas son representados usando el software VESTA. [6]

La **Fig. 4.3** muestra el mapa de los sitios más reactivos en el cúmulo de  $Au_{15}$ . Las zonas en coloración azul son aquellas que tiene una concentración de electrones, mientras que las zonas rojas muestran la deficiencia de esta, debido a los potenciales electrostáticos.



**Figura 4.3.** Mapa de las zonas más reactivas (Azul) y menos reactivas (rojo) para el cúmulo de  $Au_{15}$  previamente optimizado.

**Tabla 4.1.** Análisis de la estructura geométrica de  $Au_{15}$  de los principales átomos que conforman los sitios reactivos donde se colocan las moléculas. Algunos de los átomos presentan más estrés al tener un número mayor de coordinación y distancias de enlace más largo. Esto ocasiona que la carga electrónica se encuentre con mayor distribución y no se propicie el enlace con la molécula.

Número de átomo	Sitios equivalentes	Distancia promedio de enlace entre átomo (Å)	Número de primeros vecinos	Configuración
Au15	1	2.74-2.79	4	Punta de la pirámide tetraedral.
Au11	2	2.77-2.93	4	Piramide hexaeral lateral.
Au6-Au7	4	2.77-2.93	6	Enlace Au-S-Au en la superficie de la cara del cúmulo.
Au2-Au14	2	2.72-2.81	1	Forman la base del agregado.

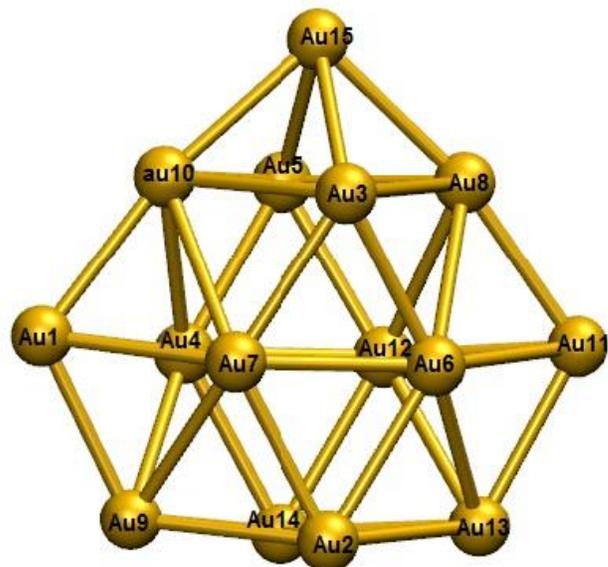
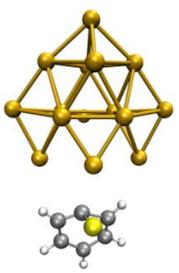
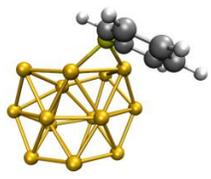
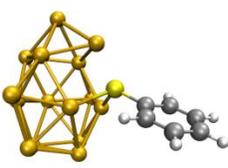
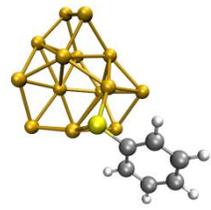
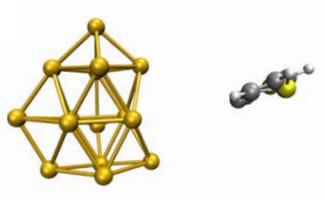


Figura 4.4 Au<sub>15</sub> con átomos numerados.

## 4.2 Adhesión de Moléculas de Tiofeno

**Tabla 4.2.** Relación entre Au<sub>15</sub> y los posibles lugares de adhesión para una molécula de tiofeno y su energía de adsorción.

Configuración	Au <sub>15</sub> (SPh)	E <sub>ads</sub> (eV)
<p><b>a</b></p> 	<i>Bridge Base</i>	No favorece el enlace
<p><b>b</b></p> 	<i>Top punta</i>	-2.1346
<p><b>c</b></p> 	<i>Bridge sobre superfie Horizontal</i>	-1.6058
<p><b>d</b></p> 	<i>Bridge sobre Superficie Vertical</i>	-1.5279
<p><b>e</b></p> 	<i>Top Costado</i>	No favorece el enlace

Como se muestra en la **Tabla 4.2**, se colocaron las moléculas en cinco posibles lugares de acuerdo a lo observado en el mapa de zonas reactivas, sin embargo, no todos los sitios reaccionaron favoreciendo la formación de enlaces entre Au y S. De las 5 posibles configuraciones se tiene que solo 3 forman enlaces entre la estructura y la molécula (**Tabla 4.2 b, c, y d**).

**Configuración b:** Esta configuración presenta menor restructuración de la geometría inicial, aunque abre totalmente la parte superior (antes había una pirámide romboedra, 4 átomos en la base y uno en el vértice) reacomodando los átomos de la parte superior (los 5 átomos se reacomodan en lo que antes era la base) y los demás átomos permanecen en posiciones similares a la configuración inicial.

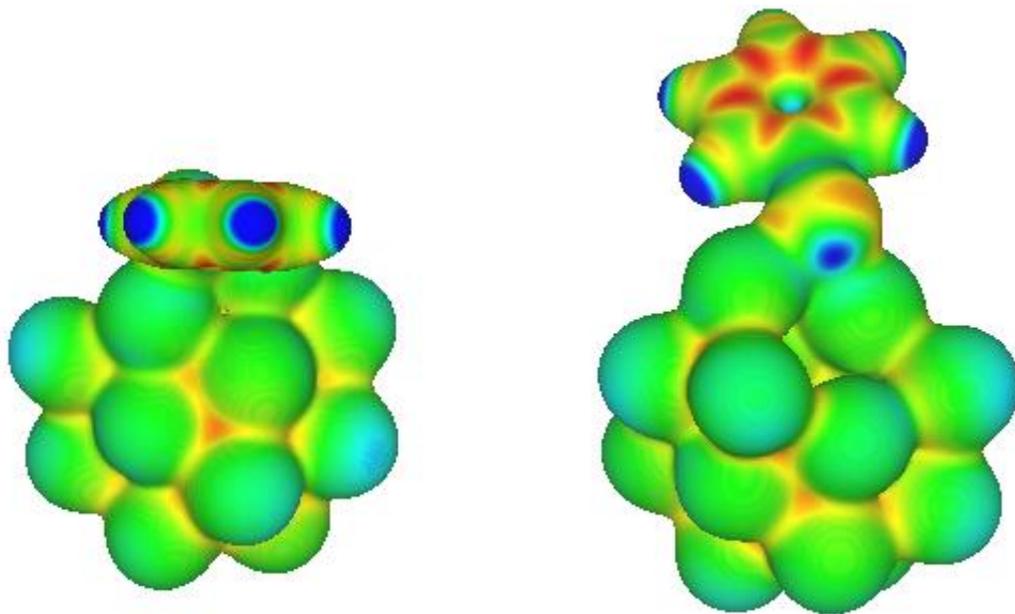
**Configuración c,** se coloca la molécula en la superficie de la estructura con una orientación horizontal respecto a la cara (*Bridge* perpendicular). Debido a que el átomo de S se enlaza a dos átomos de Au, estos dejan sus enlaces metálicos con los átomos de Au que forman la pirámide romboidal y esta se separa un poco de la estructura.

