

00362



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

---

---

POSGRADO EN CIENCIAS FISICAS  
INSTITUTO DE FISICA

"PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELECTRONICAS DE  
CUMULOS DE ORO INTERCONECTADOS CON TIOLES"

**T E S I S**

Q U E P R E S E N T A

**ISRAEL GUTIERREZ GONZALEZ**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS (FISICA)**

DIRECTOR DE TESIS:

DR. IGNACIO LUIS GARZON SOSA

COMITE TUTORAL: DR. KARO MICHAELIAN PAU

DRA. MARCELA BELTRAN SANCHEZ



Posgrado en ciencias físicas  
unam

MEXICO, D. F.

2005

m. 347138



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Israel Gutiérrez  
González

FECHA: 11 Agosto 05

FIRMA: 

Deseo dedicar este modesto trabajo a las siguientes personas:

A mi padre Adolfo Gutiérrez.

A mis hermanos Héctor, Saulo,  
José Antonio, Nubia Yael y Sheyla Getsemaní.

Al ser humano más admirable y extraordinario que  
se me ha permitido conocer, a María Concepción, mi madre.

A mi tío Paco.

A mis amigos Juan Ignacio Rodríguez, Juan  
Andrés Reyes, Héctor F. Muñoz, Armando; Efrén, Leonora,  
Artemio y Javier del POLI, el profesor Mario; Laura y Fernando del IF.

Quiero agradecer a mi asesor el Dr. Ignacio Luis Garzón Sosa, por la dirección de este trabajo, por el tiempo que utilizó para la realización del mismo, por el apoyo que me brindó durante el proyecto y sobre todo por los conocimientos que me ha transmitido.

Al Dr. Juan Antonio Cogordan por aceptar ser mi sinodal, por contribuir a mejorar determinadamente mi tesis y por su tiempo dedicado. A la Dra. Marcela Beltrán por ser mi sinodal y por sus comentarios de este trabajo. Al Dr. Rubén Santamaría por ser mi profesor y mi sinodal, por sus oportunas y valiosas observaciones en esta tesis, por su tiempo. Al Dr. Miguel Castro por sus comentarios y por ser aceptar ser mi sinodal.

Gracias al Instituto de Física de la UNAM, por permitirme ser su estudiante y a los profesores del mismo por transmitirme sus invaluable conocimientos.

Agradezco al CONACYT por la beca-crédito que me otorgo durante mis estudios de maestría. Al Sistema Nacional de Investigadores por la ayuda económica durante la elaboración de este trabajo.

“El hombre de ciencia, como el hombre  
de la calle,  
tiene que enfrentarse con fenómenos palpables  
ante los que no  
cabe cerrar los ojos, para explicarlos lo mejor  
que le es dable”.

*James Joyce, Ulises.*

“Un entendimiento claro,  
vivo, penetrante, que concibe con  
exactitud; una voluntad moderada y dulce y, además  
una buena conciencia, son ventajas que ni el rango ni la riqueza  
pueden suplir jamás”.

*Arthur Schopenhauer, Aforismos sobre el arte de saber vivir.*

## RESUMEN

Se presenta un estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de cúmulos de 13 átomos de oro ( $Au_{13}$ ) aislados e interconectados con moléculas orgánicas del tipo  $Au_{13} - S - C_n - H_{2n} - S - Au_{13}$  con  $n = 2, 3$ . Se estudian cuatro isómeros de  $Au_{13}$  cuya estabilidad se comprueba al optimizar su estructura realizando cálculos de primeros principios utilizando la Teoría de Funcionales de la Densidad en la Aproximación de Gradiente Generalizado. Entre los resultados obtenidos de estos cálculos, obtenemos una estructura amorfa como la configuración de mas baja energía. Se realizan también cálculos de estructura electrónica sobre sistemas compuestos por los cúmulos optimizados de  $Au_{13}$  y moléculas del tipo  $S - C - H_3$ , configuraciones que dan lugar a las condiciones iniciales para generar los sistemas  $Au_{13} - S - C_n - H_{2n} - S - Au_{13}$  con  $n = 2, 3$ .

Para estudiar el efecto de las moléculas orgánicas sobre las propiedades estructurales de los cúmulos metálicos, se analizan las distancias interatómicas en estos últimos, obteniéndose modificaciones a su estructura geométrica en cada uno de los casos que estudiamos. Esta distorsión también ha sido reportada por otros autores en un cúmulo cuboctaedral de  $Au_{13}$  conectado a una molécula del tipo  $S - C - H_3$ . Entre otras cosas, también obtenemos que el átomo de azufre correspondiente a la molécula, se encuentra ligado a dos átomos de oro de los cúmulos, tal y como es reportado en otros trabajos recientes en donde utilizan cúmulos metálicos más pequeños.

Al analizar las propiedades electrónicas de los sistemas estudiados en este trabajo, encontramos que los orbitales moleculares que aparecen cerca del nivel de Fermi, corresponden mayoritariamente a estados electrónicos provenientes de los cúmulos metálicos. Este resultado nos permite inferir que los estados correspondientes a las moléculas orgánicas, no participarían de manera determinante en el proceso de conducción electrónica. Por otro lado, los valores relativamente pequeños de la brecha de energía HOMO-LUMO calculados para los cúmulos de oro interconectados con ditionolpropano y ditionolpropano sugieren que estos sistemas podrían ser conductores de corriente al aplicarles diferencias de potencial adecuadas.



# Índice general

|   |    |
|---|----|
| 1. INTRODUCCIÓN   | 13 |
| 2. MARCO TEÓRICO  | 19 |
| 2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer . . .   | 20 |
| 2.2. Ecuaciones de Kohn y Sham . . . . .  | 23 |
| 2.3. Aproximación de Gradiente<br>Generalizado (GGA) . . . . .                                | 26 |
| 2.4. Pseudopotenciales . . . . .  | 28 |
| 2.5. Bases . . . . .  | 32 |
| 2.6. Fuerzas Interatómicas . . . . .  | 35 |
| 3. RESULTADOS   | 37 |
| 3.1. Estructuras Estables del Sistema $Au_{13}$<br>(Propiedades Estructurales y Electrónicas) | 38 |
| 3.2. Sistema $Au_4 - S - C_2H_4 - S - Au_4$ . . . . .   | 47 |
| 3.3. Estructuras Estables Para el Sistema $Au_{13}-$<br>$S - CH_3$ . . . . .                  | 49 |

|  |    |
|--|----|
| 3.3.1. Propiedades Estructurales del Sistema $Au_{13} - S - CH_3$ . . . . .                              | 53 |
| 3.3.2. Propiedades Electrónicas del Sistema $Au_{13} - S - CH_3$ . . . . .                               | 56 |
| 3.4. Estructuras Estables Para el Sistema $Au_{13} - S - C_2H_4 - S - Au_{13}$ . . . . .                 | 60 |
| 3.4.1. Propiedades Estructurales del Sistema $Au_{13} - S - C_2H_4 - S - Au_{13}$ . . . . .              | 64 |
| 3.4.2. Propiedades Electrónicas del Sistema $Au_{13} - S - C_2H_4 - S - Au_{13}$ . . . . .               | 68 |
| 3.5. Estructuras Estables Para el Sistema $Au_{13} - S - C_3H_6 - S - Au_{13}$ . . . . .                 | 71 |
| 3.5.1. Propiedades Estructurales del Sistema $Au_{13} - S - C_3H_6 - S - Au_{13}$ . . . . .              | 75 |
| 3.5.2. Propiedades Electrónicas del Sistema $Au_{13} - S - C_3H_6 - S - Au_{13}$ . . . . .               | 78 |
| 3.6. Análisis de la Densidad de Estados . . . . .  | 81 |
| 3.6.1. Sistema $Au_4 - S - C_2H_4 - S - Au_4$ . . . . .  | 81 |
| 3.6.2. Sistemas $Au_{13} - S - C_2H_4 - S - Au_{13}$<br>y $Au_{13} - S - C_3H_6 - S - Au_{13}$ . . . . . | 83 |
| 4. RESUMEN Y CONCLUSIONES . . . . .  | 86 |

# Índice de figuras

|  |    |
|--|----|
| 3.1. Dos vistas de las configuraciones estables del sistema $Au_{13}$ : A) y B), Estructura Amorfa; C) y D), Estructura Plana; E) y F), Estructura Cuboctaedral; G) y H) Estructura Icosaedral. . . . .  | 39 |
| 3.2. Histograma de Distancias Interatómicas del Sistema $Au_{13}$ para las configuraciones: A) Estructura Plana y B) Estructura Amorfa. DPPV es la Distancia Promedio a Primeros Vecinos, DMAX es el tamaño del sistema y BIN es el ancho de las barras. . . . .                       | 42 |
| 3.3. Histograma de Distancias Interatómicas del Sistema $Au_{13}$ para las configuraciones: C) Estructura Cuboctaedral y D) Estructura Icosaedral. DPPV es la Distancia Promedio a Primeros Vecinos, DMAX es el tamaño del sistema y BIN es el ancho de las barras. . . . .            | 43 |
| 3.4. Densidad de Estados Electrónicos del Sistema $Au_{13}$ para las configuraciones: A) Estructura Plana y B) Estructura Amorfa. La energía de Fermi es aproximada al punto medio entre la brecha HOMO-LUMO y se indica con la línea punteada. BIN es el ancho de las barras. . . . . | 45 |

- 3.5. Densidad de Estados Electrónicos del Sistema  $Au_{13}$  para las configuraciones: C) Estructura Cuboctaedral y D) Estructura Icosaedral. La energía de Fermi es aproximada al punto medio entre la brecha HOMO-LUMO y se indica con la línea punteada. BIN es el ancho de las barras . . . . . 46
- 3.6. Sistema  $Au_4 - S - C_2H_4 - S - Au_4$  . . . . . 47
- 3.7. Dos vistas de las configuraciones estables del sistema  $Au_{13} - S - CH_3$  con los cúmulos metálicos: A) y B), Estructura Plana; C) y D), Estructura Amorfa; E) y F) Estructura Cuboctaedral; G) y H), Estructura Icosaedral . . . . . 51
- 3.8. Histograma de Distancias Interatómicas para el cúmulo de oro proveniente del sistema  $Au_{13} - S - CH_3$  (barras negras) y para el cúmulo  $Au_{13}$  (barras azules), para las configuraciones: A) Estructura Plana y B) Estructura Amorfa. DPPV y DMAX son la Distancia Promedio a Primeros Vecinos y el tamaño del cúmulo metálico proveniente del sistema  $Au_{13} - S - CH_3$  respectivamente. BIN es el ancho de las barras. . . . . 54
- 3.9. Histograma de Distancias Interatómicas para el cúmulo de oro proveniente del sistema  $Au_{13} - S - CH_3$  (barras negras) y para el cúmulo  $Au_{13}$  (barras azules), para las configuraciones: C) Estructura Cuboctaedral y D) Estructura Icosaedral. DPPV y DMAX son la Distancia Promedio a Primeros Vecinos y el tamaño del cúmulo metálico proveniente del sistema  $Au_{13} - S - CH_3$  respectivamente. BIN es el ancho de las barras. . . . . 55

|   |    |
|---|----|
| 3.10. Densidad de Estados Electrónicos del Sistema $Au_{13} - S - CH_3$ para las configuraciones: A) Estructura Plana y B) Estructura Amorfa. La energía de Fermi es aproximada al punto medio entre la brecha HOMO-LUMO y se indica con la línea punteada. BIN es el ancho de las barras. . . . .  | 58 |
| 3.11. Densidad de Estados Electrónicos del Sistema $Au_{13} - S - CH_3$ para las configuraciones: C) Estructura Cuboctaedral y D) Estructura Icosaedral. La energía de Fermi es aproximada al punto medio entre la brecha HOMO-LUMO y se indica con la línea punteada. BIN es el ancho de las barras. . . . .   | 59 |
| 3.12. Dos vistas de las configuraciones estables del sistema $Au_{13} - S - C_2H_4 - S - Au_{13}$ : A) y B), Estructura Plana; C) y D), Estructura Amorfa. . . . .  | 62 |
| 3.13. Dos vistas de las configuraciones estables del sistema $Au_{13} - S - C_2H_4 - S - Au_{13}$ : E) y F), Estructura Cuboctaedral; G) y H) Estructura Icosaedral. . . . .  | 63 |
| 3.14. Histograma de Distancias Interatómicas para el cúmulo de oro proveniente del sistema $Au_{13} - S - C_2H_4 - S - Au_{13}$ (barras negras) y para el cúmulo $Au_{13}$ (barras azules), para las Configuraciones: A) Estructura Plana y B) Estructura Amorfa. DPPV y DMAX son la Distancia Promedio a Primeros Vecinos y el tamaño del cúmulo metálico proveniente del sistema $Au_{13} - S - C_2H_4 - S - Au_{13}$ respectivamente. BIN es el ancho de las barras. . . . . | 66 |

3.15. Histograma de Distancias Interatómicas para el cúmulo de oro proveniente del sistema  $Au_{13} - S - C_2H_4 - S - Au_{13}$  (barras negras) y para el cúmulo  $Au_{13}$  (barras azules) para las Configuraciones: C) Estructura Cuboctaedral y D) Estructura Icosaedral. DPPV y DMAX son la Distancia Promedio a Primeros Vecinos y el tamaño del cúmulo metálico proveniente del sistema  $Au_{13} - S - C_2H_4 - S - Au_{13}$  respectivamente. BIN es el ancho de las barras. . . . . 67

3.16. Densidad de Estados Electrónicos del Sistema  $Au_{13} - S - C_2H_4 - S - Au_{13}$  para las configuraciones: A) Estructura Plana y B) Estructura Amorfa. La energía de Fermi es aproximada al punto medio entre la brecha HOMO-LUMO y se indica con la línea punteada. BIN es el ancho de las barras. . . . . 69

3.17. Densidad de Estados Electrónicos del Sistema  $Au_{13} - S - C_2H_4 - S - Au_{13}$  para las configuraciones: C) Estructura Cuboctaedral y D) Estructura Icosaedral. La energía de Fermi es aproximada al punto medio entre la brecha HOMO-LUMO y se indica con la línea punteada. BIN es el ancho de las barras. . . . . 70

3.18. Dos vistas de las configuraciones estables del sistema  $Au_{13} - S - C_3H_6 - S - Au_{13}$  con los cúmulos metálicos: A) y B), Estructura Plana; C) y D), Estructura Amorfa. 73

3.19. Dos vistas de las configuraciones estables del sistema  $Au_{13} - S - C_3H_6 - S - Au_{13}$  con los cúmulos metálicos: E) y F), Estructura Cuboctaedral; G) y H), Estructura Icosaedral. . . . . 74

3.20. Histograma de Distancias Interatómicas para el cúmulo de oro proveniente del sistema  $Au_{13} - S - C_3H_6 - S - Au_{13}$  (barras negras) y para el cúmulo  $Au_{13}$  (barras azules), para las Configuraciones: A) Estructura Plana y B) Estructura Amorfa. DPPV y DMAX son la Distancia Promedio a Primeros Vecinos y el tamaño del cúmulo metálico proveniente del sistema  $Au_{13} - S - C_3H_6 - S - Au_{13}$  respectivamente. BIN es el ancho de las barras. . . . . 76

3.21. Histograma de Distancias Interatómicas para el cúmulo de oro proveniente del sistema  $Au_{13} - S - C_3H_6 - S - Au_{13}$  (barras negras) y para el cúmulo  $Au_{13}$  (barras azules), para las configuraciones: C) Estructura Cuboctaedral y D) Estructura Icosaedral. DPPV y DMAX son la Distancia Promedio a Primeros Vecinos y el tamaño del cúmulo metálico proveniente del sistema  $Au_{13} - S - C_3H_6 - S - Au_{13}$  respectivamente. BIN es el ancho de las barras. . . . . 77

3.22. Densidad de Estados Electrónicos del Sistema  $Au_{13} - S - C_3H_6 - S - Au_{13}$  para las configuraciones: A) Estructura Plana y B) Estructura Amorfa. La energía de Fermi es aproximada al punto medio entre la brecha HOMO-LUMO y se indica con la línea punteada. BIN es el ancho de las barras. . . . . 79

3.23. Densidad de Estados Electrónicos del Sistema  $Au_{13} - S - C_3H_6 - S - Au_{13}$  para las configuraciones: C) Estructura Cuboctaedral y D) Estructura Icosaedral. La energía de Fermi es aproximada al punto medio entre la brecha HOMO-LUMO y se indica con la línea punteada. BIN es el ancho de las barras. . . . . 80

3.24. Densidad de Estados Electrónicos (curva azul) y Energía de Fermi (línea punteada) del Sistema  $Au_4 - S - C_2H_4 - S - Au_4$ , Densidad de Estados del Sistema  $H - S - C_2H_4 - S - H$  (curva verde) y diferencia de Densidad de Estados de ambos sistemas (curva anaranjada). . . . . 82

3.25. Densidad de Estados Electrónicos (curva azul) y Energía de Fermi (línea punteada) del Sistema  $Au_{13} - S - C_2H_4 - S - Au_{13}$  para los cúmulos A) Plano y B) Amorfo, Densidad de Estados del Sistema  $H - S - C_2H_4 - S - H$  (curva verde) y diferencia de Densidad de Estados de ambos sistemas (curva anaranjada). . . 84

3.26. Densidad de Estados Electrónicos (curva azul) y Energía de Fermi (línea punteada) del Sistema  $Au_{13} - S - C_3H_6 - S - Au_{13}$  para los cúmulos A) Plano y B) Cuboctaedral, Densidad de Estados del Sistema  $H - S - C_3H_6 - S - H$  (curva verde) y diferencia de Densidad de Estados de ambos sistemas (curva anaranjada). . . . . 85

# Índice de cuadros

|  |    |
|--|----|
| 3.1. Energía Total de los isómeros $Au_{13}$ . . . . .   | 38 |
| 3.2. Valor energético de la brecha HOMO-LUMO de los isómeros $Au_{13}$ . . . . .   | 44 |
| 3.3. Comparación de distancias interatómicas ( $\text{\AA}$ ) entre resultados utilizando <i>SIESTA</i> y los resultados de Basch-Ratner para el sistema $Au_4 - S - C_2H_4 - S - Au_4$ .  | 48 |
| 3.4. Energía Total de los isómeros $Au_{13} - S - C_2H_4 - S - Au_{13}$  | 49 |
| 3.5. Comparación de distancias interatómicas ( $\text{\AA}$ ) entre resultados utilizando <i>SIESTA</i> y los resultados de Larson <i>et. al.</i> para el sistema $Au_{13} - S - CH_3$ . Au(111)-S es la distancia promedio entre el azufre y los átomos de la cara Au(111); Au(111)-Au(111) es la distancia promedio entre dos átomos de la cara Au(111); S-C es la distancia entre el azufre y el carbono y C-H es la distancia entre el hidrógeno y el carbono. . . . . | 50 |
| 3.6. Valor energético de la brecha HOMO-LUMO de los isómeros $Au_{13}$ y $Au_{13} - S - CH_3$ . . . . .  | 57 |
| 3.7. Energía Total de los isómeros $Au_{13} - S - C_2H_4 - S - Au_{13}$  | 60 |
| 3.8. Distancias interatómicas ( $\text{\AA}$ ) $Au - S$ (promedio) y $S - C$ y ángulo $Au - S - C$ para el sistema $Au_{13} - S - C_2H_4 - S - Au_{13}$ . . . . .  | 65 |

|   |    |
|---|----|
| 3.9. Valor energético de la brecha HOMO-LUMO de los<br>isómeros $Au_{13} - S - C_2H_4 - S - Au_{13}$ . . . . .  | 68 |
| 3.10. Energía Total de los isómeros $Au_{13} - S - C_3H_6 - S - Au_{13}$  | 71 |
| 3.11. Valor energético de la brecha HOMO-LUMO de los<br>isómeros $Au_{13} - S - C_3H_6 - S - Au_{13}$ . . . . . | 78 |

# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN

Entre los nuevos materiales con propiedades de conducción electrónica, las moléculas orgánicas han comenzado a ser estudiadas no solo como constituyentes elementales de materiales más complejos, sino también como componentes individuales que pueden ser partícipes en el proceso de transporte de electrones. Actualmente una nueva rama de la Nanotecnología, conocida como Electrónica Molecular, ha centrado su atención al estudio de nuevos sistemas, basados en conductores moleculares, que puedan incrementar el desempeño (rendimiento) de los actuales dispositivos electrónicos, por varios ordenes de magnitud [1].