**Configuración d:** Al igual que en configuración **c**, se coloca la molécula en la superficie de la cara de la estructura, sin embargo esta se coloca verticalmente (paralelo) y se observa una reconstrucción estructural mucho más drástica, perdiéndose totalmente la simetría original (a diferencia de la configuración **b**) y la naturaleza del S es arrancar átomos de Au de la superficie [1]-[3] es por ello que para no perder estabilidad la estructura se reconstruye y observa una ligera compresión en la parte central del cúmulo.

Algo que se debe hacer notar es que, a pesar los criterios usados hasta ahora para la identificación de la configuración más estable, se necesita un control más robusto para la identificación de dicho sistema, tal como lo es: el análisis de las frecuencias vibracionales y un mapa de HOMO-LUMO, con lo cual tendríamos un espectro más amplio sobre la estabilidad energética en dichos sistemas. Dichos análisis se dejarán como perspectivas del trabajo.

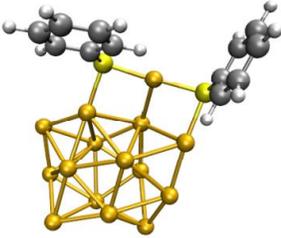
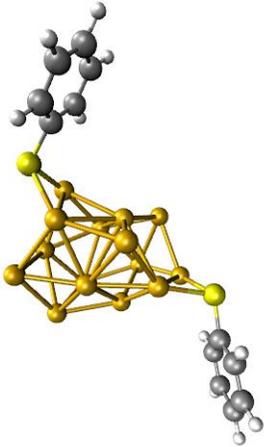
Para colocar la siguiente molécula de tiofeno en el cúmulo, seguimos dos criterios importantes. El primer criterio usado es un mapa de zonas reactivas, como anteriormente se había realizado, aun que debido a que la molécula de tiofeno interaccionará con la siguiente molécula adherida, ya no es fácil la interpretación del mapa (**Fig. 4.4**). Sin embargo podemos apreciar que se presentan algunos átomos muy reactivos, los cuales están próximos con los átomos de Au que hacen el enlace con la primera molécula de tiofeno. Como segundo criterio, se probaron dos posiciones de prueba: (*i*) cuando las moléculas

están lo más separadas una de la otra y (ii) cuando éstas están juntas, compartiendo un átomo de Au (**Tabla 4.3**).



**Figura 4.5.** Mapa de potenciales electrostáticos moleculares para el sistema  $Au_{15}(SPh)$ . Izq. Vista de frente y Der. vista trasera. Se observan en el cúmulo que los nuevos sitios probables reactivos son aquellos que están en las esquinas de éste.

**Tabla 4.3.** Au<sub>15</sub>(PhSH)<sub>2</sub> con sus diferentes configuraciones para la adhesión de dos moléculas de tiofeno y su energía de adsorción. (a) Se observa mayor energía de adsorción cuando los tiofenos están juntos, y (b) una segunda configuración se da cuando las moléculas de tiofeno están lo más alejadas una de la otra.

Figura	Configuración	E <sub>ads</sub> (eV) por TioI
<p>a</p> 	Juntos	-2.4022
<p>b</p> 	Separados	-2.2344

Como resultado se tiene que, cuando las moléculas se colocan muy cerca, el sistema obtiene una configuración de menor energía. Este resultado nos da un criterio suficiente para elegir las siguientes posibles posiciones donde serán colocadas las cuatro moléculas restantes.

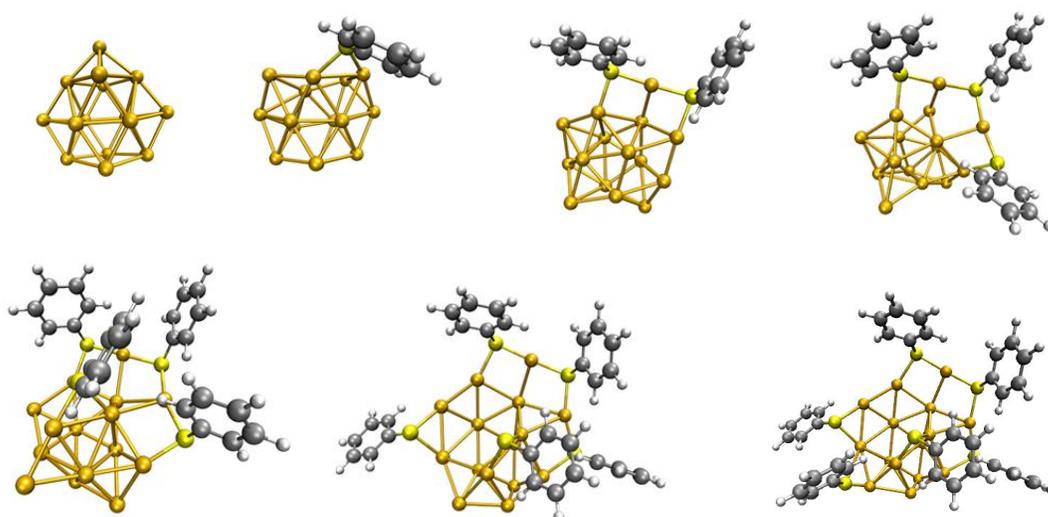


Figura 4.6. Evolución de cúmulo  $Au_{15}(PhSH)_m$  con  $m = 1-6$ .

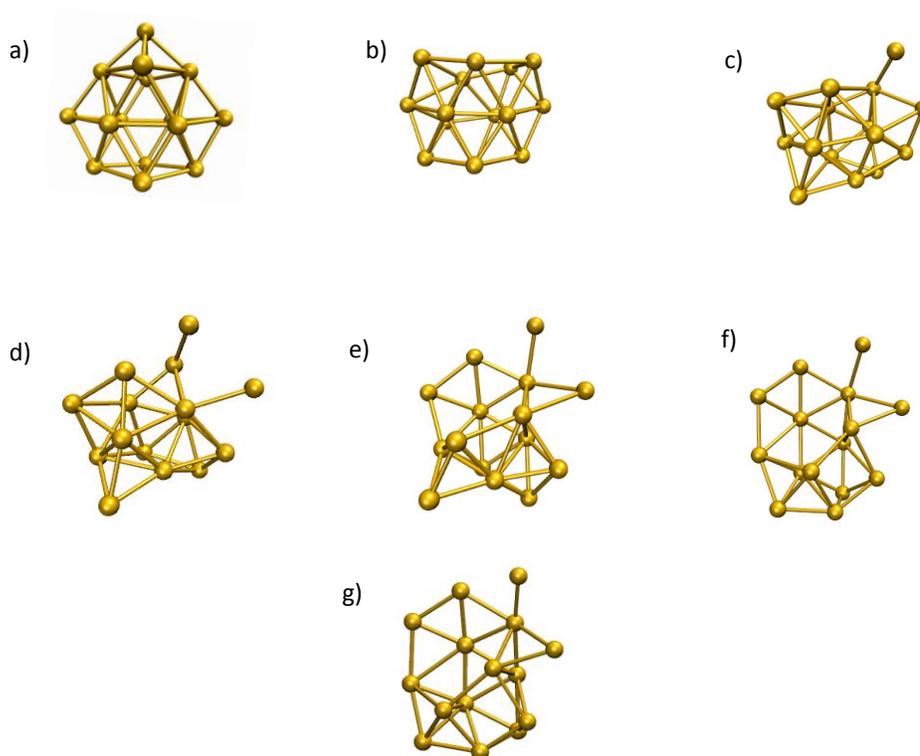


Figura 4.7. Vista de la evolución del cúmulo ( $Au_{15}$ ) aislado después de colocarle a) 0, b) 1, c) 2, d) 3, e) 4, f) 5 y g) 6 moléculas de tiofenos. La estructura se va abriendo conforme se le agregan las moléculas y parece que tiende a una estructura plana (2D).

**Tabla 4.4** Energía de enlace y de adsorción de acuerdo al número de tiofenos adheridos a Au<sub>15</sub>.

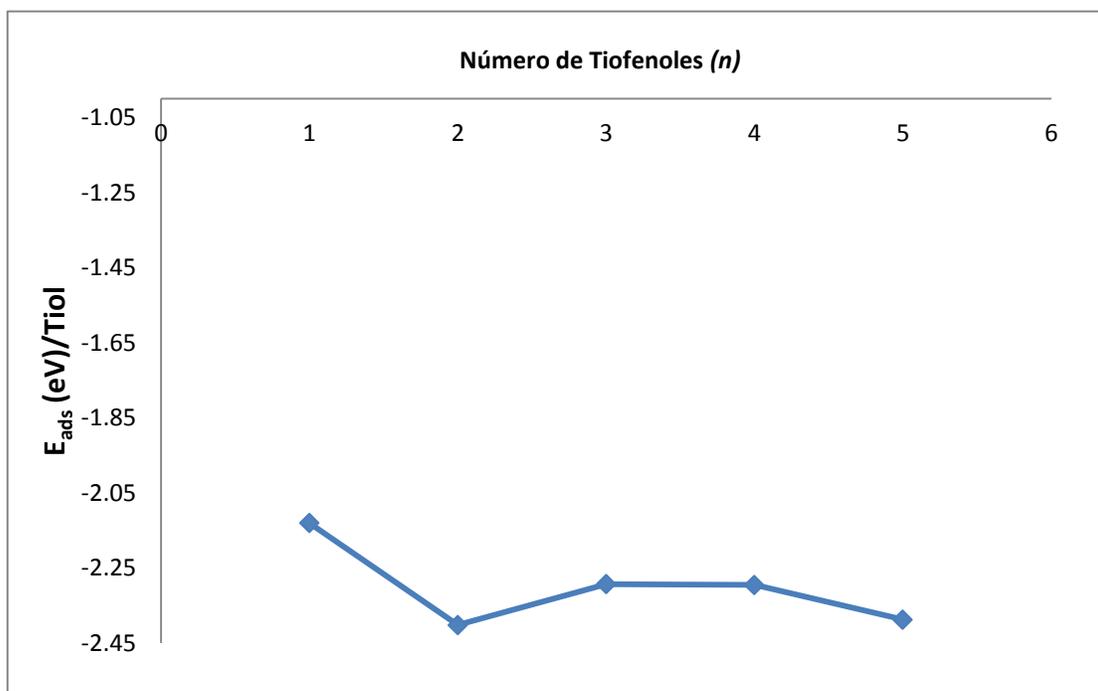
Au <sub>15</sub> (SR) <sub>m</sub> con m =0,...,6.	E <sub>b</sub> (eV)	E <sub>ads</sub> (eV)/tiofeno
0	-38.2352	----
1	-39.2573	-2.1346
2	-40.8225	-2.4022
3	-41.7895	-2.2933
4	-42.6305	-2.2933
5	-44.6305	-2.3876
6	-45.7429	-2.3018

Uno de los factores que nos indica cómo va evolucionando el sistema, es saber en términos de la energía total, si el sistema se está estabilizando aún más. En la **Tabla 4.4** se muestra la energía de enlace ( $E_b$ ) y de adsorción ( $E_{ads}$ ) de acuerdo al número de moléculas adheridas usando las **Ecs. 4.1** y **4.2**, respectivamente. Se puede observar que la energía de enlace baja considerablemente conforme se le agregan moléculas de tiofeno, mientras que la energía de adsorción se mantiene en un rango promedio de -2.3044 eV (**Fig. 4.7**). Las moléculas interactúan entre ellas y se orientan perpendicularmente una de la otra.

$$E_b = NE_{Au} + mE_{tiol} - E_{(Au_{15}(SPh)_m)} - \frac{1}{2}mE_{H_2}, \quad 4.1$$

$$E_{ads} = E_{(Au_{15}(SPh)_m)} - E_{Au_{15}} - NE_{SPh}, \quad 4.2$$

con  $N$  y  $m$  como número de átomos de Au y número de tiofenos respectivamente.



**Figura 4.8.** Energía de adsorción por molécula de tiofeno con tendencia a la estabilidad energética con forme se le adhieren las moléculas.

**Tabla 4.5.** Resultados de las distancias interatómicas (Å), reportados [9] vs. los resultados obtenidos para  $Au_{15}(SPh)_6$ .

Resultados	<sup>a</sup> Au-Au	<sup>b</sup> Au-Au	<sup>c</sup> Au-S	<sup>d</sup> S-C
Reportado	2.75	2.8-3.0	2.34/2.42	1.84
<sup>†</sup> $Au_{15}(SPh)_6$	2.73/2.82	2.76-2.85	2.38/2.45	1.79

<sup>a</sup>Enlaces entre los átomos de Au que rodean el core.

<sup>b</sup>Enlaces de Au-Au que forman un core .

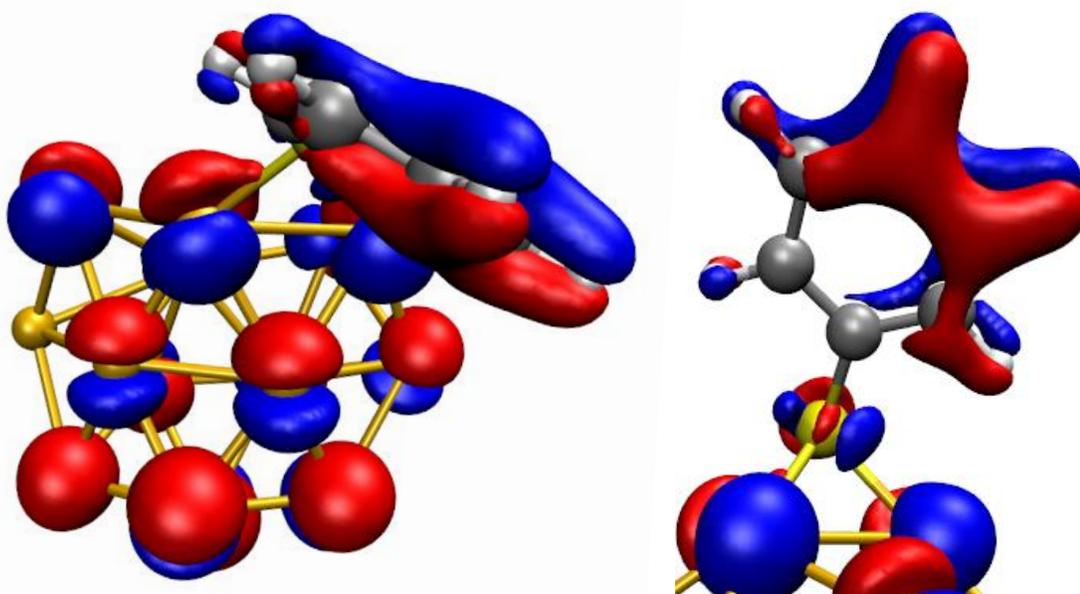
<sup>c</sup>Enlaces de Au y S (molécula).