La ventaja principal del uso de las moléculas en la electrónica, radica sin lugar a dudas en su tamaño; las moléculas representan lo último en términos de control atómico sobre sus propiedades físicas y tienen una diversidad de otras propiedades útiles [2]. Por otra parte en la teoría del estado sólido, ciertos parámetros tales como la densidad promedio de impurezas son de vital importancia para la descripción de los materiales semiconductores. En este sentido no se ha planteado la posibilidad de construir semiconductores a escalas nanométricas, pues los parámetros antes mencionados perderían su significado y las propiedades físicas tendrían un comportamiento no estadístico y quizá impredecible.

Otras ventajas como bien consideran Heath y Ratner[2], es la capacidad de autoensamblaje que presentan cierto tipo de moléculas y por otra parte las diferentes propiedades ópticas y electrónicas que tienen estas en sus distintas estructuras o isómeros y finalmente el control que se puede tener respecto al transporte electrónico, así como de sus propiedades ópticas y magnéticas.

Los orígenes de esta nueva área de la Nanotecnología llamada Electrónica Molecular son relativamente recientes. La posible construcción de un dispositivo nanoelectrónico que transforma la corriente alterna en corriente continua (rectificador molecular) fue inicialmente propuesta por Aviram y Ratner[3], basándose en los mismos principios físicos de los rectificadores construidos con base a semiconductores. Esa posibilidad sigue vigente; las técnicas experimentales con las que se dispone en la actualidad, dejan abierta la posibilidad de desarrollar tecnología de electrónica molecular. Como ejemplo de esto, existen varios grupos de investigación nanotecnológica, a nivel mundial, dedicados al desarrollo e implementación de transistores, dieléctricos, interruptores, dispositivos fotovoltaicos, circuitos de memoria de acceso aleatorio (RAM), etc., con lo cual se abre un camino para el futuro de las nuevas arquitecturas computacionales.

La existencia de técnicas experimentales que permiten el estudio de la materia a escala nanométrica, como ya se mencionó anteriormente, hacen posible la caracterización, el control y la manipulación de moléculas individuales. Para realizar, por ejemplo, la síntesis química de sistemas compuestos de diversos tipos de moléculas localizadas entre sustratos metálicos (usualmente de oro), las técnicas de autoensamblaje SAM (Self Assembled Monolayer) de moléculas y de microscopía de tunelaje STM (Scanning Tunneling Microscope) para la obtención de imágenes del sistema, han sido utilizadas por diversos grupos[4-6].

Gracias a este tipo de técnicas, mediciones de conductancia y/o de corriente-voltaje a través de moléculas orgánicas del tipo  $CH_3 - (CH_2)_{n-1}$  han sido realizadas[7, 8] y entre otras características, muestran diferentes valores para la brecha de energía entre el orbital

molecular más alto ocupado (HOMO-High Occupied Molecular Orbital) y el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO-Lower Unoccupied Molecular Orbital)), lo que permite considerar a estos sistemas como componentes en dispositivos nanoelectrónicos. Los sistemas compuestos de moléculas provistas de un plano de simetría (moléculas conjugadas), han sido también de interés en varios experimentos [9-20] debido a que poseen electrones deslocalizados que intervienen en el proceso de conducción. Estos sistemas poseen una brecha de energía HOMO-LUMO de entre 2 y 4 eV, cercano a la brecha de energía característica de los semiconductores y más pequeña que la brecha de las cadenas de moléculas anteriormente citadas. Además, en los experimentos de medición de corriente, estos sistemas muestran un comportamiento no lineal, es decir no cumplen con la Ley de Ohm como lo hacen los metales. Debido a esto, la descripción teórica de estos sistemas en lo que respecta a su conductividad eléctrica, se realiza en general utilizando la formulación de Landauer[21, 22], en donde se calcula la función de transmisión, que contiene implícita la información de la densidad de estados electrónicos.

Por otra parte la falta de información referente a la estructura geométrica de estos sistemas, es uno de los principales problemas que se han detectado en lo que respecta a la interpretación de los experimentos de electrónica molecular, citados anteriormente. En tales experimentos, no se sabe con certidumbre como esta conectada o posicionada la molécula respecto de la superficie conductora. En este sentido, se ha propuesto[23] que cúmulos atómicos de tamaño pequeño de átomos de la superficie conductora (oro en nuestro caso), serían adecuados para modelar el contacto metálico de los dispositivos nanoelectrónicos. Así, en el tratamiento teórico del cálculo de

corriente y de conductividad ( $dI/dV$ ) en arreglos de moléculas entre conductores seminfinitos, es usual introducir un cúmulo metálico entre la interface de las moléculas y los conductores el cual se considera forma parte del conductor [1,24-37].

La corriente misma podría afectar las propiedades de estructura y las propiedades electrónicas de los sistemas que se estan considerando, cuando estos últimos son sometidos a una diferencia de potencial [38] y en este caso los modelos teóricos que se han propuesto para su estudio<sup>1</sup>, resultarían ser insuficientes para tener una descripción de como la corriente induce cambios en la estructura del sistema cúmulo metálico-molécula-cúmulo metálico[39]. Sin embargo, es relevante iniciar el estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de los sistemas cúmulo metálico-molécula-cúmulo metálico sin considerar campos externos, y de esta forma, estos sistemas deben ser considerados como elementos de partida para modelar algunas características del transporte electrónico.

La descripción de los efectos sobre la estructura geométrica y sobre las propiedades electrónicas que inducen las moléculas orgánicas sobre los cúmulos de oro, son el objetivo principal de este trabajo. Para ello, se propone un sistema de 2 cúmulos con 13 átomos de oro cada uno, interconectados mediante una molécula de ditionoetano ( $Au_{13} - S - C_2H_4 - S - Au_{13}$ ) ó una molécula de ditionopropano ( $Au_{13} - S - C_3H_6 - S - Au_{13}$ ).

Distintas configuraciones geométricas o isómeros de cúmulos de entre 1 y 6 átomos de oro, han sido utilizados para la representación de los sistemas cúmulo-molécula-cúmulo y se han utilizando así mis-

---

<sup>1</sup>Los métodos existentes para la descripción, son un híbrido de la teoría del Estado Sólido y la Química Cuántica.

mo diversos tipos de moléculas orgánicas[1,24-26,30-37,39]. En este trabajo se utilizan cúmulos de 13 átomos de oro, porque  $n=13$  resulta ser un tamaño mínimo para describir un sistema nanométrico de alta coordinación, que le confiere una alta estabilidad energética a ese sistema ( $Au_{13}$ ) en particular. La estructura del oro en bulto, es la correspondiente a la estructura cúbica centrada en las caras (FCC), luego aquí se propone entre otras, una estructura FCC de 13 átomos de oro como condición inicial en las configuraciones cúmulo-molécula-cúmulo. Además, se estudian también cúmulos de oro con estructuras plana, amorfa e icosaedrales.

La Teoría de Funcional de la Densidad (DFT) en la aproximación de Gradiente Generalizado, es la metodología teórica utilizada en este trabajo para realizar cálculos de estructura geométrica y electrónica de primeros principios, en los sistemas que se proponen. Este formalismo se presenta de una forma breve en el capítulo 2, omitiendo los detalles que pueden ser consultados en la bibliografía. En el capítulo 3 referente a los resultados, se reportan las configuraciones más estables obtenidas de los cálculos de primeros principios. Se reportan así mismo, los cambios en estructura geométrica que confieren las moléculas con tioles a los cúmulos de oro y la densidad de estados electrónicos de los cúmulos de oro y del sistema cúmulo-molécula-cúmulo obtenida y que permitirán establecer las conclusiones pertinentes en el capítulo 4.

# Capítulo 2

## MARCO TEÓRICO

Una vez que se generan las configuraciones iniciales para los sistemas que se proponen, se procede a hacer lo que llamamos un relajamiento de las coordenadas atómicas, haciendo uso de la mecánica cuántica y los métodos de aproximación de que se dispone.

Los cálculos de estructura electrónica, se realizan de acuerdo al método implementado en el programa *SIESTA* [40] (que es construido en lenguaje de programación *FORTRAN*) y que hace uso de la Teoría de Funcional de la Densidad (DFT). En este capítulo, se hace una breve descripción de esta teoría y de las aproximaciones que se utilizan.

## 2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

La ecuación de Schrödinger se escribe como:

$$\widehat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

donde el hamiltoniano en el caso de un sistema de  $N$  átomos y  $n$  electrones es:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{\nabla_{\alpha}^2}{M_{\alpha}} - \frac{\hbar^2}{2M_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta>\alpha}^N \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|} \quad (2.2)$$

o también

$$\widehat{H} = \widehat{T}_r + \widehat{T}_R + \widehat{V}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \widehat{V}(\vec{r}_i, \vec{R}_j) + \widehat{V}(\vec{R}_i, \vec{R}_j) \quad (2.3)$$

donde  $T_r$  es la energía cinética de los electrones,  $T_R$  es la energía cinética de los núcleos,  $V(r_i, r_j)$  y  $V(R_i, R_j)$  corresponden al potencial de interacción para electrones y núcleos respectivamente y  $V(r_i, R_j)$  es el potencial de interacción entre núcleos y electrones.

La aproximación de Born-Oppenheimer, representa un primer paso para facilitar un acercamiento a la función de onda[41]. Puesto que los núcleos son bastante mas pesados que los electrones, una buena aproximación sería considerar que la energía cinética de los núcleos es pequeña en comparación con la energía cinética que tienen los electrones y por lo tanto que los electrones se mueven en un campo producido por los núcleos fijos.

Con esta consideración se puede establecer al término  $\widehat{T}_R$  como una perturbación y tratar el problema con la Teoría de Perturbaciones. A orden cero de acuerdo a esta Teoría ( $M_R \gg m_e$ ) el Hamiltoniano no esta perturbado y 2.3 se reduce a un hamiltoniano electrónico:

$$\widehat{H}_e = \widehat{T}_r + \widehat{V}(r_i, r_j) + \widehat{V}(r_i, R_j) \quad (2.4)$$

del que son conocidas en principio sus eigenfunciones:

$$\widehat{H}_e \phi(r_i, R_j) = E_e(R_j) \phi(r_i, R_j) \quad (2.5)$$

Se puede expandir la función de onda  $\Psi$  de la ecuación 2.1 en la base formada por las eigenfunciones del Hamiltoniano electrónico:

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = \sum_n \varphi_n(\vec{R}_j) \phi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \quad (2.6)$$

Sustituyendo en la ecuación 2.1, multiplicando por  $\phi_m^*(\vec{r}, \vec{R})$  e integrando, tenemos la siguiente ecuación:

$$(\widehat{T}_R + E_e(\vec{R}) - E) \varphi_m(\vec{R}) = \sum_n \widehat{\Lambda}_{mn} \varphi_n(\vec{R}) \quad (2.7)$$

En donde:

$$\widehat{\Lambda}_{mn} = \frac{\hbar^2}{M_R} \sum_j \phi_m^*(\vec{r}, \vec{R}) \frac{\partial}{\partial R_j} \phi_n(\vec{r}, \vec{R}) dr \frac{\partial}{\partial R_j} - \int \phi_m^*(\vec{r}, \vec{R}) \widehat{T}_R \phi_n(\vec{r}, \vec{R}) dr \quad (2.8)$$

Si el operador  $\widehat{\Lambda}_{mn}$  es pequeño de tal forma que pueda considerarse como una perturbación, a orden cero la ecuación 2.7 es la ecuación de Schöendinger de los nucleos moviendose en el campo efectivo producido por los electrones, de la cual podemos determinar la energía del sistema y las correspondientes funciones  $\varphi_n(\vec{R})$ .

El termino perturbativo en este caso, se puede aproximar a cero debido a que la variación de las funciones  $\phi_n$  cerca del mínimo del potencial efectivo electrónico es pequeña.  $\widehat{\Lambda}_{mn}$  contiene los terminos de energía vibracional de los nucleos que son pequeños en comparación con la energía de transición entre estados electrónicos; este operador también contiene terminos de energía rotacional de la molécula que son aún más pequeña.

## 2.2. Ecuaciones de Kohn y Sham

Después de separar la dependencia del movimiento de núcleos en las ecuaciones de Schödinger, se resuelve el problema electrónico. La técnica utilizada en este trabajo para la solución, es la llamada Teoría de Funcional de la Densidad (DFT) que se describe a continuación de una forma general.

Una primera aproximación a la solución del problema electrónico, es la aproximación de campo autoconsistente (Ecuaciones de Hartree-Fock), cuya descripción es de un electrón sometido a el campo promedio producido por los demás electrones y los iones. La función de onda inicial que se propone, es una función antisimetrizada, lo que da origen a un término adicional a la energía del sistema, llamado energía de intercambio.

Por otra parte una forma de reducir el número de grados de libertad del sistema es introducir la densidad electrónica del mismo como variable fundamental. Hohenberg y Kohn[42] además de plantear lo anterior, consideran que esta densidad es única y que esta determina la forma del potencial externo; de esta forma la energía del estado base del sistema esta determinada por la densidad. Hohenberg y Kohn definen la energía del sistema como un funcional de la densidad electrónica:

$$E[\rho] = \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[\rho(\vec{r})] \quad (2.9)$$

donde  $V[\rho(\vec{r})]$  es el potencial externo (producido por los iones en esta aproximación), el segundo término es la energía de Hartree y

$G[\rho(\vec{r})]$  es la función universal de Hohenberg y Kohn[42] que contiene los términos de energía cinética y energía intercambio.

Kohn y Sham[43] consideran que la descripción de Hartree-Fock es incompleta e introducen otra corrección a la energía del sistema llamada energía de correlación<sup>1</sup>, esta es introducida junto con el término de energía de intercambio en el funcional universal:

$$G[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (2.10)$$

donde  $T_s$  es la energía cinética del sistema de electrones sin interacción y con densidad  $\rho(\vec{r})$  y  $E_{XC}$  es la energía de intercambio y correlación del sistema con densidad  $\rho(\vec{r})$ .

Utilizando el principio variacional, se considera que el funcional  $E[\rho]$  es un mínimo para la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$

$$\delta E[\rho] = 0 \quad (2.11)$$

Se define

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) v_{XC}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.12)$$

donde  $v_{XC}$  es la energía de intercambio y correlación por electrón.

Considerando un conjunto de estados doblemente ocupados  $\Psi_i$  además de la condición de normalización:

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = 1 \quad (2.13)$$

---

<sup>1</sup>La energía de correlación surge de considerar orbitales excitados en la expansión de la función de onda. A la teoría que proyecta esta consideración, se le conoce como Interacción de Configuraciones (CI)[41]

donde

$$\rho(\vec{r}) = |\Psi_i|^2 \quad (2.14)$$

y haciendo uso de la ecuación (2.11), tenemos la siguiente ecuación:

$$\widehat{H}^{KS}\Psi_i = \epsilon_i\Psi_i \quad (2.15)$$

en donde

$$H^{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (2.16)$$

es el hamiltoniano de Kohn y Sham y donde  $V$ ,  $V_H$  y  $V_{XC}$  son los potenciales externo, de Hartree y de intercambio y correlación respectivamente. Así la energía total del sistema es:

$$E_{TOT} = 2 \sum_i \epsilon_i + \frac{e^2}{2} \left[ \sum_{\ell,\ell'} \frac{Z_\ell Z_{\ell'}}{|\vec{R}_\ell - \vec{R}_{\ell'}|} - \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right] + \int \rho(\vec{r}) d(\vec{r}) [V_{XC}[\rho(\vec{r})] - \mu_{XC}[\rho(\vec{r})]] d\vec{r} \quad (2.17)$$

en donde

$$\mu_{XC}[\rho(\vec{r})] = \frac{d}{d\rho} \rho(\vec{r}) V_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (2.18)$$

La energía total no es la suma de los eigenvalores de la ecuación de Kohn y Sham (ecuación 2.15), por que se estan sobre contando los efectos de la interacción electrón-electrón en la energía de

Hartree y en la energía de intercambio y correlación[44]. La solución de la ecuaciones de Kohn y Sham se aproxima de forma numérica y requiriendo autoconsistencia como se explicará mas adelante.

### 2.3. Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA)

Para la solución de las ecuaciones de Kohn y Sham, se requiere del conocimiento del potencial de intercambio y correlación. En la aproximación de Gradiente Generalizado se propone la energía de intercambio y correlación por electrón, no solo como función de la densidad electrónica sino también dependiente del gradiente de la misma.

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r})v_{XC}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]d\vec{r} \quad (2.19)$$

Esta aproximación es útil para compuestos de moléculas como las que se estudian en este trabajo, esto debido a que la densidad electrónica no puede ser considerada más como una densidad uniforme como es proyectado en la aproximación de Densidad Local (LDA); concretamente la energía de intercambio y correlación de los sistemas mencionados, se desvía del resultado de un gas uniforme de electrones.

Esta desviación puede ser expresada en función del gradiente y de derivadas espaciales de ordenes mayores de la densidad de carga total. Es importante señalar que Gradiente Generalizado mejora los resultados que se puedan obtener de utilizar la aproximación de

Densidad Local, pero solo para sistemas donde hay pequeñas variaciones de la densidad de carga ( $\nabla\rho \rightarrow 0$ ).

En este trabajo, se utiliza la forma funcional de la energía de intercambio y correlación en la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [45, 46]:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d\vec{r} f(\rho_{\downarrow}, \rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}) \quad (2.20)$$

donde  $\rho_{\downarrow}$  y  $\rho_{\uparrow}$  es la densidad de electrones con espín hacia abajo y espín hacia arriba respectivamente. El funcional de intercambio se propone como:

$$E_X^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \frac{1}{2} E_X^{GGA}[2\rho_{\uparrow}] + \frac{1}{2} E_X^{GGA}[2\rho_{\downarrow}] \quad (2.21)$$

con

$$E_X^{GGA}[\rho] = \int d\vec{r} \rho \epsilon_X[\rho] F_X^{PBE}(s)$$

en donde

$$\epsilon_X[\rho] = -\frac{3k_f}{4\pi}, \quad k_f = (3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}}, \quad s = \frac{\nabla\rho}{2k_f\rho}$$

y también

$$F_X^{PBE}(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu s^2}{k}}$$

donde  $\mu = 0,21951$  y  $k = 0,804$ .

El funcional de correlación se propone como:

$$E_C^{GGA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int d\vec{r} \rho \left\{ \varepsilon_C(r_s, \xi) + H^{PBE}(r_s, \xi, t) \right\} \quad (2.22)$$

donde

$$\begin{aligned} r_s &= \left( \frac{3}{4\pi\rho} \right), & \xi &= \frac{\rho_\uparrow - \rho_\downarrow}{\rho}, & t &= \frac{|\nabla\rho|}{2k_s\phi\rho} \\ \phi &= \frac{1}{2} \left[ (1 + \xi)^{\frac{2}{3}} + (1 - \xi)^{\frac{2}{3}} \right], & k_s &= \left( \frac{4k_f}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \\ H^{PBE} &= \gamma\phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[ \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2t^4} \right] \right\} \\ A &= \frac{\beta}{\gamma} \left[ \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_C}{\gamma\phi^3} \right\} - 1 \right]^{-1} \end{aligned}$$

y  $\gamma = 0,0031091$ ,  $\beta = 0,066725$

## 2.4. Pseudopotenciales

Es necesario hacer otra aproximación más en este formalismo, esto para facilitar la forma de obtener la solución al problema electrónico. El potencial externo o iónico se puede escribir de otra forma: el potencial electrostático de interacción con los núcleos y un potencial modelo que reemplaza a la interacción con los electrones de coraza, llamado pseudopotencial. Así, los pseudopotenciales modelan la interacción entre los electrones de coraza y los electrones de valencia.

Se puede ver una ventaja de utilizar pseudopotenciales cuando se

piensa en los recursos que se requieren para llevar a cabo un cálculo “all-electron”. En un cálculo de este último tipo, se requiere un conjunto muy grande de funciones en la expansión de los orbitales moleculares y también es necesario seguir el comportamiento oscilatorio de las funciones de onda de los electrones de valencia en la región de la coraza. Esto requiere tiempos de computo muy grandes.

Por otra parte la razón física detrás de los pseudopotenciales, es que las funciones de onda de los electrones de coraza de un átomo, permanecen sin cambio cuando son localizados en ambientes químicos distintos. En los sólidos por ejemplo, los electrones que juegan el papel fundamental en lo que a propiedades de conducción respecta, son los electrones de valencia.

Además los electrones de coraza para el caso de átomos cuya masa es relativamente grande, no son importantes para la descripción de la naturaleza del enlace entre dos átomos. La mayor contribución de los electrones de coraza al enlace químico, es forzar la ortogonalidad entre las funciones de onda de los electrones de valencia y las funciones de los electrones de carozo[47].

Para generar el pseudopotencial, se desarrollan cálculos “all-electron” en el estado base (y algunos estados excitados) para un determinado átomo, utilizando una forma dada del potencial de intercambio y correlación. Se obtienen entonces un conjunto de eigenfunciones y eigenvalores para los electrones de valencia del átomo.

Se elige una forma parametrizada del pseudopotencial. Los parámetros de este pseudopotencial, son ajustados de tal forma que en un cálculo utilizando el pseudopotencial (además del mismo potencial de intercambio y correlación que se uso en el cálculo “all-electron”),

se conserve la norma. Esto es, las pseudofunciones de onda de los electrones de valencia y sus magnitudes (densidad de carga) deberán de estar en correspondencia con las eigenfunciones de onda reales<sup>2</sup> fuera de un radio de corte  $r_c$  y los pseudoeigenvalores deberán coincidir con los eigenvalores reales.

El radio de corte  $r_c$  es el radio de una circunferencia que delimita la región de interacción de los electrones de coraza. Así se garantiza la generación de pseudofunciones de onda que aproximan las funciones de onda reales de los electrones de valencia, fuera de un radio de corte  $r_c$  de la coraza. Aquí se utiliza el método propuesto por Troullier y Martins[47] para la generación del pseudopotencial. Primero se considera al pseudopotencial como la suma de una parte local y una parte no local del mismo:

$$\widehat{V}^{PP}(\vec{r}) = \widehat{V}_L^{PP}(\vec{r}) + \sum_{\ell} \widehat{V}_{NL,\ell}^{PP}(\vec{r})P_{\ell} \quad (2.23)$$

donde  $P_{\ell}$  es el proyector de momento angular  $\ell$ . Cada componente de momento angular de las funciones de onda de los electrones de valencia “verá” un pseudopotencial distinto, por ello la parte no local depende de las componentes de momento angular. La parte no local del pseudopotencial es escrita en la forma de Kleinman y Bylander[48]

$$V_{NL,\ell}^{KB}(q, q') = \frac{1}{\Omega \langle \phi_{\ell}^{PP}(\vec{r}) | V_{NL}(\vec{r}) | \phi_{\ell}^{PP}(\vec{r}) \rangle} \left[ \int_0^{\infty} \phi_{\ell}^{PP}(\vec{r}) V_{NL,\ell}(\vec{r}) j_{\ell}(|qr|) r^2 dr \right] \times \\ \times \left[ \int_0^{\infty} \phi_{\ell}^{PP}(\vec{r}) V_{NL,\ell}(\vec{r}) j_{\ell}(|q'r|) r^2 dr \right] \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}(q) Y_{\ell m}^*(q') \quad (2.24)$$

<sup>2</sup>En este caso concretamente, entenderemos como eigenfunciones de onda reales y eigenvalores reales como aquellos obtenidos del cálculo “all-electron”

donde  $\Omega$  es el volumen de la celda unitaria,  $j_l$  son las funciones esféricas de Bessel y  $\phi_\ell^{PP}$  son las pseudofunciones de onda que incluyen el momento angular  $\ell$  y que se verá mas adelante como son obtenidas. El potencial no local  $V_{NL,\ell}(\vec{r})$  es:

$$V_{NL,\ell}(\vec{r}) = V_{ion,\ell}^{PP}(\vec{r}) - V_L^{PP}(\vec{r}) \quad (2.25)$$

donde  $V_{ion,\ell}^{PP}(\vec{r})$  es el potencial obtenido de sustraer el pseudopotencial de Hartree y el pseudopotencial de intercambio y correlación a el pseudopotencial de apantallamiento de los electrones de valencia.

$$V_{ion,\ell}^{PP}(\vec{r}) = V_{scr,\ell}^{PP}(\vec{r}) - V_H^{PP}(\vec{r}) - V_{XC}^{PP}(\vec{r}) \quad (2.26)$$

en donde los potenciales  $V_H^{PP}(\vec{r})$  y  $V_{XC}^{PP}(\vec{r})$  son escritos a partir de las pseudofunciones de onda y  $V_{scr,\ell}^{PP}(\vec{r})$  es el potencial de apantallamiento obtenido de la ecuación de Shödinger radial para los electrones de valencia, o sea:

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + V(\rho, \vec{r}) \right] r R_{n\ell}(\vec{r}) = \varepsilon_{n\ell} r R_{n\ell}(\vec{r}) \quad (2.27)$$

de donde

$$V_{scr,\ell}^{PP}(\vec{r}) = \varepsilon_\ell - \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r R_\ell^{PP}(\vec{r})} \frac{d^2}{dr^2} [r R_\ell^{PP}(\vec{r})] \quad (2.28)$$

donde  $R_\ell^{PP}(\vec{r})$  son las pseudofunciones de onda de Kerker[49], definidas como:

$$R_\ell^{PP}(\vec{r}) = \begin{cases} R_\ell^{ae}(\vec{r}) & si \quad r \geq r_c \\ r^\ell \exp[p(r)] & si \quad r < r_c \end{cases}$$

en donde  $R_l^{ae}$  son las funciones radiales obtenidas del cálculo “all-electron” y  $p(r)$  es un polinomio de orden  $n$

$$p(r) = C_0 + \sum_{i=2}^n C_i r^i \quad (2.29)$$

en donde los coeficientes son determinados a partir de las condiciones de conservación de carga dentro del radio de corte  $r_c$  y continuidad de las pseudofunciones de onda y sus primeras derivadas. Los coeficientes adicionales, son determinados al requerir convergencia rápida de la energía total.

## 2.5. Bases

El método de Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (LCAO) es la aproximación que se utiliza para la expansión de las funciones de onda en la búsqueda de la solución a las ecuaciones de Kohn y Sham. *SIESTA* utiliza concretamente la forma de expansión propuesta por Sankey y Niklewski[50]; en este método se sugiere la expansión de la función de onda en pseudorbitales atómicos (PAO's).

Utilizando el pseudopotencial como se vió en la sección anterior, se obtienen los pseudorbitales atómicos de los electrones de valencia para un átomo en el estado base. En la aproximación de enlace fuerte (tigh-binding) se utilizan funciones de onda atómicas que tienen un largo rango (largo alcance) y por lo tanto se tienen que evaluar un número muy grande de elementos matriciales.

Sankey y Niklewski imponen a los pseudorbitales atómicos que

sean de corto alcance e imponen la condición de frontera de que estos pseudorbitales se anulen fuera de un cierto radio de corte:

$$\phi^{PAO}(\vec{r})|_{r=r_c} = 0 \quad (2.30)$$

Esta condición de frontera, induce una pequeña contribución de orbitales excitados del átomo dentro del radio  $r_c$  y la importancia practica que tiene, es que los elementos de matriz entre orbitales lo suficientemente alejados serán nulos, reduciendo considerablemente el tiempo de cómputo.

Se consideran de esta forma una base de estos pseudorbitales atómicos, localizados en las posiciones de los núcleos en la que se expande la función de onda<sup>3</sup>

$$|\Psi_i\rangle = \sum_{\mu,\ell} C_i(\mu,\ell) |\phi_{\mu}^{PAO}(\vec{r} - \vec{R}_{\ell})\rangle \quad (2.31)$$

donde  $\ell$  es el subíndice que refiere la posición del ión  $\ell$  y el subíndice  $\mu$  refiere los estados que se consideran  $\mu = s, p_x, p_y, p_z$ , etc.

Para obtener los elementos de matriz de la representación matricial del hamiltoniano de Kohn y Sham, se minimiza la energía  $\epsilon_i$  en la ecuación electrónica(2.15)

$$\frac{\delta \epsilon_i}{\delta C_i(\mu,\ell)} = 0 \quad \forall \mu, \ell \quad (2.32)$$

en donde

---

<sup>3</sup>Esta base es conocida como base tipo Wannier[51].

$$\epsilon_i = \frac{\langle \Psi_i | \widehat{H}^{KS} | \Psi_i \rangle}{\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle}$$

La ecuación (2.32) nos conduce al conjunto de ecuaciones:

$$\sum_{\mu, \ell} (\widehat{H}^{KS})_{\ell k}^{\mu\nu} C_i(\mu, \ell) = \epsilon_i \sum_{\mu, \ell} S_{\ell k}^{\mu\nu} C_i(\mu, \ell) \quad (2.33)$$

en donde  $(\widehat{H}^{KS})_{\ell k}^{\mu\nu}$  son los elementos de matriz del hamiltoniano electrónico de Kohn y Sham y  $S_{\ell k}^{\mu\nu}$  son los elementos de la matriz de traslape

$$\begin{aligned} (\widehat{H}^{KS})_{\ell k}^{\mu\nu} &= \langle \phi_{\mu}^{PAO}(\vec{r} - \vec{R}_{\ell}) | \widehat{H}^{KS} | \phi_{\nu}^{PAO}(\vec{r} - \vec{R}_k) \rangle \\ S_{\ell k}^{\mu\nu} &= \langle \phi_{\mu}^{PAO}(\vec{r} - \vec{R}_{\ell}) | \phi_{\nu}^{PAO}(\vec{r} - \vec{R}_k) \rangle \end{aligned} \quad (2.34)$$

El sistema de ecuaciones (2.33) tendrá solución solo si se cumple la siguiente ecuación:

$$\det |H^{KS} - \epsilon S| = 0 \quad (2.35)$$

donde  $H^{KS}$  es la representación matricial del hamiltoniano electrónico en la base considerada y  $S$  es la representación matricial de la función de traslape en la misma base.

La solución de las ecuaciones (2.35), proporciona un conjunto de eigenvalores  $\epsilon$  que se pueden sustituir en las ecuaciones (2.33) y de esta manera buscar el valor de los coeficientes  $C_i(\mu, \ell)$ . Con estos últimos, se obtiene la correspondiente aproximación a los orbitales moleculares (ecuación 2.31). Así se construye la densidad electrónica

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\Psi_i|^2$$

que se introduce en los funcionales de Hartree, de intercambio y correlación y en el pseudopotencial, esto para construir el nuevo hamiltoniano de Kohn y Sham y con este hamiltoniano se vuelve a buscar la solución para la ecuación electrónica (ecuación 2.15), completando de esta forma un ciclo en el proceso de autoconsistencia y el proceso continua hasta obtener la convergencia de las funciones de onda.

Los elementos de matriz correspondientes a la energía cinética, energía de intercambio y correlación y el potencial iónico son:

$$\begin{aligned} T_{\ell k}^{\mu\nu} &= \langle \phi_{\mu}^{PAO}(\vec{r} - \vec{R}_{\ell}) | \frac{p^2}{2m} | \phi_{\nu}^{PAO}(\vec{r} - \vec{R}_k) \rangle \\ (E_{XC})_{\ell k}^{\mu\nu} &= \langle \phi_{\mu}^{PAO}(\vec{r} - \vec{R}_{\ell}) | E_{XC}^{GGA}[\rho] | \phi_{\nu}^{PAO}(\vec{r} - \vec{R}_k) \rangle \\ V_{\ell k}^{\mu\nu} &= \langle \phi_{\mu}^{PAO}(\vec{r} - \vec{R}_{\ell}) | V_{ION}[\rho] + V_{PS}[\rho] | \phi_{\nu}^{PAO}(\vec{r} - \vec{R}_k) \rangle \end{aligned}$$

estas integrales, son evaluadas según la metodología propuesta por Sankey y Niklewski[50].

## 2.6. Fuerzas Interatómicas

Una vez obtenida la convergencia de las funciones de onda, *SIESTA* realiza una optimización estructural del sistema; para hacer esto, se calculan las fuerzas que actúan sobre cada uno de los átomos. Si dichas fuerzas son menores a un cierto valor (obviamente cercano a

ceros), entonces se dice que el sistema se encuentra en un mínimo de energía.

En el caso contrario, se hace una minimización de la energía del sistema utilizando la técnica de Gradiente Conjugado (CG)[44, 51], donde básicamente se indagamos las direcciones preferentes en la búsqueda del mínimo de una función. Las fuerzas se calculan haciendo uso del teorema de Hellmann-Feynman[50], cuya expresión es:

$$F_k = \frac{\delta E_T}{\delta R_k} \quad (2.36)$$

en donde  $E_T$  es la energía total del sistema y  $R_k$  son las coordenadas de los iones.

Las coordenadas obtenidas de la minimización, se toman como las nuevas coordenadas de los iones que se introducirán como condiciones iniciales en las ecuaciones de Kohn y Sham y se procede a la búsqueda de una nueva solución y así sucesivamente.

# Capítulo 3

## RESULTADOS

Para realizar los cálculos de estructura electrónica, se utiliza una base formada por cinco pseudorbitales  $d$ , tres pseudorbitales  $p$  y dos pseudorbitales  $s$  para el oro. Se utilizan para el azufre cinco pseudorbitales  $d$ , seis pseudorbitales  $p$  y dos pseudorbitales  $s$  y de la misma manera, se utilizan tres pseudorbitales  $p$  y un pseudorbital  $s$  para el carbono y un pseudorbital  $s$  para el hidrógeno.