<sup>d</sup>Enlace entre S-C (molécula).

Nota: <sup>†</sup> Resultados obtenidos en este trabajo.

### 4.3 Diferencia de Densidades de Carga y Análisis de densidad de carga usando el Método de Bader

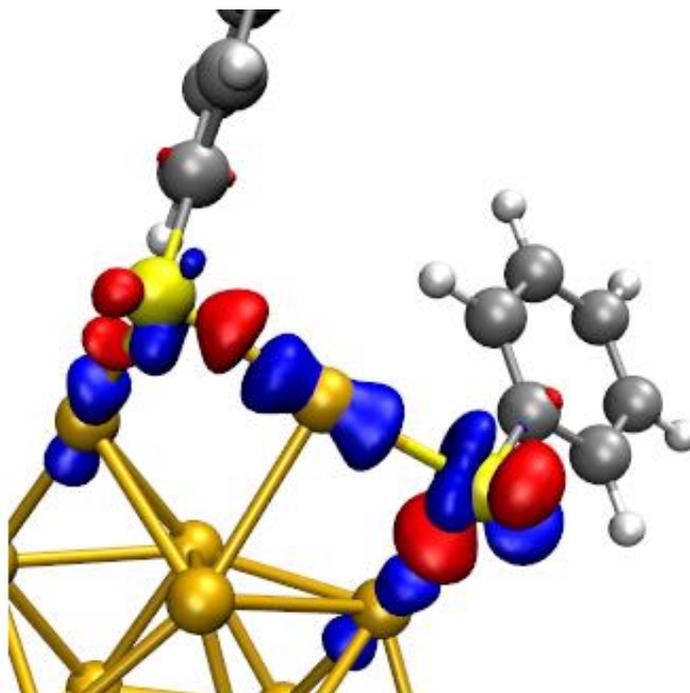
Como se discutió en la **Secc. 3.5**, los mapas de diferencia de densidad electrónica, son una buena opción para el análisis de como se está distribuyendo la densidad de carga electrónica. Estas superficies se forman alrededor de los átomos que forman enlaces con otros, además nos indica si hay intercambio de densidades electrónicas. La comparación de dichas densidades se debe a que el sistema inicialmente cuenta con cierta distribución de cargas electrónicas pero al ser incluido una molécula o algún otro agente, hay una distribución de dichas densidades, y es así como se puede obtener información sobre la estabilidad y reactividad del sistema.



**Figura 4.9.** Esquema de la diferencia de densidades para  $Au_{15}(SPh)$  (Izq.) y vista ampliada del enlace Au-S-Au (Der.). Las zonas azules denotan un exceso de densidad de carga, mientras que las zonas rojas denotan la ausencia de la densidad de carga. La densidad de carga está alrededor de los átomos que forman enlaces. Los átomos que no presentan estas diferencias si realizan enlaces pero han quedado parcialmente satisfechos tanto en su estado inicial (antes de la adhesión) como en su estado final (después de la adhesión y relajación del sistema). La distribución de las zonas azules que surgen alrededor del átomo de S no son uniformes, esto se debe a que en los átomos de Au con los cuales se está enlazando sufren una deficiencia y un exceso de carga respectivamente, es por ello que un lado presenta una zona con mayor densidad que su otra parte. Estos mapas fueron visualizados con ayuda del software VMD.

$$\Delta\rho = \rho_{total} - (\rho_{Au_{15}} + \rho_{tioles}). \quad 4.3$$

En este caso, para la construcción de nuestros mapas de diferencia de densidad de carga electrónica, se ha relajado la estructura de  $Au_{15}$ , adhiriéndole una molécula de tiofeno. Bajo esta configuración se obtiene información de la parte electrónica del sistema, agregado la instrucción LEACHG=TRUE dentro del input INCAR, con lo cual podemos obtener información electrónica del core y la carga de valencia, que se escribe en los archivos de salida AECCAR0 y AECCAR2, respectivamente. Dichos archivos de salida se suman para tener un archivo que contenga la densidad final en un solo archivo,

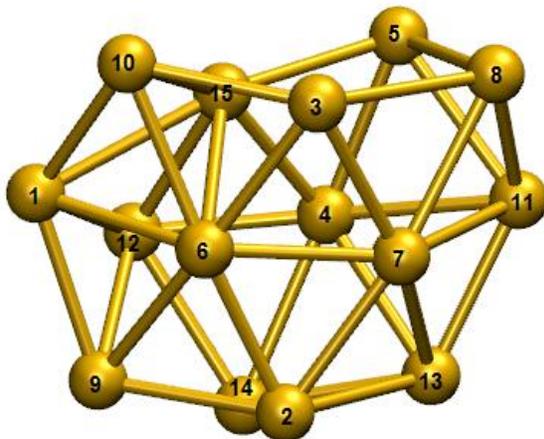


**Figura 4.10.** Diferencia de densidades para el caso de  $Au_{15}(SPh)_2$ . Se hace notar la diferencia de densidad electrónica sobre todo en los átomos de Au y S que participan en los enlaces. También la configuración y orientación de las zonas de mayor densidad electrónica respecto al tiol vecino. Se observa una rotación y el contraste de zonas con deficiencia y exceso de carga (como un dipolo). Así como la asimetría de las isosuperficies (azules o rojos), indicando la asimetría del enlace con los átomos de Au.

**Tabla 4.6.** (Izq.) Resultados del análisis de carga usando el método de Bader para el cúmulo de Au<sub>15</sub>(SPh). (Der.) El cúmulo Au<sub>15</sub> relajado, tomando la última configuración y sin la molécula.

# Átomo	CARGA
1	11.6189
2	12.9169
3	10.523
4	10.9721
5	11.0321
6	10.3467
7	11.096
8	11.646
9	9.9368
10	12.1179
11	10.7011
12	10.4572
13	10.4917
14	10.9513
15	10.9456
16	3.5922
17	4.7316
18	4.5258
19	3.3336
20	4.0561
21	3.6423
22	1.0318
23	0.9844
24	0.7123
25	1.0939
26	1.2269
27	5.3159

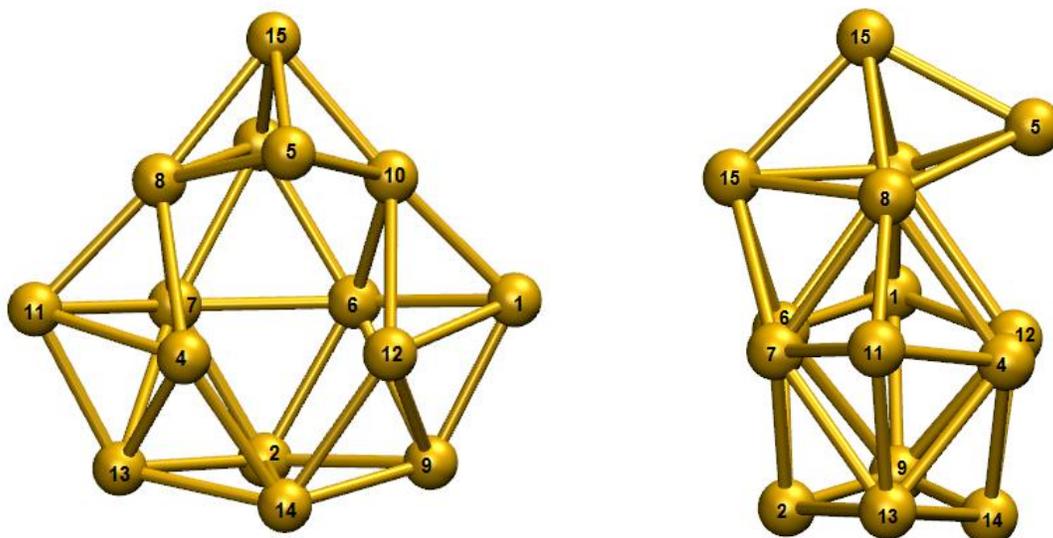
# Átomo	CARGA
1	10.7454
2	10.7499
3	12.8642
4	10.7965
5	11.0964
6	10.8731
7	10.3203
8	11.0006
9	10.8182
10	10.7941
11	10.6001
12	11.6591
13	10.7136
14	10.9449
15	11.0241



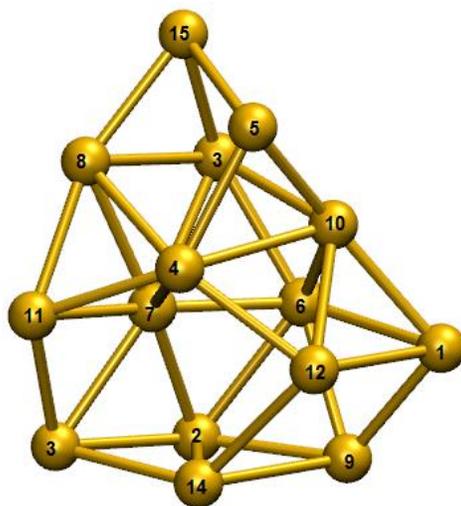
**Figura 4.11.** Estructura de  $Au_{15}$  posterior a la optimización. No se incluye en esta representación la molécula del tiofeno para visualizar adecuadamente la estructura del cúmulo. Los átomos numerados de Au 3 y 8 son los que están realizando los enlaces con el cúmulo.

En el caso **(b)**, los átomos dentro del cúmulo que contienen mayor densidad de carga son: 1(11.6189), 2(12.9169), 8(11.6460), 10(11.1179) y por el lado contrario: 3(10.5230), 9(9.9368), 12(10.4572) y 13(10.4972). [Tabla 4.6 (Izq)].

Contrastando esta configuración, el reacomodo de las cargas con esta misma configuración pero sin la molécula, se observa que los átomos con mayor densidad de carga son: 3(12.8642) y con menor carga: 1(10.7454), 7(10.3203) y 11(10,6001) [Tabla 4.6 (der.)].



**Figura 4.12** Representación del cúmulo de  $Au_{15}$  bajo la configuración **(c)** sin la molécula para la mejor visualización del agregado. Los átomos de Au que conforman el enlace Au-S-Au son 4 y 12. Vista Frontal (der.) y vista lateral (izq.) Se aprecia la deformación en la parte superior del cúmulo por efecto de las moléculas.



**Figura 4.13.** Cúmulo de  $Au_{15}$  con la configuración **(d)**. Sin la molécula de tiofeno. Los átomos que realizan el enlace Au-S-Au son 12 y 14.

En el caso **(c)** los átomos de Au con mayor densidad de carga electrónica son: 1(11.4190), 3(11.7748), 5(11.2556), 10(11.7833) y 14(11.3523). En el caso contrario encontramos que: 4(10.6147), 6(10.2514) y 12(10.6335) son los átomos de Au con menor densidad de carga electrónica (**Tabla 1C, Anexo C**). Esta configuración presenta simetría en los enlaces Au-S-Au, es decir, de la misma distancia interatómica (2.38 Å).

En el caso de la configuración **(d)** nos encontramos una pérdida total de la simetría en el cúmulo y una reestructuración de los átomos de Au. También se observa (como en los casos anteriores), la asimetría en la densidad de carga en los átomos de Au que están enlazados al átomo de S.

En los tres casos se observa que hay mayor carga en uno de los átomos del enlace Au-S-Au, mientras que en el otro átomo existe una menor densidad de carga, respecto de los 11 electrones de valencia con los que se modela el átomo de Au. El átomo de S no gana densidad de carga pero si ayuda a que la carga del cúmulo metálico sea transferida al anillo de benceno.

Este hecho contrasta cuando el cúmulo al ser adherido dos moléculas de SHPh. No solo la energía total del sistema se ve modificada y es más baja, sino que ahora los átomos de S ganan densidad de carga, nótese que, el programa (VASP) considera que el átomo de S tiene 6 electrones de valencia y de acuerdo a los resultados del análisis de densidad de carga (**Tabla 3C, Anexo C**), el átomo de S tiene una ganancia superior a sus 6 electrones (6.3401 y 6.2924) mientras que los átomos de Au que hacen los enlaces con S tienen deficiencia de cargas. Estos enlaces son grapas largas (Au-S-Au-S-Au) arrancando del cúmulo el átomo central de este enlace (Au8) y con una deficiencia de 0.2384, al igual que los dos otros dos átomos con los que conforma el enlace (Au3 y Au11) tienen una deficiencia de 0.4489 y 0.2393. Al igual que en el caso del cúmulo con una sola molécula, en los enlaces de Au-S, aquí también se observa la asimetría en la densidad de carga en los átomos de Au.

En los anillos de benceno nuevamente se observa ganancia de densidad de carga para los átomos de H y de los átomos de C.

## 4.4 Discusión

Como se ha presentado en este capítulo, las estructuras que conforman pequeños cúmulos constituidos por  $n \ll 20$  átomos, de acuerdo a la literatura se ha observado que las configuraciones más estables se presentan en 2D (planos) [11] seguidos de los isómeros en 3D (cajas, tetraedros, planos dobles y capsulas) [12]. En el presente trabajo se ha observado que la configuración final obtenida con 6 moléculas de tiofeno que propician la evolución del cúmulo  $Au_{15}$ , la cual inicialmente tenía una estructura de una caja en 3D, hacia una estructura no solo de más baja energía total sino también hacia una completa restructuración geométrica. *La nueva estructura que presenta el complejo organo-metálico  $[Au_{15}(SPh)_6]^{+1}$  tiene tendencia hacia una configuración plana.*

Si se compara esta tendencia con resultados presentes en la literatura, particularmente en estructuras para cúmulos pequeños ( $Au_6$ ,  $Au_7$ ,  $Au_{15}$ ,  $Au_{16}$ ), se encuentra que efectivamente presentan geometrías en 2D (estructuras planas) que son especialmente fragmentos del plano (111) de Au [12],[11]. Si bien, las propiedades de estabilidad energética que presenta el nuevo sistema organo-metálico son parecidas a las de un superátomo, aún falta realizar un análisis de los niveles energéticos para comprobar que efectivamente estos estén llenos y que sea un sistema de capas electrónicas cerradas.

En uno de los resultados teóricos más representativos en los cuales el presente trabajo tiene como referencia [9], encuentran que los isómeros más estables son aquellos con un core de Au en tetraedros y enlaces del tipo S-Au-S. No se puede hacer una comparación total entre el presente trabajo y lo ya reportado debido a que nosotros utilizamos moléculas más grandes (con un anillo de benceno) y ellos utilizan un  $SCH_3$  (una molécula más corta), lo cual hace que sea más compacta la estructura. Con moléculas más grandes, se presenta una mayor repulsión entre estas y por ende hay una distancia mayor entre ellas, esto afecta directamente la estructura y se refleja en la restructuración del cúmulo, haciendo que éste se abra. El anillo de benceno unido al átomo de S tiene propiedades de resonancia en los enlaces C=C, y esto también aporta estabilidad energética al cúmulo de  $Au_{15}$  con lo cual el sistema alcanza una estabilidad, así como una carga total de +1. Con esto, podemos inferir que  $[Au_{15}(SPH)_6]^{+1}$  cumple con las características de un superátomo.