### 3.1. Estructuras Estables del Sistema $Au_{13}$ (Propiedades Estructurales y Electrónicas)

Se presentan en esta sección, las estructuras optimizadas para la configuración de  $Au_{13}$ . Se reportan cuatro isómeros, tres de ellos tienen una configuración geométrica dominada por una alta simetría (cuboctaedro(FCC), icosaedro(ICO), estructura plana(PAP)) y el otro isómero no tiene una simetría definida (amorfo(AMO)) (figura 3.1). La estructura de menor energía que se obtuvo es la configuración Amorfa siguiendo la estructura Plana como se puede ver en la tabla 3.1.

| ISÓMERO     | ENERGÍA       | $\Delta E$ |
|-------------|---------------|------------|
| amorfo      | -11710.392 eV | 0 eV       |
| plano       | -11710.358 eV | 0.034 eV   |
| cuboctaedro | -11709.649 eV | 0.743 eV   |
| icosaedro   | -11709.168 eV | 1.224 eV   |

Cuadro 3.1: Energía Total de los isómeros  $Au_{13}$

La motivación de proponer la estructura plana, es que se han encontrado configuraciones estables de cúmulos de entre 3 y 6 -

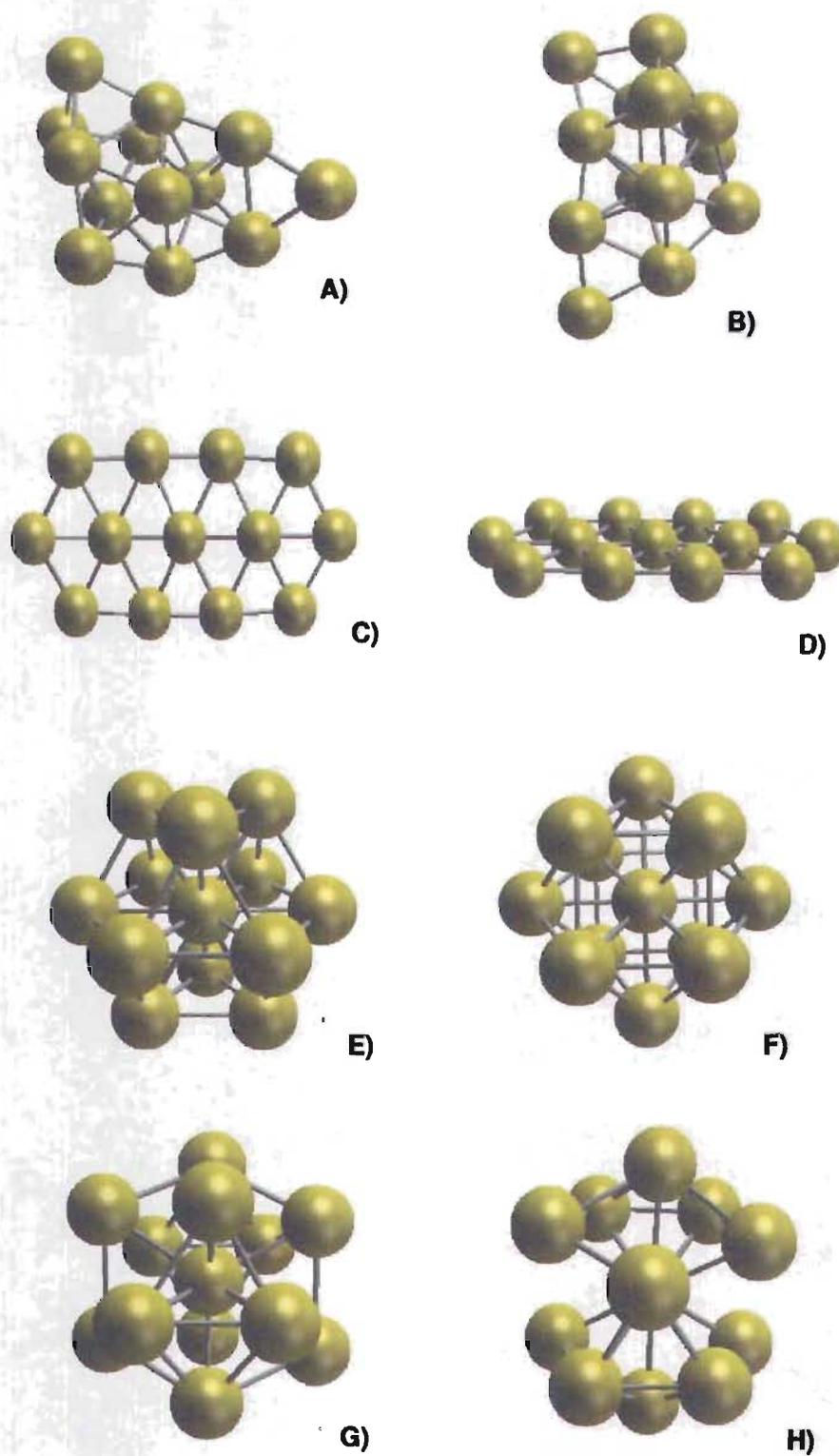


Figura 3.1: Dos vistas de las configuraciones estables del sistema  $Au_{13}$ : A) y B), Estructura Amorfa; C) y D), Estructura Plana; E) y F), Estructura Cuboctaedra; G) y H) Estructura Icosaedra.

átomos de oro unidas a moléculas de metilthiolato y que presentan una estructura plana[39, 52]. Anticipando los resultados del presente trabajo, las estructuras de mas baja energía que se obtuvieron para los sistemas  $Au_{13}-S-C_nH_{2n}-S-Au_{13}$  con  $n = 2, 3$ , corresponden a aquellas estructuras formadas a partir de la estructura plana.

Por otra parte, se propone el isómero amorfo considerando los resultados obtenidos por diversos grupos[53-56] , los cuales presentan cúmulos metálicos desordenados de distintos tamaños (entre ellos se encuentran los cúmulos de oro) y que son estructuras de mas baja energía que las estructuras que poseen una alta simetría. La estructura amorfa que se propone en este trabajo es la más representativa de entre un conjunto de estructuras amorfas obtenidas en una búsqueda de dinámica molecular.

Se presentan a continuación las propiedades estructurales a través de histogramas de distancias interatómicas para el sistema  $Au_{13}$  (figuras 3.2 y 3.3). Como se mencionó anteriormente, se proponen como condiciones iniciales, tres sistemas  $Au_{13}$  dominados por una alta simetría y uno amorfo. Los sistemas que se obtienen después de la optimización son ligeramente modificados respecto de las condiciones iniciales.

El caso del sistema icosaedro es el más notorio en cuanto a los cambios de su estructura se refiere. La simetría que lo caracterizaba se ve modificada como se puede observar en la figura 3.3 en donde las poblaciones de distancias interatómicas se distribuyen de forma irregular. La búsqueda del estado de energía mínima en la optimización de este sistema, da como resultado una redistribución de las posiciones de los átomos y se tiende al rompimiento de algunos enlaces como se puede apreciar en la figura (3.1; G) y H).

El sistema que posee el tamaño mas grande de entre los cuatro isómeros (DMAX), es la configuración plana. Este mismo isómero posee la distancia promedio a primeros vecinos (DPPV) mas pequeña, así en este caso se puede decir que en general los átomos tienen la tendencia a estar mas cerca unos de otros (hay una atracción mayor) que en los otros isómeros.

Se presentan ahora las propiedades electrónicas del sistema  $Au_{13}$  para los cuatro isómeros que se propusieron. La configuración de energía mas baja que se obtiene de la optimización, es la correspondiente al isómero amorfo (tabla 3.2), como ya hizo notar anteriormente.

Una de las características inherentes a la naturaleza de los conductores y tal vez la más importante, es la brecha de energía que los caracteriza. Trasladamos este concepto de conductividad e inferimos la validez para los sistemas finitos (como los sistemas que se estudian en este trabajo) y en este caso definimos una brecha de como la diferencia en energía entre el orbital desocupado de energía mas baja LOMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) y la energía del orbital ocupado de mas alta energía HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital).

Las configuraciones icosaedrales y plana presentan una brecha de energía HOMO-LUMO mas grande que la que tienen los otros isómeros, es decir, los isómeros amorfo y cubo-octaedral tienen, un HOMO-LUMO mas pequeño lo que permite indagar la capacidad de conducción de electrones entre los isómeros. Definimos el nivel de Fermi como la energía del punto medio entre los niveles HOMO y LUMO.

Como se puede ver en los histogramas de los estados electrónicos

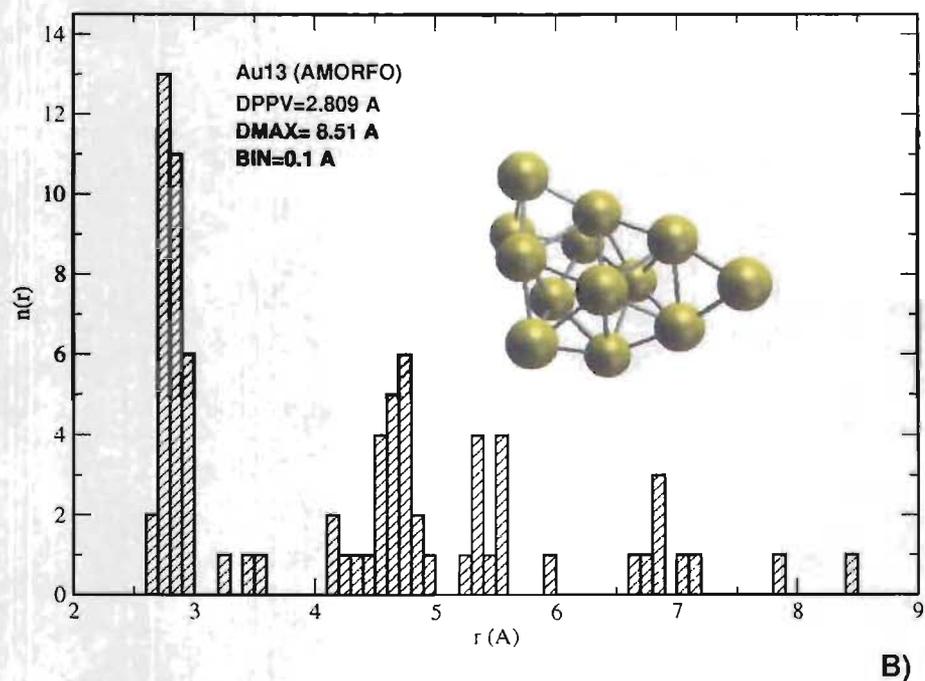
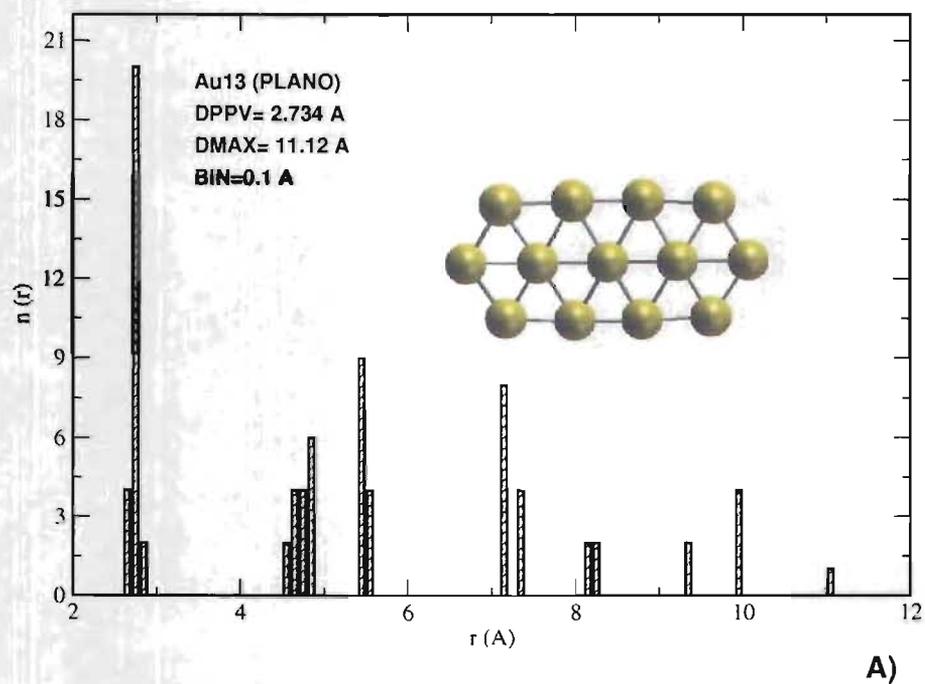
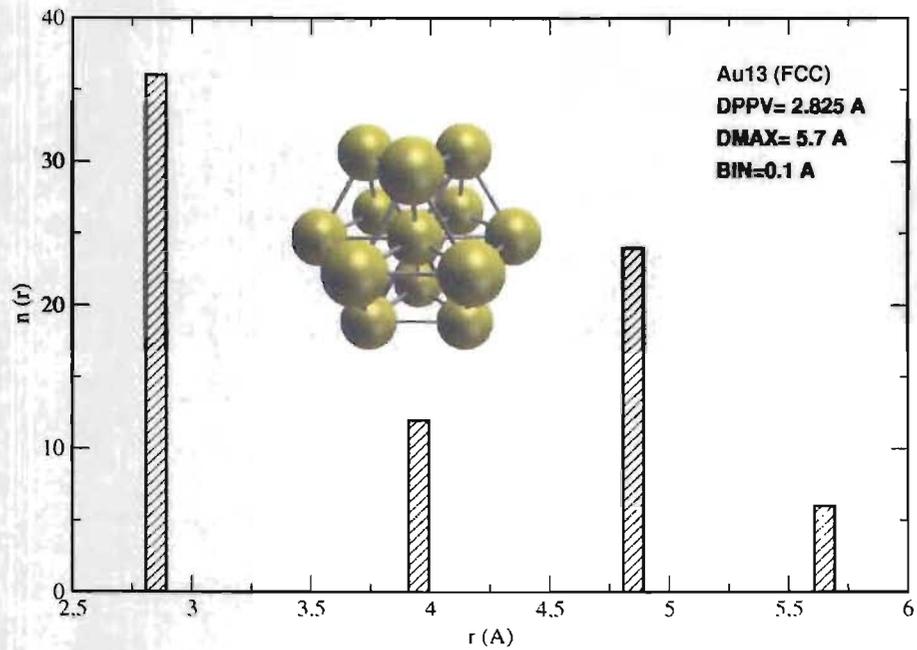
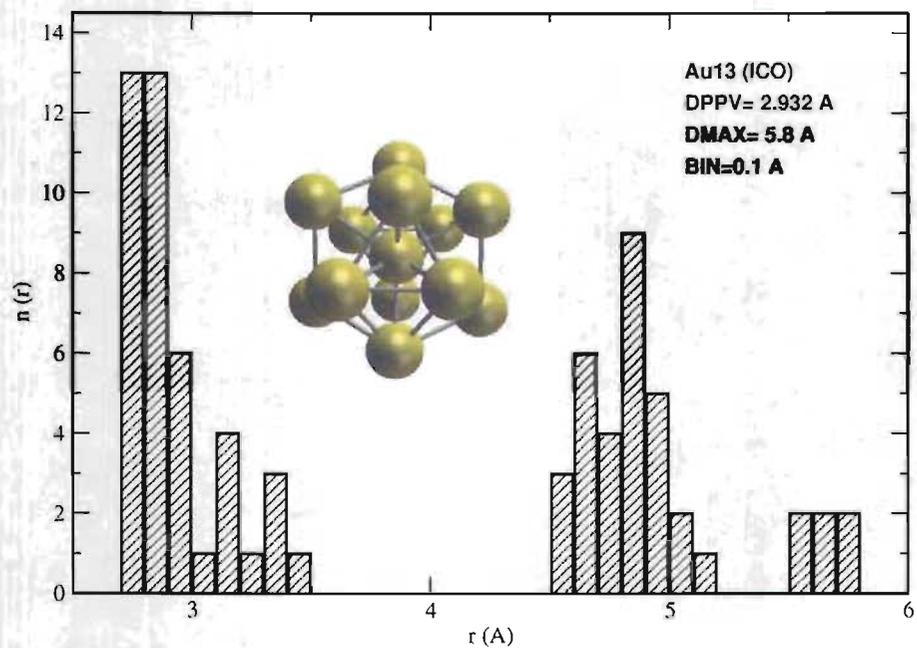


Figura 3.2: Histograma de Distancias Interatómicas del Sistema  $Au_{13}$  para las configuraciones: A) Estructura Plana y B) Estructura Amorfa. DPPV es la Distancia Promedio a Primeros Vecinos, DMAX es el tamaño del sistema y BIN es el ancho de las barras.



C)



D)

Figura 3.3: Histograma de Distancias Interatómicas del Sistema  $Au_{13}$  para las configuraciones: C) Estructura Cuboctaedral y D) Estructura Icosaedral. DPPV es la Distancia Promedio a Primeros Vecinos, DMAX es el tamaño del sistema y BIN es el ancho de las barras.

| ISÓMERO     | HOMO-LUMO |
|-------------|-----------|
| amorfo      | 0.950 eV  |
| plano       | 0.138 eV  |
| cuboctaedro | 0.755 eV  |
| icosaedro   | 0.275 eV  |

Cuadro 3.2: Valor energético de la brecha HOMO-LUMO de los isómeros  $Au_{13}$

(figura 3.5), la configuración cuboctaedral, es el isómero que presenta una distribución menos aleatoria de sus estados electrónicos, por ejemplo, hay una población mayor de estados cerca de -5.5 eV al comparar con la densidad de estados de los otros isómeros.

Cercana a este valor, se concentra una parte considerable de los estados electrónicos que participarían en el proceso de conducción debido a que se encuentran cerca de la brecha HOMO-LUMO. Este comportamiento lo presentan las cuatro configuraciones.