## Bibliografía

- [1] De-En Jiang. The Expanding Universe of Thiolated Gold Nanoclusters and Beyond. *RSC Nanoscale* **5**, 7149 (2013). 10.1039/c3nr34192e.
- [2] R.L Whetten, and R.C. Price. Nano-Golden Order. *Science* **319**, 407 (2007). 10.1126/science.1150176.
- [3] Pablo D. Jadzinsky *et al.* Structure of Thiol, Monolayer-Protected Gold Nanoparticle at 1.1. Å Resolution. *Science*. **318**, 430 (2007). 10.112615/science.1148624.
- [4] S. K. Saikin *et al.*, The Chemical Bonding Effects in Raman Response: Benzenethiols on Silver Cluster. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 9401 (2009) 10.1039/B906885F.
- [5] A. Lechtken, C. Neiss, M. M. Kappes and D. Schooss. Structure Determination Of Gold Cluster By Trapped Ion Electron Diffraction:  $Au_{14}^- - Au_{19}^-$ . *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 4344 (2009). 10.1039/b821036e.
- [6] <http://jp-minerals.org/vesta/en/>
- [7] <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>
- [8] [theory.cm.utexas.edu/henkelman/code/bader/](http://theory.cm.utexas.edu/henkelman/code/bader/)
- [9] A. Tlahuice-Flores, M. Jose-Yacamán, and R. L. Whetten. On the Structure of the Thiolated  $Au_{15}$  Cluster. *Phys. Chem. Phys*, 1977 (2013). 10.1039/c3cp53837k.
- [10] A. Tlahuice-Flores, and I.L. Garzón. On the Structure of the  $Au_{18}(SR)_{14}$  Cluster. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 3737 (2012). 10.1039/C2CP24016E.
- [11] Ryan M. Olson *et al.* Where Does the Planar-to-Nonplanar Turnover Occur in small Gold Cluster?. *K. Am. Chem. Soc.* **127** 1 (2005), 10.1021/ja040197I.
- [12] Pekka Koskinen *et al.* Size-Dependent Structural Evolution and Chemical Reactivity of Gold Cluster. *Chem. Phys. Chem.* **8** 157 (2006). 10.1002/cphc.200600524

## Capítulo 5

### Conclusiones

Los **superátomos** son complejos órgano-metálicos que recientemente han surgido como un novedoso objeto de estudio y prometedor en áreas tecnológicas como la biomedicina, optoelectrónica y nanoelectrónica. Sin embargo la complejidad de la fenomenología física y cuántica no es trivial y requiere de modernas herramientas (cómputo de alto desempeño y avanzados algoritmos para el cálculo de propiedades) y complejas técnicas de síntesis para estudiar este problema.

En el presente trabajo, bajo criterios físico-químicos, formulamos las siguientes conclusiones:

- ✓ La paulatina adhesión de moléculas electrófilas (SPh) en el cúmulo de  $Au_{15}$  genera una configuración electrónica más estable que la inicial.
- ✓ El análisis de Bader demuestra que el átomo de S contribuye en la distribución de densidad de carga de los átomos de Au con los que está formando un enlace.
- ✓ Los átomos de S también afectan la distribución de densidad de carga de los átomos de C vecinos de éste.
- ✓ Los resultados indican que el complejo  $[Au_{15}(SPh)_6]^{+1}$  se comporta como un superátomo.
- ✓ Aunque nuestro resultado para el cúmulo  $[Au_{15}(SPh)_6]^{+1}$  contrasta con la idea central en el modelo de Jellium, i.e., el aproximar el potencial del sistema a un pozo de potencial esférico, y evidentemente nuestro sistema final es abierto en cierto sentido, el modelo de Jellium contiene excepciones para tamaños menores con  $N \sim 20$  y sus deformaciones en las capas, por lo cual las predicciones de propiedades de sistema así son mejor descritas realizando cálculos con la técnica ab-initio, utilizada en este trabajo.

Por otro lado, no es posible hacer una completa comparación con los resultados que se ha reportado en la literatura debido a los métodos computacionales con los cuales se han calculado, pues son esencialmente diferentes. Mientras que dichos resultados están calculados con TDDFT y funcionales híbridas, afectando este enfoque de cálculo a los valores numéricos en la energía de enlace, adsorción y banda prohibida de energía. Sin embargo las tendencias de la

fenomenología física y química cuántica usando métodos más convencionales como los del presente trabajo, *i.e.*, reacomodo de densidad de carga electrónica, comportamiento de los tiofenos, tamaño de enlaces y comportamiento de enlaces de Au-S-Au, se reafirman en el presente trabajo.

## ANEXOS

### A. Soluciones particulares a la ecuación de Schrödinger para una partícula en un pozo de potencial infinito esférico.

En el caso de una partícula libre tenemos que  $V = 0$ . La ecuación radial queda denotada como:

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) + k^2 R(r) = 0, \quad 1a$$

con  $\rho = kr$

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dR}{d\rho} = \frac{l(l+1)}{\rho^2} R + R = 0, \quad 2a$$

o con  $u(\rho) = \rho R(\rho)$ ,

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} u + u = 0. \quad 3a$$

Para  $l = 0$  la ecuación para  $u(\rho)$  es justamente  $\frac{d^2 u}{d\rho^2} + u = 0$ , tal que las soluciones son  $\sin \rho$  y  $\cos \rho$ ; la solución regular es

$$R_0(\rho) = \frac{\sin \rho}{\rho}. \quad 4a$$

Mientras que la irregular

$$R_0(\rho) = \frac{\cos \rho}{\rho}. \quad 5a$$

Para  $l$  general las soluciones pueden ser expresadas en términos de funciones simples. Estas funciones son conocidas como *funciones esféricas de Bessel*. La solución regular es  $j_l(\rho)$ , la cual puede ser escrita de la siguiente forma

$$j_l(\rho) = (-\rho)^l \left( \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^l \left( \frac{\sin \rho}{\rho} \right); \quad 6a$$

y una irregular, llamada función esférica de *Neumann*  $n_l(\rho)$ , tiene la forma:

$$n_l(\rho) = -(-\rho)^l \left( \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^l \left( \frac{\cos \rho}{\rho} \right), \quad 7a$$

Las primeras funciones son

8a

$$\begin{aligned}
 j_0(\rho) &= \frac{\sin \rho}{\rho}, & n_0(\rho) &= -\frac{\cos \rho}{\rho}, \\
 j_1(\rho) &= \frac{\sin \rho}{\rho^2} - \frac{\cos \rho}{\rho}, & n_1(\rho) &= -\frac{\cos \rho}{\rho^2} - \frac{\sin \rho}{\rho}, \\
 j_2(\rho) &= \left(\frac{3}{\rho^3}\right) \sin \rho - \frac{3}{\rho^2} \cos \rho, & n_2(\rho) &= -\left(\frac{3}{\rho^3} - \frac{1}{\rho}\right) \cos \rho - \frac{3}{\rho^2} \sin \rho,
 \end{aligned}$$

La combinación que será de interés para largos  $\rho$  serán las *funciones esféricas de Hankel*

$$h_l^{(2)}(\rho) = [h_l^{(1)}(\rho)]^*, \quad 10a$$

El comportamiento cerca del origen: para  $\rho \ll l$ , se convierte en

$$j_l(\rho) \approx \frac{\rho^l}{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2l+1)}, \quad 11a$$

$$n_l(\rho) \approx \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2l+1)}{\rho^{l+1}}. \quad 12a$$

En el caso especial cuando  $\rho \gg l$ , tenemos

$$j_l(\rho) \approx \frac{1}{\rho} \sin\left(\rho - \frac{l\pi}{2}\right), \quad 13a$$

y

$$n_l(\rho) \approx -\frac{1}{\rho} \cos\left(\rho - \frac{l\pi}{2}\right), \quad 14a$$

tal que

$$h_l^{(1)}(\rho) = -\frac{i}{\rho} e^{i(\rho - l\pi/2)}. \quad 15a$$

La solución que es regular entorno al origen es

$$R_l[(r)] = j_l(kr), \quad 16a$$

su forma asintótica es, usando la **Ec. 13a**

$$R_l(r)] \cong -\frac{i}{2ikr} \left[ e^{-i\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right)} - e^{-i\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right)} \right]. \quad 17a$$

Ahora bien, consideramos una partícula en un pozo de potencial esférico infinito en tres dimensiones con  $V(r)$  :

$$\begin{aligned} V(r) &= 0 & r &\leq a, \\ &= \infty & r &> a, \end{aligned} \quad 18a$$

Con

$$\frac{2\mu E}{\hbar^2} = k^2, \quad 19a$$

donde la solución regular a  $r = 0$ .

$$R(r) = A j_l(kr). \quad 20a$$

Los eigenvalores están determinados por las condiciones donde la solución se anula a  $r = a$  que está dada por

$$j_l(ka) = 0. \quad 21a$$

Las raíces de la función esférica de **Bessel** para algunos valores de  $l$  está dada en la siguiente **Tabla A.1**.

$l=0$	1	2	3	4	5	6
3.14	4.49	5.76	6.99	8.18	9.36	10.51
6.28	7.73	9.10	10.43	12.97	12.97	
9.42	10.90	12.32	11.70			
12.57						

Seguindo las ecuaciones **11a-12a** para  $ka$  grandes (con  $ka \gg l$ ) las raíces están dadas por

$$ka = \left(n + \frac{1}{2}l\right)\pi. \quad 22a$$

Las eigensoluciones son

$$u_{nl}(r) = A j_l(k_{nl}r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad 23a$$

$k_{nl}$  está dado bajo la condición en **Ec. 22a**.  $A$  es una constante numérica requerida para la normalización. Nótese que

$$\int d^3 r u_{n'l'}^*(\mathbf{r}) u_{nl}(\mathbf{r}) = 0, \quad 24a$$

para cualquiera de los  $n \neq n'$ ,  $l \neq l'$ . Entonces los  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  tiene la propiedad de ser ortogonales entre ellos para diferentes valores de los números cuánticos que los etiquetan, en particular cuando  $l \neq l'$ . La ortogonalidad con respecto a la etiqueta  $n$ , la cual distingue diferentes eigenvalores de energía para un  $l$  fijo, seguramente debe estar ahí, de hecho, uno encuentra en discusión de las funciones de Bessel que

$$\int_0^1 t^2 dt j_l(\alpha_m t) j_l(\alpha_n t) = 0. \quad 25a$$

Para  $m \neq n$ , donde  $\alpha_n$  está definida por  $j_l(\alpha_n) = 0$ . Entonces esta relación es equivalente a la ortogonalidad de la función de radio correspondiente a diferentes valores del número cuántico radial  $n$ .

El espectro de el pozo infinito cuadrado puede ser descrito como lo siguiente: si la primera raíz para un  $l$  dado es etiquetado como  $n = 1$ , la segunda raíz  $n = 2$  y así sucesivamente y si usamos la notación de espectroscopia para valores de  $l$

$l$	0	1	2	3	4	5	6
Etiqueta	S	P	D	F	G	H	I

Entonces el orden en el cual las etiquetas aparecen es

$$\mathbf{1S, 1P, 1D, 2S, 1F, 2P, 1G, 2D, 1H, 3S, 2F, 1I, 3P, 2G, 4S, 2H, \dots}$$

El ordenamiento de los niveles en un potencial dado tiene algo de relevancia para las estructuras de capa que se observa en átomos y en núcleos. Esto se desprende del hecho que la degeneración de estados para un particular valor de  $l$  es  $(2l + 1)$  y solo dos partículas de cierto tipo (electrones, protones, neutrones) pueden ser asignados a un nivel de energía dada. [1],[2]

## B. Efectos relativistas en Oro a Escala Atómica

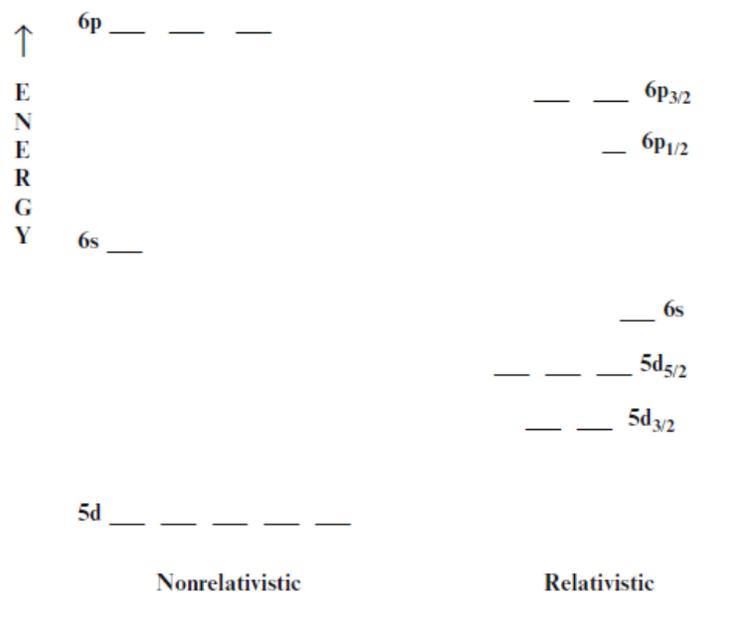
Todos los elementos de la tabla periódica presentan cierto grado de naturaleza relativista, esto se debe básicamente a la interacción entre los electrones y sus niveles de energía, sin embargo, algunos elementos presentan mayores efectos relativistas que otros. Tal es el caso de elementos como el Oro, Cobre, Mercurio y Bromo. Estos elementos no siguen estrictamente el principio de *Aufbau* para acomodar sus electrones en los subniveles energéticos. Al revisar la configuración del Oro podemos ver que si seguimos dicha regla, la configuración debería ser  ${}_{79}\text{Au}=[{}_{54}\text{Xe}]4f^{14}6s^25d^9$ , sin embargo encontramos que la configuración correcta es  ${}_{79}\text{Au}=[{}_{54}\text{Xe}]5d^{10}6s^1$ . Es por ello que los tratamientos matemáticos para tomar en cuenta la contribución electrónica de este material se ve afectada ya que pasa de ser un hamiltoniano conocido como de Dirac-Coulomb-Breit.