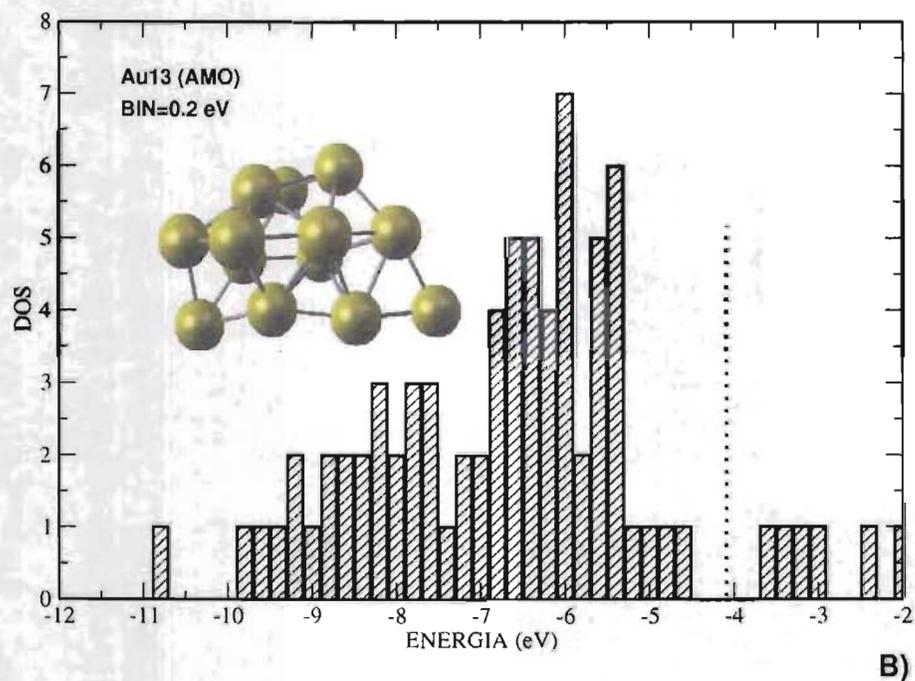
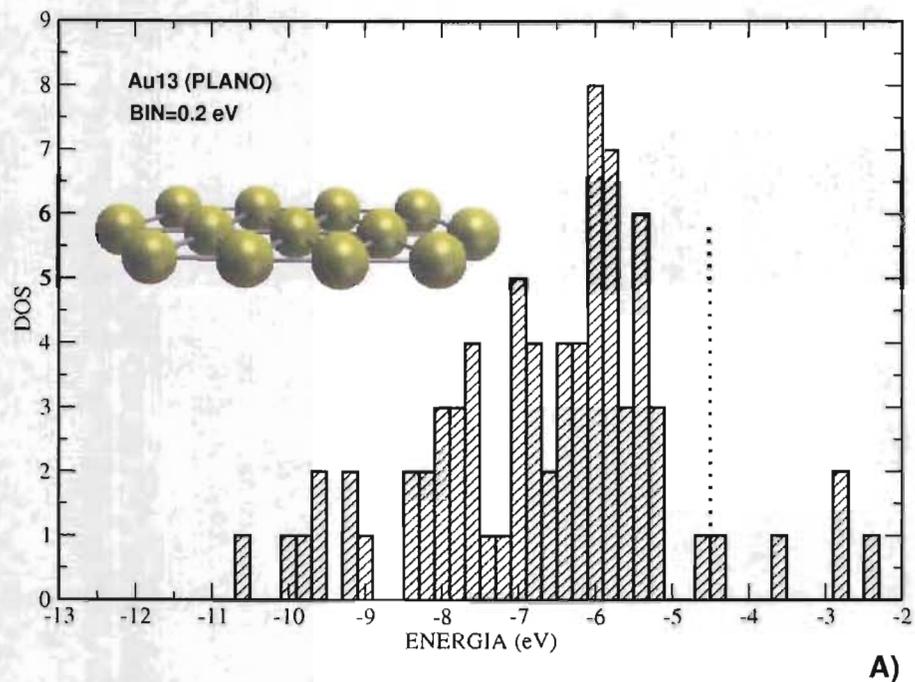


Figura 3.4: Densidad de Estados Electrónicos del Sistema  $Au_{13}$  para las configuraciones: A) Estructura Plana y B) Estructura Amorfa. La energía de Fermi es aproximada al punto medio entre la brecha HOMO-LUMO y se indica con la línea punteada. BIN es el ancho de las barras.

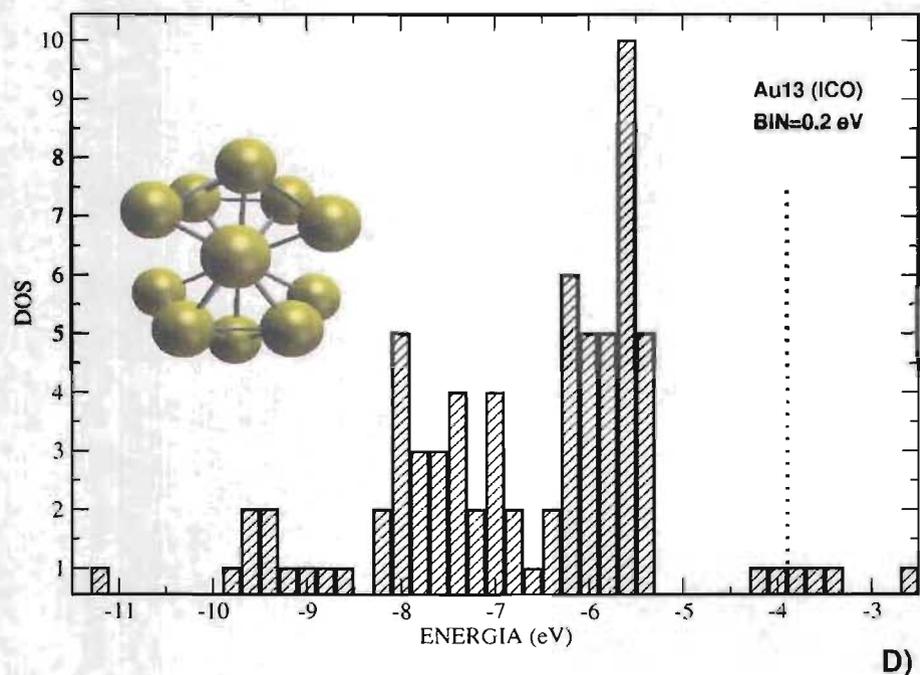
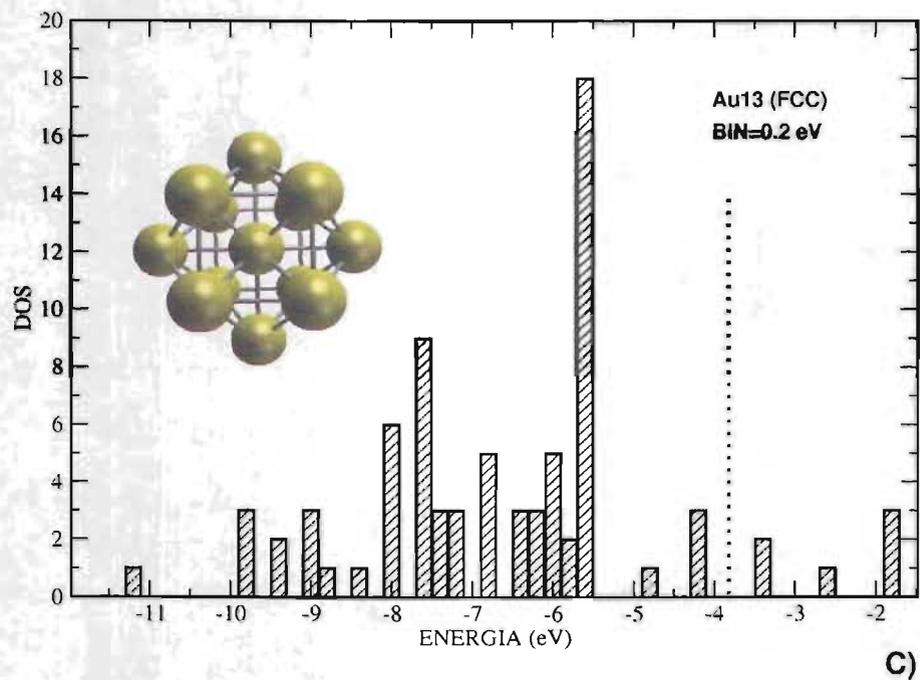


Figura 3.5: Densidad de Estados Electrónicos del Sistema  $Au_{13}$  para las configuraciones: C) Estructura Cuboctaedral y D) Estructura Icosaedral. La energía de Fermi es aproximada al punto medio entre la brecha HOMO-LUMO y se indica con la línea punteada. BIN es el ancho de las barras

### 3.2. Sistema $Au_4 - S - C_2H_4 - S - Au_4$

Antes de iniciar con el estudio de los sistemas  $Au_{13} - S - C_nH_{2n} - S - Au_{13}$  con  $n = 2, 3$ , se pone a prueba el nivel de teoría que se utiliza en este trabajo al tratar de reproducir algunos resultados que existen en la literatura. Nos referimos al sistema  $Au_4 - S - C_2H_4 - S - Au_4$  el cual ha sido estudiado recientemente por Basch y Ratner entre otros sistemas[39, 57].

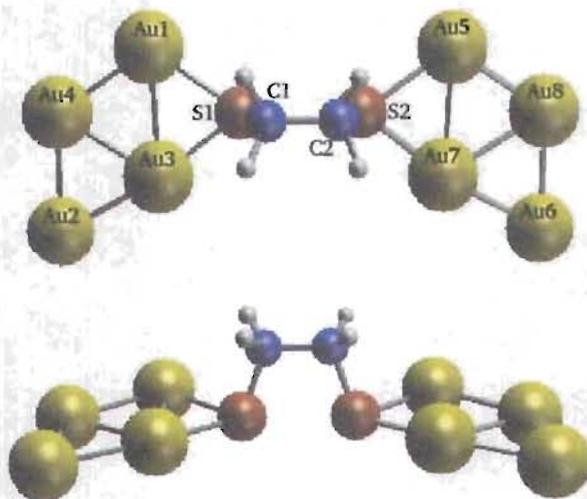


Figura 3.6: Sistema  $Au_4 - S - C_2H_4 - S - Au_4$

Ellos reportan distintos isómeros de este sistema. En el presente trabajo se muestra una configuración obtenida de un cálculo con *SIESTA* (figura 3.6) y se comparan las distancias interatómicas con aquellas obtenidas por Basch y Ratner.

Se puede ver en la tabla (3.3) que las distancias interatómicas

del sistema  $Au_4 - S - C_2H_4 - S - Au_4$  que se obtienen de una optimización en este trabajo, son similares a las obtenidas por Basch y Ratner. Ellos utilizan el programa *Gaussian 98* con un potencial de intercambio y correlación B3LYP[58], una base SKBJ y pseudopotenciales relativistas RCEP para el oro[59], una base CEP-31G y pseudopotenciales CEP para el azufre y el carbono[60] y una base 31G para el hidrógeno[61].

|                    | $Au1 - S1$ | $Au3 - S1$ | $C1 - S1$ | $S2 - C2$ | $S2 - Au5$ | $S2 - Au7$ |
|--------------------|------------|------------|-----------|-----------|------------|------------|
| <i>Gaussian 98</i> | 2.430      | 2.508      | 1.856     | 1.855     | 2.429      | 2.507      |
| <i>SIESTA</i>      | 2.422      | 2.535      | 1.899     | 1.899     | 2.422      | 2.535      |

Cuadro 3.3: Comparación de distancias interatómicas ( $\text{\AA}$ ) entre resultados utilizando *SIESTA* y los resultados de Basch-Ratner para el sistema  $Au_4 - S - C_2H_4 - S - Au_4$

Comparando los resultados obtenidos de nuestra optimización con respecto de aquellos obtenidos por Basch y Ratner para el sistema  $Au_4 - S - C_2H_4 - S - Au_4$ , se puede inferir la efectividad de los métodos de los que se hace uso en este trabajo y se puede decir que la base, así como las aproximaciones utilizadas en nuestros cálculos, son apropiadas para el estudio de las propiedades de los sistemas cúmulo metálico - molécula - cúmulo metálico.

### 3.3. Estructuras Estables Para el Sistema $Au_{13} - S - CH_3$

Para generar las coordenadas iniciales de los sistemas  $Au_{13} - S - C_nH_{2n} - S - Au_{13}$  con  $n = 2, 3$ , se optimizó inicialmente el sistema  $Au_{13} - S - CH_3$ . La forma de esta estructura es sugerida por Larsson *et. al.*[62], en donde el azufre esta enlazado a tres átomos de oro que se ubican sobre la superficie Au(111) de una estructura cuboctaedral para un cúmulo de 13 átomos de oro.

Además de generar el sistema  $Au_{13} - S - CH_3$  con el cúmulo cuboctaedral como es sugerido, en este trabajo se generan otros isómeros haciendo uso de los cúmulos plano, amorfo e icosaedro (figura 3.7) <sup>1</sup>. Como se vió en la sección 3.1, el sistema amorfo de  $Au_{13}$  fue la configuración de mas baja energía siguiendole en orden la estructura plana. Dentro de las configuraciones optimizadas para el sistema  $Au_{13} - S - CH_3$ , ahora la de menor energía es la configuración que contiene a la estructura plana (Tabla 3.4).

| ISOMERO     | ENERGÍA TOTAL | $\Delta E$ |
|-------------|---------------|------------|
| plano       | -12191.337 eV | 0 eV       |
| amorfo      | -12191.214 eV | 0.123 eV   |
| cuboctaedro | -12191.202 eV | 0.135 eV   |
| icosaedro   | -12191.121 eV | 0.216 eV   |

Cuadro 3.4: Energía Total de los isómeros  $Au_{13} - S - C_2H_4 - S - Au_{13}$

En la tabla (3.5) se pueden apreciar las diferencias de distancias

<sup>1</sup>En esta sección y en las que siguen, se utilizarán los nombres plano, icosaedro y cuboctaedro para los distintos isómeros, aunque las estructuras obtenidas de las optimizaciones ya no correspondan propiamente a dichas simetrías.

interatómicas entre los resultados que obtienen Larsson *et. al.* y los correspondientes a los cálculos realizados en *SIESTA*, para el sistema  $Au_{13} - S - CH_3$ , con el cúmulo cuboetaedral.

Larsson *et. al.* reportan una importante distorsión sobre la superficie del cúmulo de oro a la que se encuentra enlazada la molécula. En los cálculos realizados en el presente trabajo, también se encuentran distorsiones considerables de los distintos cúmulos metálicos que aquí se tratan, modificaciones que son conferidas por los elementos de la molécula.

|                        | $Au(111) - S$ | $Au(111) - Au(111)$ | $S - C$ | $C - H$ |
|------------------------|---------------|---------------------|---------|---------|
| Larsson <i>et. al.</i> | 2.551         | 3.622               | 1.840   | 1.098   |
| Este trabajo           | 2.495         | 3.451               | 1.880   | 1.130   |

Cuadro 3.5: Comparación de distancias interatómicas ( $\text{\AA}$ ) entre resultados utilizando *SIESTA* y los resultados de Larsson *et. al.* para el sistema  $Au_{13} - S - CH_3$ .  $Au(111)-S$  es la distancia promedio entre el azufre y los átomos de la cara  $Au(111)$ ;  $Au(111)-Au(111)$  es la distancia promedio entre dos átomos de la cara  $Au(111)$ ;  $S-C$  es la distancia entre el azufre y el carbono y  $C-H$  es la distancia entre el hidrógeno y el carbono.

Típicamente, en las estructuras de este tipo que han sido estudiadas y en donde se usa un número mayor de átomos en el cúmulo metálico, el azufre se sitúa sobre la superficie del cúmulo y ligado a tres átomos de oro (cara (111) de una estructura FCC). Como se mencionó en la subsección anterior, Basch y Ratner [39, 57] obtuvieron estructuras planas para  $Au_4$  en donde el azufre está enlazado a uno o dos átomos de oro.

Para el sistema del metiltiolato ubicado sobre una superficie del

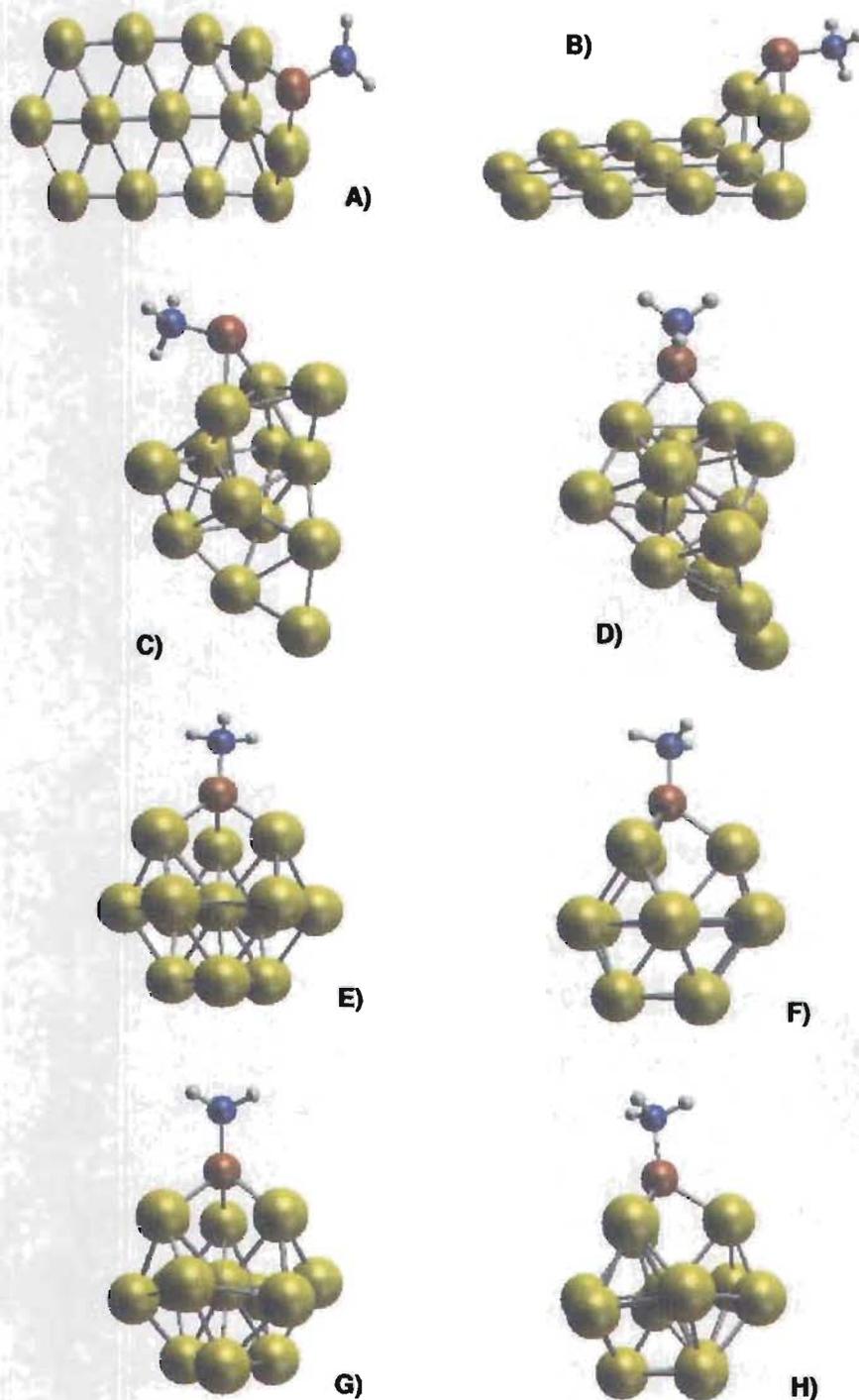


Figura 3.7: Dos vistas de las configuraciones estables del sistema  $Au_{13}-S-CH_3$  con los cúmulos metálicos: A) y B), Estructura Plana; C) y D), Estructura Amorfa; E) y F) Estructura Cuboctaedral; G) y H), Estructura Icosaedral

oro en bulto, Gottschalck y Hammer[63] encontraron que los sitios de adsorción mas favorables para el azufre, son dos átomos de oro en vez de tres (puentes de oro ( $Au - Au$ )). Esta preferencia aseguran, es llevada a cabo a fin de disminuir la repulsión al incrementar la distancia entre la molécula de metiltiolato y la superficie de oro.