Para el Oro, los cálculos de estructura de bandas han sido realizados desde 1960 y esto ha mostrado que las energías de excitación provenientes de la parte superior de la banda  $5d$  al nivel de Fermi, en la banda semi llena  $6s$ , consiste en la mitad del rango de energía en el visible. Sin efectos relativistas, aquella energía de excitación podría ser mucho más grande en el UV. Un efecto que puede ser apreciado a simple vista es el color amarillo (en bulto). [3]

Un hecho que se observa es que los orbitales  $s$  decrecen sustancialmente en la energía cuando los efectos relativistas son considerados; los orbitales  $p$  también decrecen, pero en menor grado. Esto mejora su efecto de protección nuclear, provocando por los orbitales  $d$  y  $f$  para aumentar la energía. Como resultado, las diferencias de energía entre los orbitales cambian, y a menudo drásticamente, para los elementos más pesados, en comparación con lo que era de esperar por extrapolación a partir de sus análogos más livianos.

Otro resultado interesante que se presenta es la interacción *espín-orbita*, debido a este efecto, las subcapas con  $l > 0$  se desdoblaron en dos subgrupos  $l - 1/2$  y  $l + 1/2$ , el primero es de menor energía. En la **Fig. 1B** se muestra para estos las sub capas  $5d$ ,  $6d$  y  $6p$ . Las energías de estos diversos desdoblamientos dependen del elemento específico y aumenta a medida que aumenta  $Z$ .

Por otro lado, si una masa relativista es calculada y se suele calcular el radio de la órbita del electrón, el valor resultante será incrementado. Puesto que los efectos relativistas son más fuertes para el orbital  $s$ , esto se reducirá al máximo. Dicha contracción se denomina la contracción del orbital. Esto provoca cambios en las longitudes de enlace y otras separaciones interatómicas [4].



**Figura 1B.** (izq.) Esquema de niveles energéticos para elementos sin efectos relativistas vs. (Der.) elementos que presentan efectos relativistas, presentándose un reacomodo en el llenado de los subniveles de energía.

Como bien es conocido, todas las propiedades químicas y físicas dependen en última instancia de la distribución de energías y la distribución espacial de los electrones en los átomos que participan. Para elementos pesados, el enfoque de los efectos relativistas se debe utilizar para dar una descripción precisa de este tipo de propiedades.

Las propiedades físicas, tales como la longitud de enlace, energía de transmisión, polarización, etc. han sido extensivamente investigadas por sus alteraciones relativistas. Los dos mejores ejemplos macroscópicos conocidos son el bajo punto de fusión del mercurio y el inusual color del oro. Las propiedades químicas también son cambiadas debido a los efectos relativistas. Los mejores ejemplos conocidos son los también llamados efectos del par inerte. Este término fue originalmente atribuido a la descripción de la resistencia de los elementos del sexto periodo (Hg-Rn) para usar los 6s electrones en la unión y sigue siendo el ejemplo más común de los efectos relativistas mencionados comúnmente.

En el sexto periodo de elementos de la tabla periódica, se pueden estudiar directamente (con cierta dificultad para el Po, At y Rn) los efectos relativistas para los elementos más pesados, donde los estudios químicos reales son pocos y donde se espera que los efectos relativistas sean fuertes, los estudios teóricos

de tales efectos pueden ser utilizados para predecir las propiedades físicas y/o químicas, proporcionando directrices para futuras investigaciones.

En general, los roles de los efectos relativistas en las propiedades del oro han sido extensamente reportadas. Eso efectos expanden la química del oro más allá de los límites “normales” para el grupo 11 y dan una química muy rica a un “metal noble”. Por ejemplo, ***Sales Auride y enlaces de Au-Au***: la capa externa de la configuración de oro predice que la el estado de oxidación de +1, también encontrado en otros elementos del grupo 11. Sin embargo, se mejora la estabilidad del orbital 6s permitiendo la formación de ambos aniones auride,  $\text{Au}^-$  y el oro molecular  $\text{Au}_2$ . Especies comparadas son conocidas por metales alcalinos, pero los compuestos alcalinos requieren ligandos estabilizadores para el aislamiento. [4]

## C. Resultados del Análisis de Carga Usando el Método de Bader para Au<sub>15</sub>(SPh)

**Tabla 1C.** Resultados para Au<sub>15</sub>(SPh) con el tiofeno orientado horizontalmente.

# átomo	CARGA
1	11.419
2	11.0743
3	11.7748
4	10.6147
5	11.2556
6	10.2514
7	11.0902
8	10.7833
9	10.735
10	11.7348
11	10.799
12	10.6335
13	11.0842
14	11.3523
15	10.8607
16	4.0148
17	4.0001
18	3.9084
19	3.7362
20	3.7867
21	4.0496
22	0.9752
23	1.1364
24	0.9468
25	1.1981
26	1.3033
27	5.4819

**Tabla 2C.** (Izq.) Resultados para  $Au_{15}$  y (der.) la molécula de tiofeno por separados en la última configuración (orientado horizontalmente).

# Átomos	CARGA
1	11.8058
2	11.1058
3	12.2396
4	10.6271
5	10.7031
6	10.8379
7	10.2339
8	10.7717
9	10.9596
10	9.6478
11	11.0464
12	10.3738
13	10.9467
14	11.0758
15	12.6253

# Átomo	CARGA
1	4.0964
2	3.8758
3	4.0055
4	4.0153
5	4.0092
6	4.1224
7	0.9734
8	0.9851
9	0.9294
10	0.9358
11	0.9206
12	6.1311

**Tabla 3C.** Resultados del análisis de carga usando el método de Bader para Au<sub>15</sub>(SPh)<sub>2</sub>. y (izq.) para Au<sub>15</sub> cuando el cúmulo está aislado.

# Átomo	CARGA	# Átomo	CARGA
1	10.3022	1	11.0233
2	11.5412	2	10.9207
3	10.5511	3	10.9657
4	10.8606	4	10.9676
5	11.2717	5	10.9831
6	11.5477	6	10.9047
7	10.9516	7	10.963
8	10.7616	8	11.1304
9	11.3588	9	11.0424
10	10.4734	10	11.0752
11	10.7607	11	11.0227
12	10.7999	12	10.9957
13	10.9672	13	10.9973
14	10.4933	14	11.0863
15	11.9675	15	10.922
16	3.6907		
17	3.9118		
18	4.0157		
19	4.2583		
20	3.6412		
21	3.9631		
22	3.8102		
23	3.9011		
24	3.8196		
25	24.2203		
26	3.8256		
27	3.9925		
28	1.1346		
29	1.2101		
30	0.9465		
31	1.0029		
32	1.0903		
33	1.116		
34	1.1026		
35	0.9626		
36	0.9839		
37	1.1595		
38	6.3401		
39	6.2924		

---

## Bibliografía

- [1] Nouredine Zettili, Quantum Mechanics: Concepts and applications, Wiley. Edit. 2<sup>nd</sup> (2009). ISB-13: 978-0470026793.
- [2] Stephen Gasiorowicz. Quantum Phycis Wiley. Edit. 3<sup>th</sup>. ISBN-13: 978-0471057000.
- [3] Pekka Pyykkö, Relativistic effects in Chemistry: More common than you thought. *Annu. Rev. Phys. Chem.*..**63**, 45 (2012). 10.1146/annurev-physchem-032511-143755.
- [4] M. Barysz, Y. Ishikawa. Relativistic Methods for Chemists. **XIV**, 613p (2010). ISBN: 978-1-4020-9974-8.