En los isómeros que se obtienen en este trabajo, el azufre se encuentra ligado a dos átomos de oro en el caso de los cúmulos amorfo y plano (que además se encuentra que son los de más baja energía) y en el caso de los cúmulos cuboctaedro e icosaedro, el azufre se encuentra ligado a tres átomos de oro, como se puede ver en la figura (3.7).

### 3.3.1. Propiedades Estructurales del Sistema $Au_{13}-S-CH_3$

A continuación se presentan los histogramas de distancias interatómicas de los cúmulos de oro provenientes del sistema optimizado  $Au_{13}-S-CH_3$  para los distintos isómeros que se proponen (figuras 3.8 y 3.9). Se puede observar que la alta simetría de los cúmulos cuboctaedral, icosaedral y plano de  $Au_{13}$ , es modificada cuando se optimiza el sistema  $Au_{13}-S-CH_3$ .

En el caso de las estructuras plana y cuboctaedral provenientes de este sistema, se puede observar que las distancias preferenciales en las que se acomodan los átomos, tienen una población menor cuando se agrega la molécula, esto al comparar con los histogramas de las figuras 3.2 y 3.3 de los cúmulos  $Au_{13}$ , es decir, en presencia de la molécula orgánica, el sistema metálico pierde la simetría como bien podía esperarse .

En el caso del isómero icosaedral, surgen otras distancias preferenciales en las que los átomos metálicos se enlazan y que no se contemplaban en el sistema  $Au_{13}$  cuando el cúmulo no está bajo la influencia de la molécula (figura 3.3 D)). Por otra parte, en las figuras 3.8 y 3.9 se reporta la distancia promedio a primeros vecinos (DPPV) para los cúmulos metálicos provenientes del sistema  $Au_{13}-S-CH_3$  y se ve que son ligeramente mayores en magnitud que las obtenidas en los sistemas  $Au_{13}$ , luego los cúmulos metálicos sufrieron una ligera dilatación debida a la presencia de la molécula.

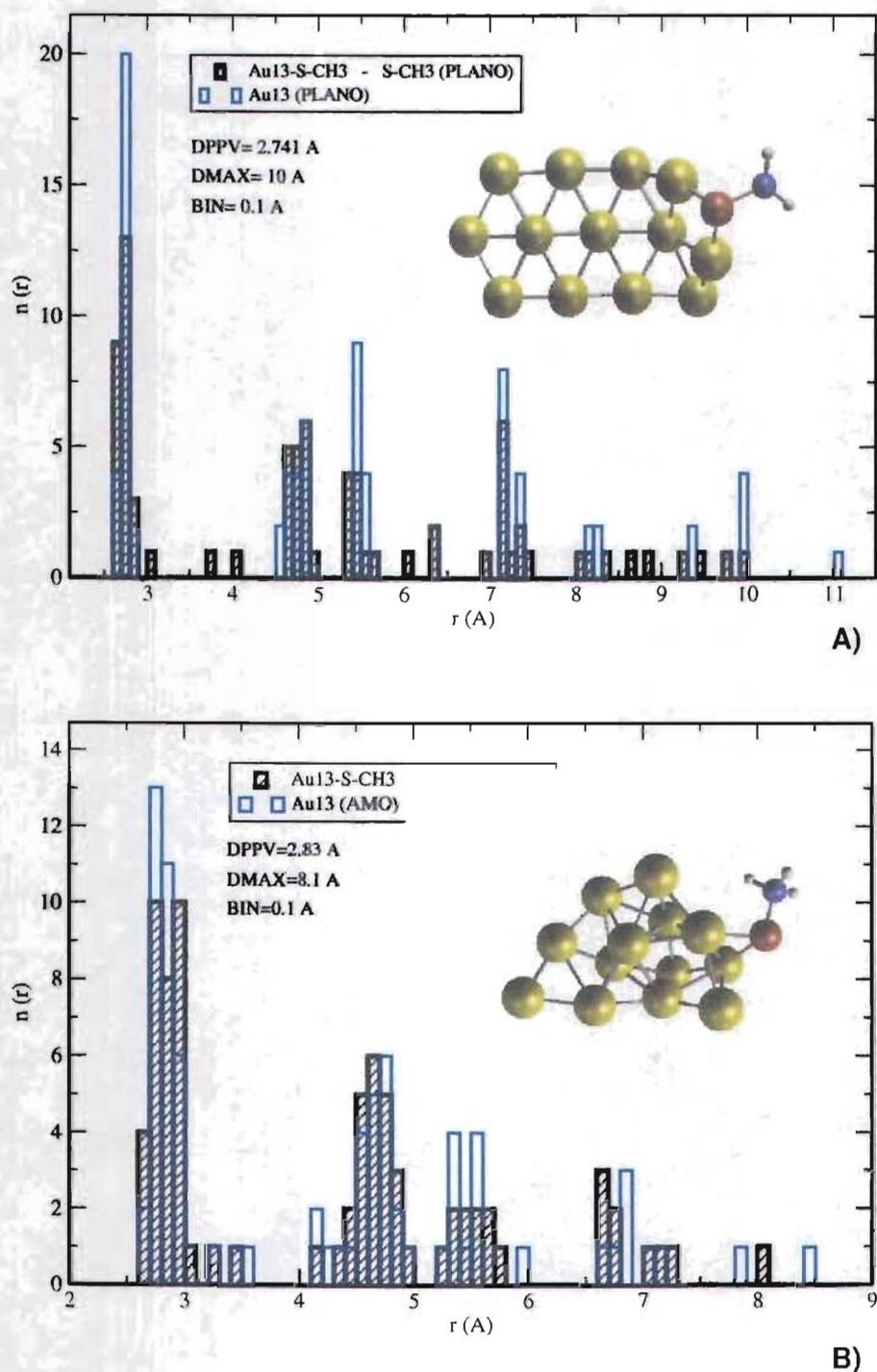
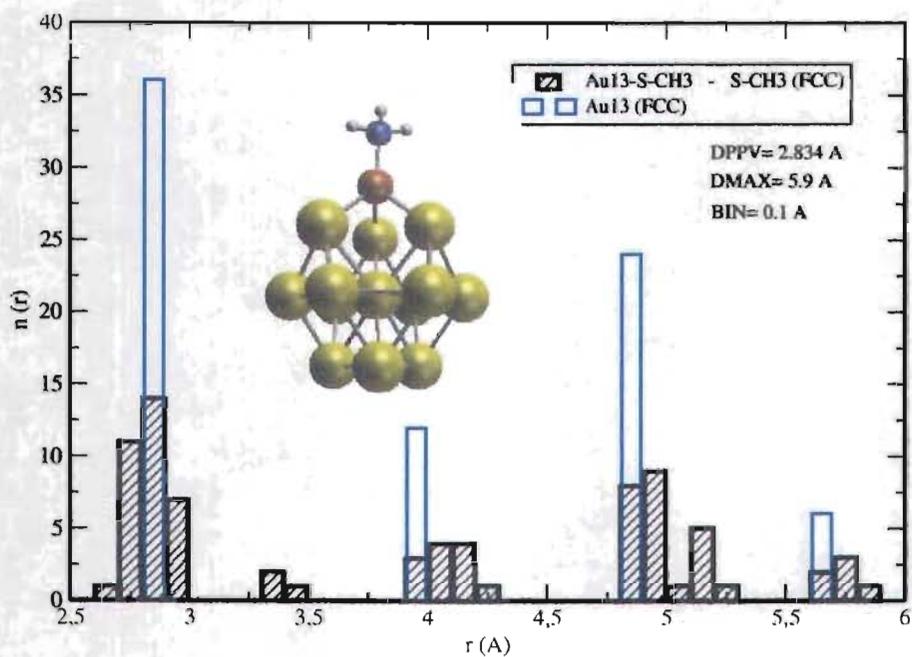
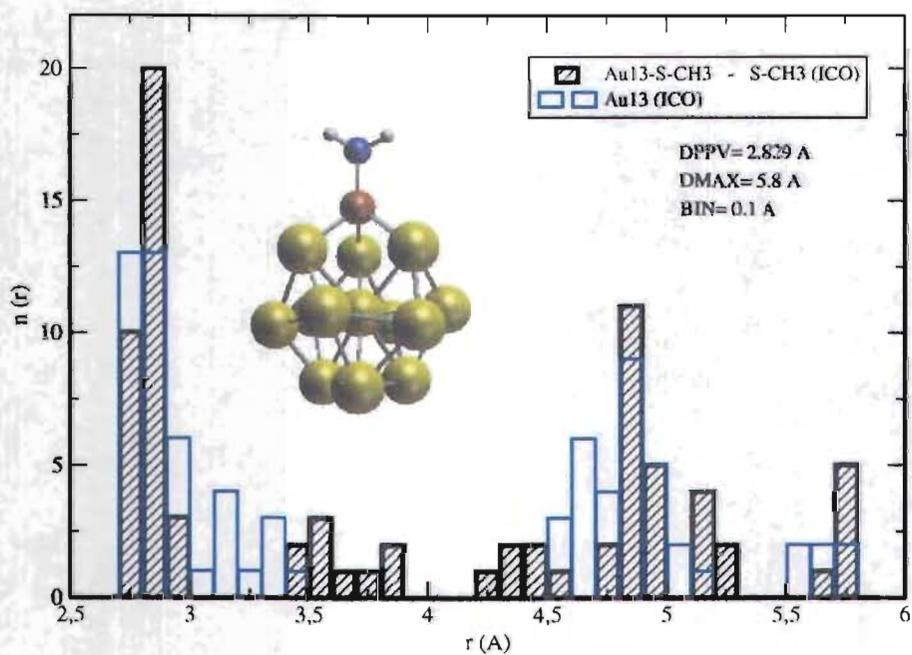


Figura 3.8: Histograma de Distancias Interatómicas para el cúmulo de oro proveniente del sistema  $Au_{13}-S-CH_3$  (barras negras) y para el cúmulo  $Au_{13}$  (barras azules), para las configuraciones: A) Estructura Plana y B) Estructura Amorfa. DPPV y DMAX son la Distancia Promedio a Primeros Vecinos y el tamaño del cúmulo metálico proveniente del sistema  $Au_{13}-S-CH_3$  respectivamente. BIN es el ancho de las barras.



C)



D)

Figura 3.9: Histograma de Distancias Interatómicas para el cúmulo de oro proveniente del sistema  $Au_{13}-S-CH_3$  (barras negras) y para el cúmulo  $Au_{13}$  (barras azules), para las configuraciones: C) Estructura Cuboctaedral y D) Estructura Icosaedral. DPPV y DMAX son la Distancia Promedio a Primeros Vecinos y el tamaño del cúmulo metálico proveniente del sistema  $Au_{13}-S-CH_3$  respectivamente. BIN es el ancho de las barras.

### 3.3.2. Propiedades Electrónicas del Sistema $Au_{13}-S-CH_3$

En esta sección se muestra la Densidad de Estados Electrónicos (DOS) para el sistema  $Au_{13}-S-CH_3$  (figuras 3.10 y 3.11). Al comparar los estados electrónicos del sistema  $Au_{13}$  con los correspondientes al sistema  $Au_{13}-S-CH_3$ , se puede observar que surgen otros estados que no se contemplaban en el sistema  $Au_{13}$  y que provienen de la molécula de metiltiolato.

En general la brecha de energía HOMO-LUMO tiende a aumentar en magnitud respecto del valor que presentaban los isómeros del sistema  $Au_{13}$  como puede observarse en la tabla comparativa 3.6, el caso más notable es el del icosaedro que muestra un crecimiento considerable en la brecha HOMO-LUMO como puede observarse en la tabla. La excepción a este comportamiento lo presenta el caso del amorfo cuya brecha disminuye ligeramente.

El efecto de la molécula sobre las propiedades electrónicas del cúmulo de oro como podemos ver, es desplazar ligeramente los estados electrónicos de este último. En el caso de los sistemas que contienen a los cúmulos amorfo y plano, la molécula desplaza los estados electrónicos de los cúmulos metálicos de tal forma que la brecha tiende a cerrarse para el caso del sistema con el cúmulo amorfo y tiende a abrirse para el caso del sistema con el cúmulo plano.

El resultado es que ambos comportamientos inducen a que los valores de brecha HOMO-LUMO en ambos sistemas, sean cercanos entre si como puede observarse en la tabla 3.6. Un comportamien-

to análogo, lo presentan los sistemas que contienen a los cúmulos icosaedrales y cuboedrales. Así, se puede ver que la presencia de la molécula en los cúmulos metálicos, necesariamente modifica las propiedades electrónicas de este último sistema.

| ISOMERO   | $Au_{13}$ | $Au_{13} - S - CH_3$ |
|-----------|-----------|----------------------|
| plano     | 0.138 eV  | 0.764 eV             |
| amorfo    | 0.950 eV  | 0.708 eV             |
| cuboedro  | 0.755 eV  | 1.047 eV             |
| icosaedro | 0.275 eV  | 1.051 eV             |

Cuadro 3.6: Valor energético de la brecha HOMO-LUMO de los isómeros  $Au_{13}$  y  $Au_{13} - S - CH_3$

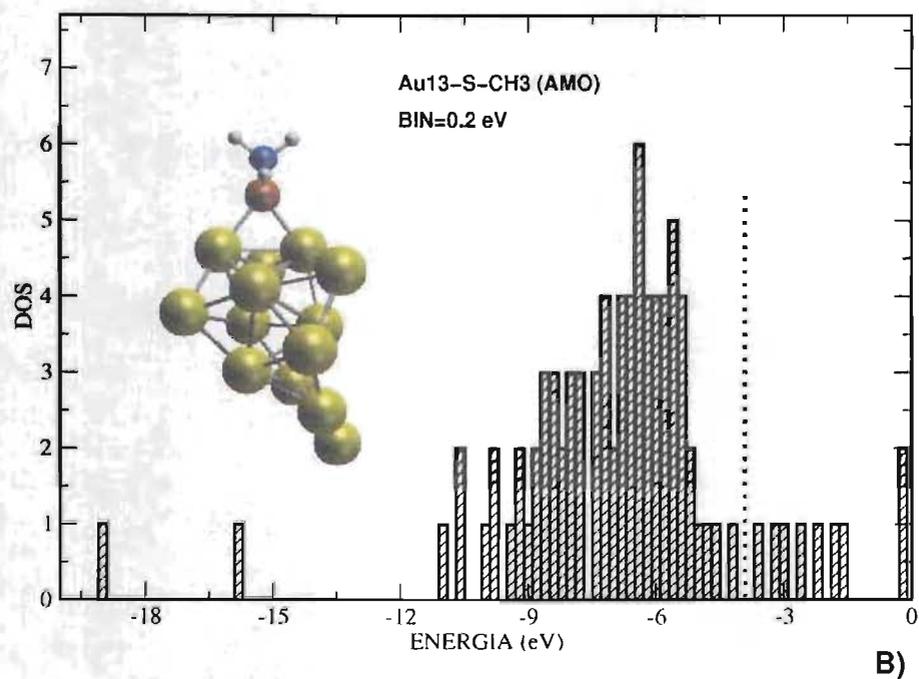
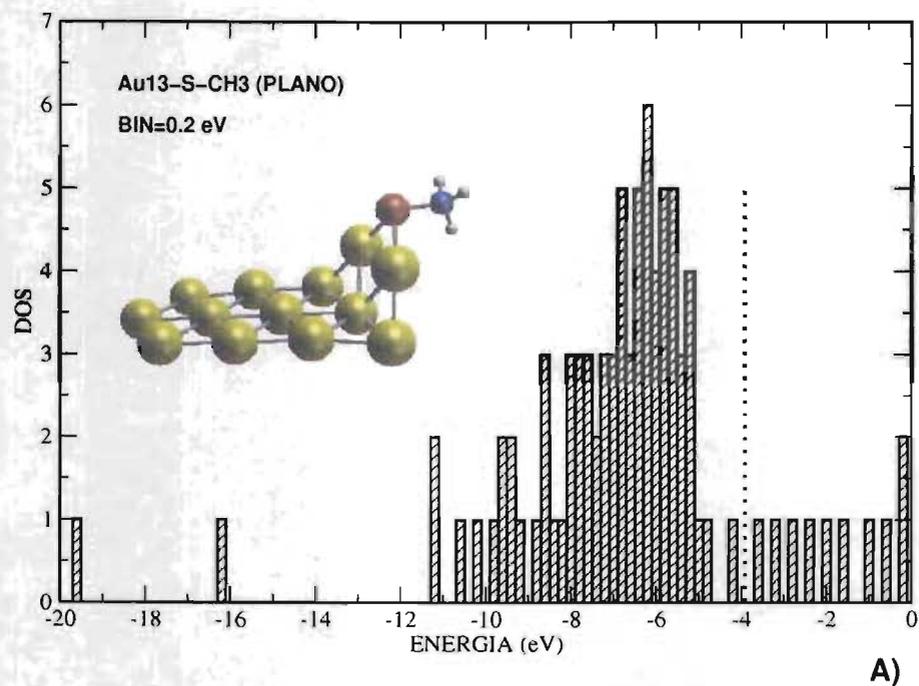


Figura 3.10: Densidad de Estados Electrónicos del Sistema  $Au_{13}-S-CH_3$  para las configuraciones: A) Estructura Plana y B) Estructura Amorfa. La energía de Fermi es aproximada al punto medio entre la brecha HOMO-LUMO y se indica con la línea punteada. BIN es el ancho de las barras.

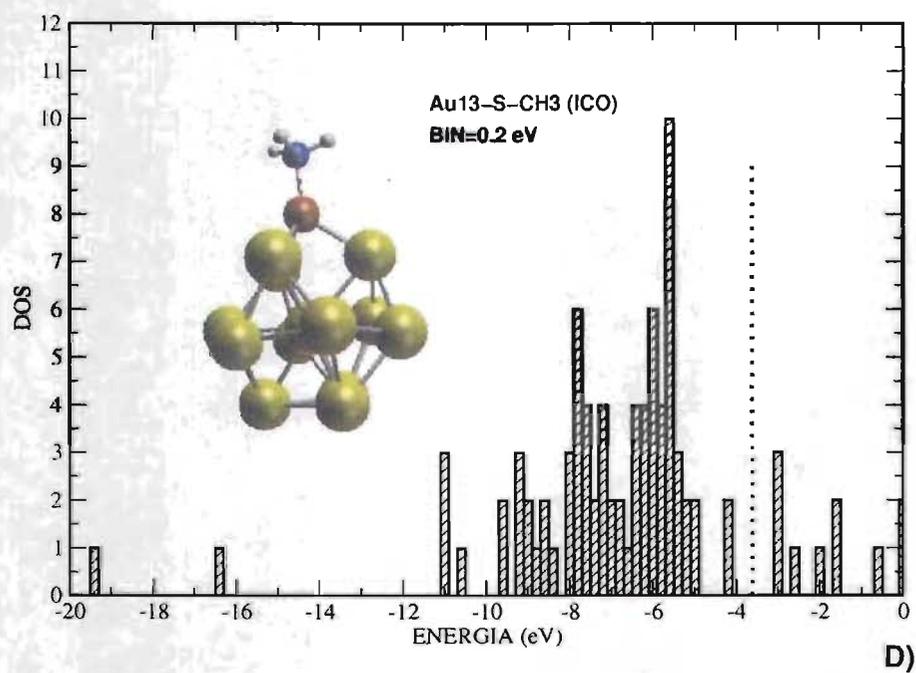
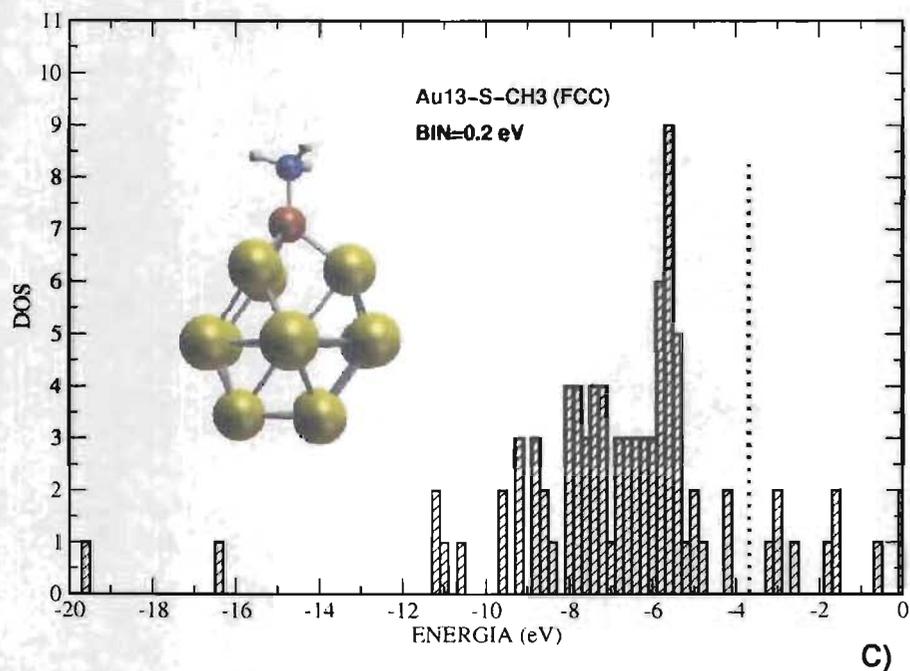


Figura 3.11: Densidad de Estados Electrónicos del Sistema  $Au_{13} - S - CH_3$  para las configuraciones: C) Estructura Cuboctaedral y D) Estructura Icosaedral. La energía de Fermi es aproximada al punto medio entre la brecha HOMO-LUMO y se indica con la línea punteada. BIN es el ancho de las barras.

### 3.4. Estructuras Estables Para el Sistema $Au_{13} - S - C_2H_4 - S - Au_{13}$

A partir de la configuración optimizada del sistema  $Au_{13} - S - CH_3$ , se generaron las coordenadas iniciales de los sistemas  $Au_{13} - S - C_2H_4 - S - Au_{13}$  para el cúmulo cuboctaedral  $Au_{13}$ . Se presenta en las figuras (3.12 y 3.13) la estructura obtenida de la optimización para el sistema  $Au_{13} - S - C_2H_4 - S - Au_{13}$  con el cúmulo cuboctaedral, así como la optimización para los cúmulos icosaedro, amorfo y plano <sup>2</sup>. La configuración de energía mas baja que se obtiene, es la que contiene a la estructura plana, tal y como sucedió en el caso de  $Au_{13} - S - CH_3$ , siguiendole la estructura amorfa (tabla 3.7).

| ISOMERO     | ENERGÍA       | $\Delta E$ |
|-------------|---------------|------------|
| plano       | -24351.190 eV | 0 eV       |
| amorfo      | -24350.222 eV | 0.968 eV   |
| cuboctaedro | -24349.873 eV | 1.317 eV   |
| icosaedro   | -24349.562 eV | 1.628 eV   |

Cuadro 3.7: Energía Total de los isómeros  $Au_{13} - S - C_2H_4 - S - Au_{13}$

Como se vió en la sección previa, en los sistemas  $Au_{13} - S - CH_3$  con los cúmulos plano y amorfo, el átomo de azufre se encuentra ligado a dos átomos de oro, mientras que en el caso del icosaedro y el cuboctaedro el azufre quedaba ligado a tres átomos. Al realizar la optimización del sistema  $Au_{13} - S - C_2H_4 - S - Au_{13}$ , sucede la separación de uno de los enlaces  $Au - S$  para el caso del icosaedro y el cuboctaedro, por lo que el azufre queda enlazado a dos átomos

<sup>2</sup>Las coordenadas iniciales del sistema  $Au_{13} - S - C_2H_4 - S - Au_{13}$  con estos cúmulos, se generaron de la misma forma que se hizo para el cuboctaedro.

metálicos como se puede observar en la figura (3.13), luego en los cuatro isómeros, el azufre queda ligado a dos átomos.

Como se verá mas adelante, en los sistemas  $Au_{13} - S - C_2H_4 - S - Au_{13}$  tratados en esta sección, la pérdida de la simetría de el cúmulo metálico plano es mas evidente, muy al contrario de lo que sucede al cúmulo icosaedroal en donde este no pierde la simetría en presencia de la molécula si no que la cambia, de tal manera que tiende a parecerse en estructura al cúmulo cuboctaedroal.

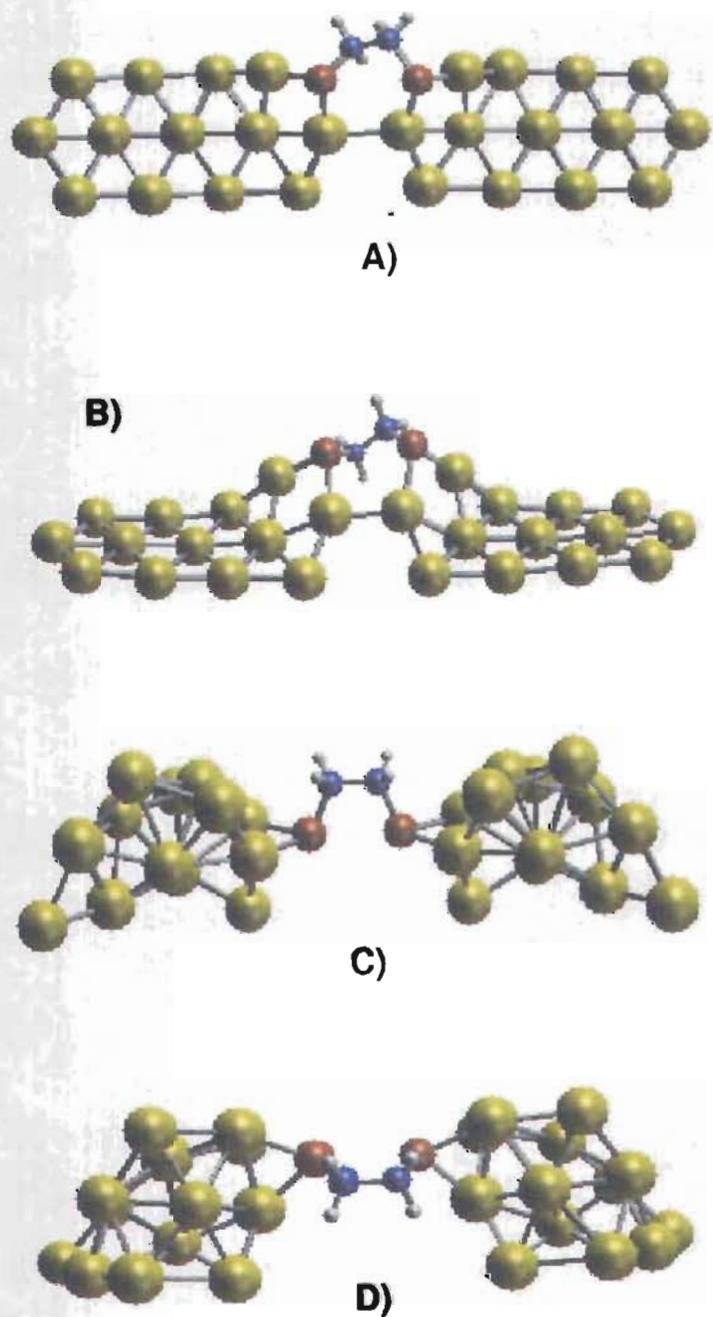


Figura 3.12: Dos vistas de las configuraciones estables del sistema  $Au_{13} - S - C_2H_4 - S - Au_{13}$  : A) y B), Estructura Plana; C) y D), Estructura Amorfa.

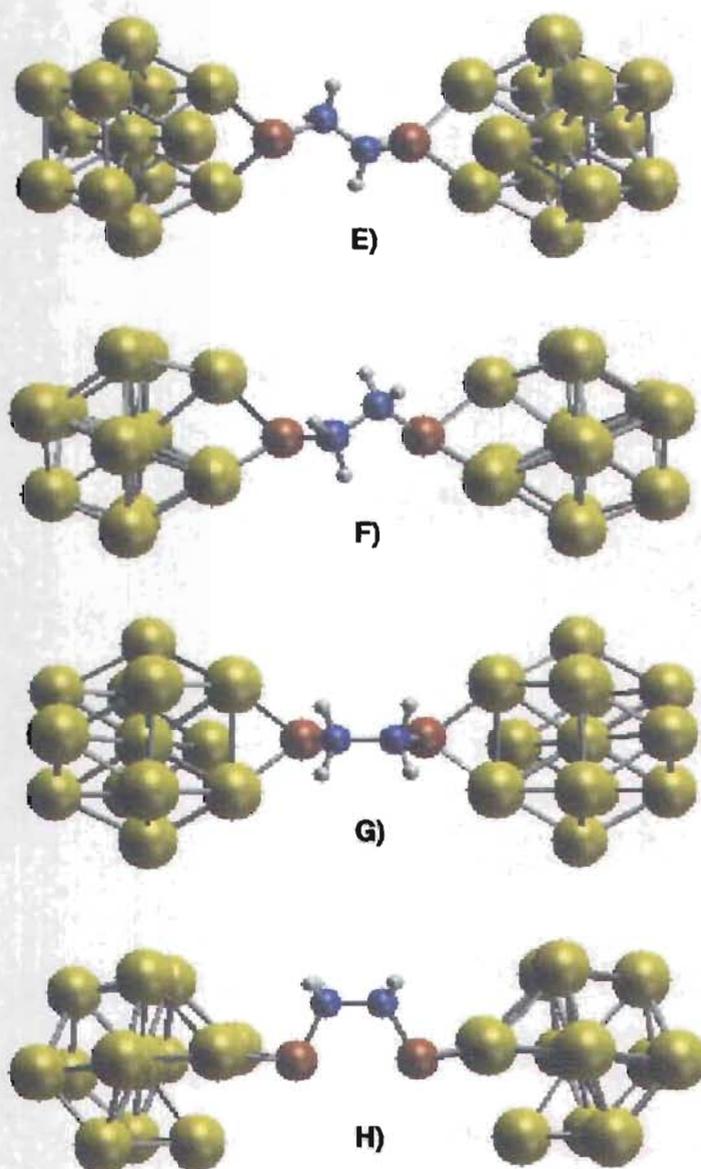


Figura 3.13: Dos vistas de las configuraciones estables del sistema  $Au_{13} - S - C_2H_4 - S - Au_{13}$ : E) y F), Estructura Cuboctaedral; G) y H) Estructura Icosaedral.

### 3.4.1. Propiedades Estructurales del Sistema $Au_{13}-S-C_2H_4-S-Au_{13}$

Se presentan ahora las propiedades estructurales de los sistemas  $Au_{13}-S-C_2H_4-S-Au_{13}$  a través de los histogramas de distancias interatómicas (figuras 3.14 y 3.15). Al comparar estos histogramas con la distribución de distancias interatómicas de los sistemas  $Au_{13}$ , se pueden apreciar las modificaciones que suceden a la estructura geométrica de los cúmulos metálicos con la presencia de la molécula orgánica, de la misma forma que sucedió con el sistema  $Au_{13}-S-CH_3$ .

El cúmulo icosaedral presenta un caso singular al ver las modificaciones que confiere la molécula a su estructura. En este caso el cúmulo tiende a un reordenamiento de los átomos que provoca una mayor simetría de este con la presencia de la molécula. Se puede observar en el histograma que la distribución de distancias interatómicas del icosaedro tiene la tendencia de parecerse a la distribución de distancias de la estructura cuboctaedral (figura 3.3).

En el caso del sistema  $Au_{13}-S-C_2H_4-S-Au_{13}$  con la estructura plana, al observar los histogramas de distancias interatómicas se puede ver una distribución más aleatoria para los átomos del cúmulo metálico, luego al comparar con el histograma de distancias interatómicas del cúmulo plano de  $Au_{13}$  se ve que la estructura plana ha perdido la simetría que la caracterizaba cuando esta estructura interactúa con la molécula orgánica y el azufre.

En los casos del sistema  $Au_{13}-S-C_2H_4-S-Au_{13}$  con los cúmulos amorfo y cuboctaedral, suceden algunos cambios a la es-

estructura de estas configuraciones metálicas. Como se ve en la figura (3.15) en el cúmulo cuboctaedral, surgen poblaciones de distancias en intervalos en los que no existían para el sistema cuboctaedral de  $Au_{13}$ . Aunque el sistema pierde simetría en presencia de la molécula orgánica, la distribución de distancias interatómicas mantiene la misma forma que tenía cuando es optimizado sin la molécula.

También se puede ver en las figuras (3.14) y (3.15) que el tamaño de los cúmulos metálicos (DMAX) ha disminuido al comparar con el tamaño de los cúmulos de  $Au_{13}$  (figuras 3.2 y 3.3). A continuación se presenta una tabla que contiene la distancia promedio para  $Au-S$  y la distancia  $S-C$  obtenidas de la optimización (Tabla 3.8), así como el ángulo que forman los átomos enlazados de oro, azufre y carbono ( $\angle Au-S-C$ ).

|             | $Au-S$ | $S-C$ | $\angle Au-S-C$ |
|-------------|--------|-------|-----------------|
| plano       | 2.368  | 1.883 | 109.80          |
| amorfo      | 2.525  | 1.893 | 102.86          |
| cuboctaedro | 2.446  | 1.904 | 98.96           |
| icosaedro   | 2.531  | 1.900 | 102.87          |

Cuadro 3.8: Distancias interatómicas (Å)  $Au-S$  (promedio) y  $S-C$  y ángulo  $Au-S-C$  para el sistema  $Au_{13}-S-C_2H_4-S-Au_{13}$

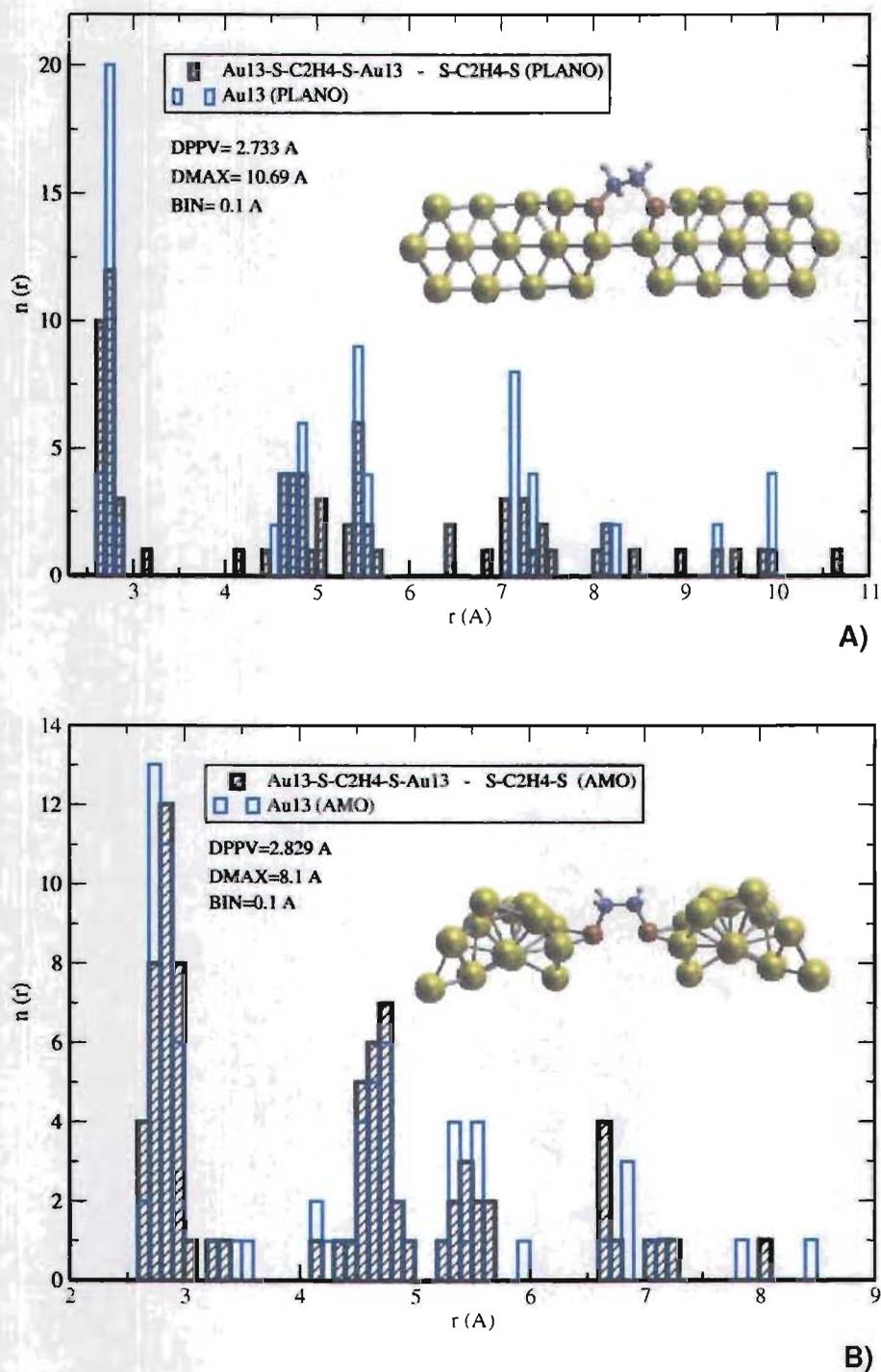


Figura 3.14: Histograma de Distancias Interatómicas para el cúmulo de oro proveniente del sistema  $Au_{13} - S - C_2H_4 - S - Au_{13}$  (barras negras) y para el cúmulo  $Au_{13}$  (barras azules), para las Configuraciones: A) Estructura Plana y B) Estructura Amorfa. DPPV y DMAX son la Distancia Promedio a Primeros Vecinos y el tamaño del cúmulo metálico proveniente del sistema  $Au_{13} - S - C_2H_4 - S - Au_{13}$  respectivamente. BIN es el ancho de las barras.

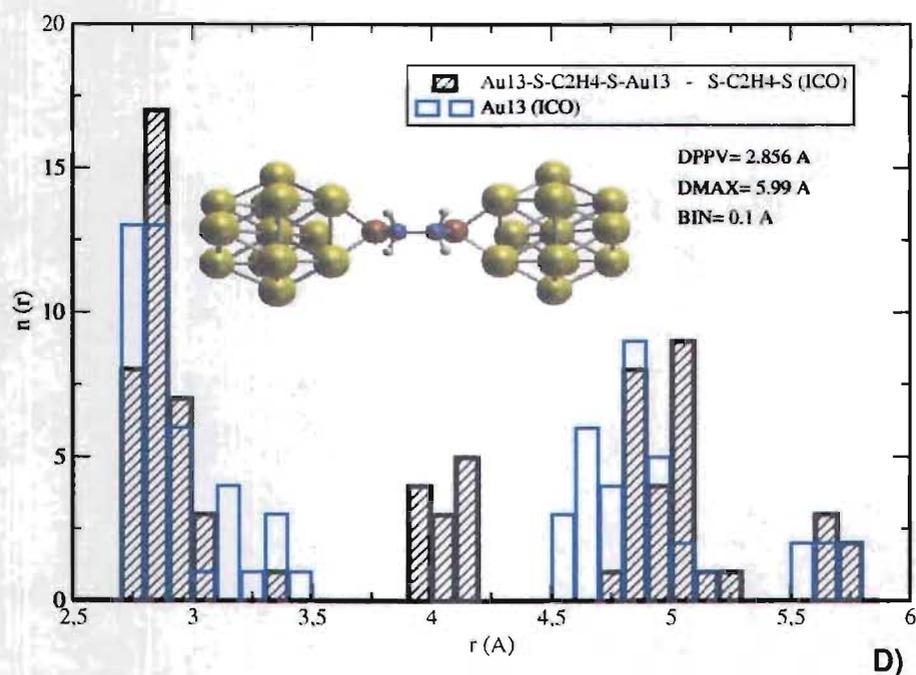
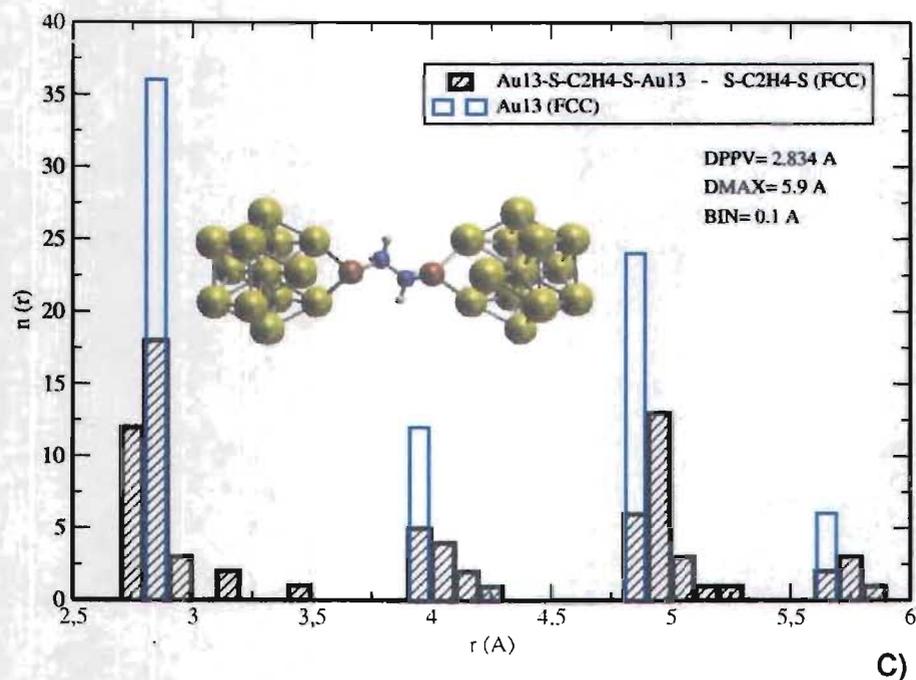


Figura 3.15: Histograma de Distancias Interatómicas para el cúmulo de oro proveniente del sistema  $Au_{13} - S - C_2H_4 - S - Au_{13}$  (barras negras) y para el cúmulo  $Au_{13}$  (barras azules) para las Configuraciones: C) Estructura Cuboc-taedral y D) Estructura Icosaedral. DPPV y DMAX son la Distancia Promedio a Primeros Vecinos y el tamaño del cúmulo metálico proveniente del sistema  $Au_{13} - S - C_2H_4 - S - Au_{13}$  respectivamente. BIN es el ancho de las barras.

### 3.4.2. Propiedades Electrónicas del Sistema $Au_{13}-S-C_2H_4-S-Au_{13}$

Se presenta a continuación los resultados obtenidos de los cálculos de estructura electrónica, para el sistema  $Au_{13}-S-C_2H_4-S-Au_{13}$ . En la tabla (3.9) se presenta la energía de la brecha HOMO-LUMO de estos sistemas. El HOMO-LUMO se ve modificado con respecto a los sistemas  $Au_{13}$ ; en los casos del amorfo e icosaedro, el HOMO-LUMO para el sistema  $Au_{13}-S-C_2H_4-S-Au_{13}$  es mas grande, mientras que para los casos plano y cuboctaedro, esta brecha se torna más pequeña.

| ISOMERO     | HOMO-LUMO |
|-------------|-----------|
| plano       | 0.641 eV  |
| amorfo      | 0.653 eV  |
| cuboctaedro | 0.598 eV  |
| icosaedro   | 0.532 eV  |

Cuadro 3.9: Valor energético de la brecha HOMO-LUMO de los isómeros  $Au_{13}-S-C_2H_4-S-Au_{13}$

Al compãar con la brecha HOMO-LUMO obtenido para los isómeros del sistema  $Au_{13}-S-CH_3$  (tabla 3.6), se puede observar que la brecha de energía HOMO-LUMO de los sistemas  $Au_{13}-S-C_2H_4-S-Au_{13}$  tiende a disminuir, es decir el efecto que produce la molécula de ditioletano sobre los cúmulos metálicos es una tendencia a cerrar esta brecha de manera análoga a lo que sucedió en los sistemas  $Au_{13}-S-CH_3$  anteriormente vistos. Se presentan ahora la Densidad de Estados para el sistema  $Au_{13}-S-C_2H_4-S-Au_{13}$ , con los isómeros propuestos (figuras 3.16 y 3.17).

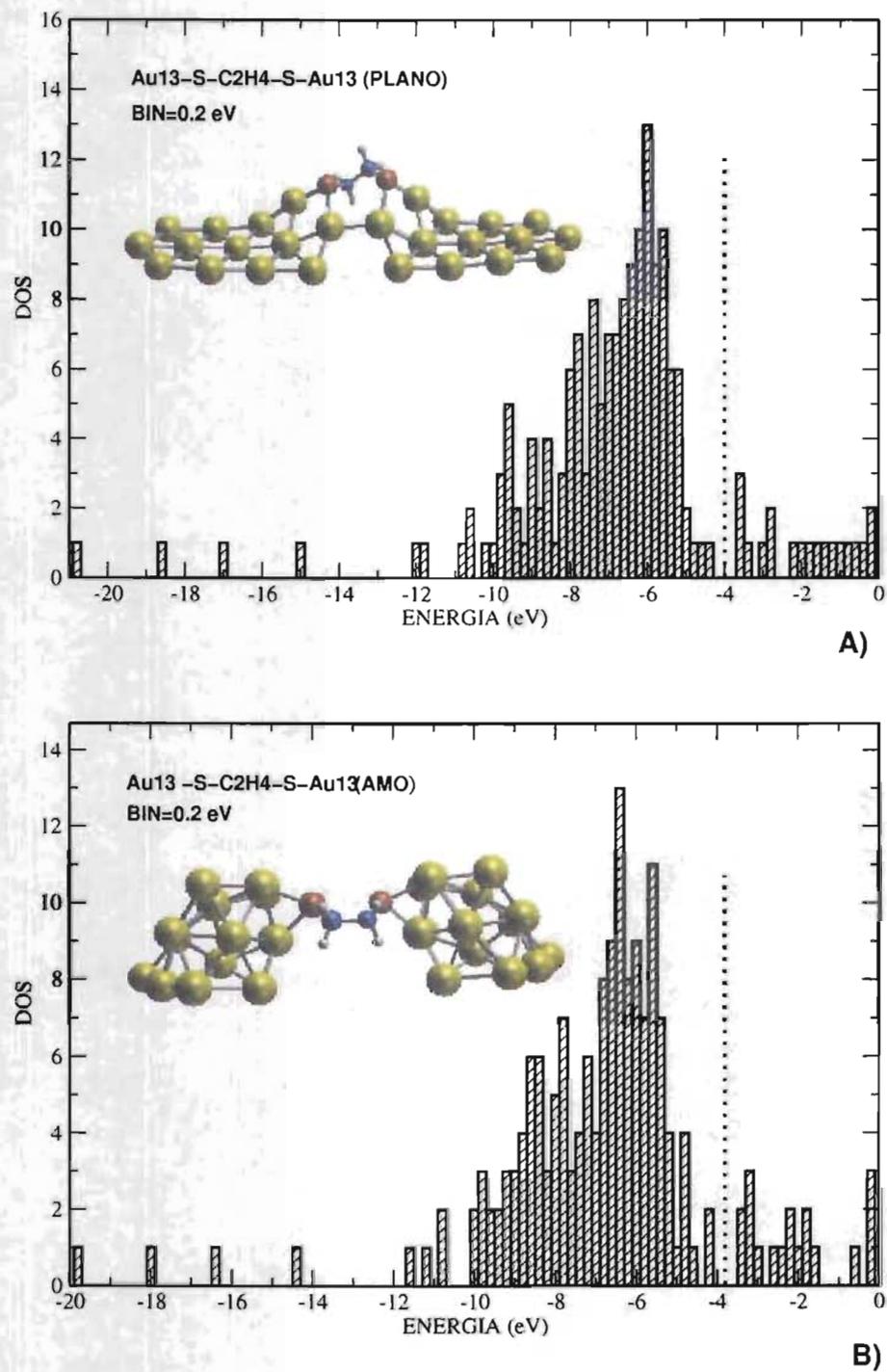


Figura 3.16: Densidad de Estados Electrónicos del Sistema  $Au_{13}-S-C_2H_4-S-Au_{13}$  para las configuraciones: A) Estructura Plana y B) Estructura Amorfa. La energía de Fermi es aproximada al punto medio entre la brecha HOMO-LUMO y se indica con la línea punteada. BIN es el ancho de las barras.

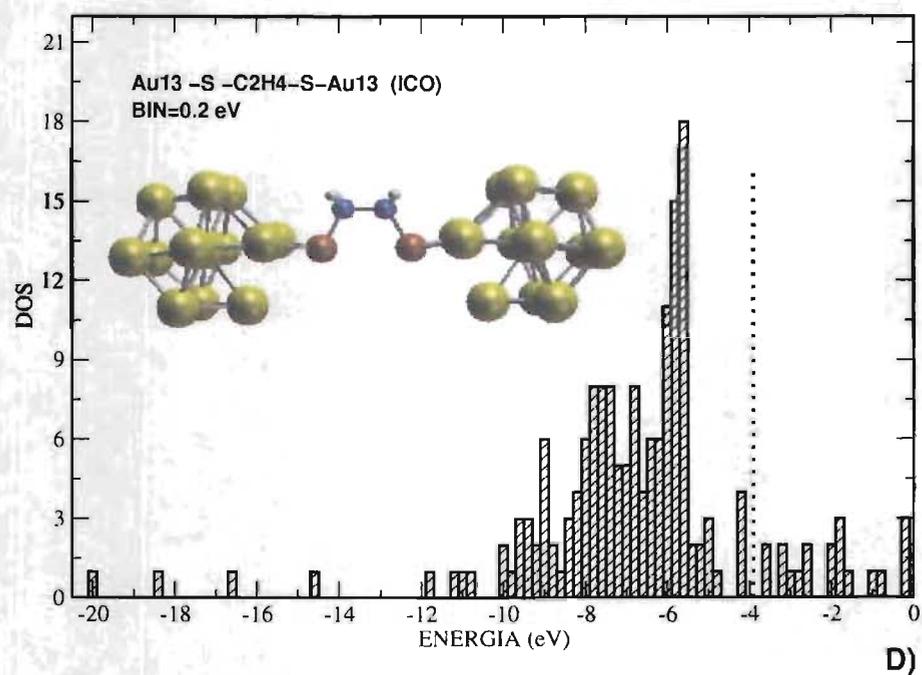
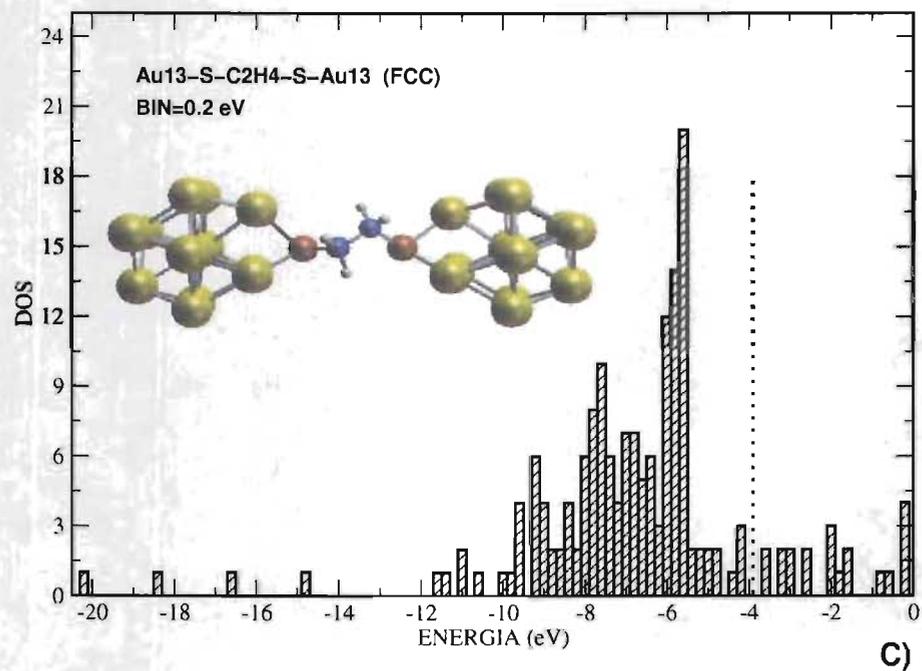


Figura 3.17: Densidad de Estados Electrónicos del Sistema  $Au_{13} - S - C_2H_4 - S - Au_{13}$  para las configuraciones: C) Estructura Cuboctaedral y D) Estructura Icosaedral. La energía de Fermi es aproximada al punto medio entre la brecha HOMO-LUMO y se indica con la línea punteada. BIN es el ancho de las barras.

### 3.5. Estructuras Estables Para el Sistema $Au_{13} - S - C_3H_6 - S - Au_{13}$

Las coordenadas iniciales para este sistema son generadas a partir de las optimizaciones obtenidas para el sistema  $Au_{13} - S - C_2H_4 - S - Au_{13}$ , tratadas en la sección anterior. Como se ve en la tabla (3.10), la configuración que contiene al cúmulo plano, sigue siendo la de energía más baja respecto a la configuración con los otros cúmulos metálicos. Como se puede observar en las configuraciones obtenidas del sistema  $Au_{13} - S - C_3H_6 - S - Au_{13}$  (figuras 3.18 y (3.19), se mantienen los enlaces del azufre con dos átomos de oro para los distintos cúmulos metálicos que se proponen, de la misma forma que en los casos vistos anteriormente.

| ISOMERO     | ENERGÍA       | $\Delta E$ |
|-------------|---------------|------------|
| plano       | -24537.051 eV | 0 eV       |
| cuboctaedro | -24536.940 eV | 0.111 eV   |
| amorfo      | -24536.329 eV | 0.722 eV   |
| icosaedro   | -24536.123 eV | 0.928 eV   |

Cuadro 3.10: Energía Total de los isómeros  $Au_{13} - S - C_3H_6 - S - Au_{13}$

El caso del icosaedro se vuelve a hacer notable como sucedió en el sistema  $Au_{13} - S - C_2H_4 - S - Au_{13}$ . Se puede observar en la figura (3.19) que el icosaedro ha sido modificado por los otros componentes del sistema de tal manera que adquiere una estructura geométrica muy parecida a la del cuboctaedro. En el caso del sistema con el cúmulo cuboctaedral, se puede apreciar inmediatamente la pérdida completa de la simetría que caracterizaba al cúmulo cuboctaedral

y que es debida a la presencia de la molécula, esto será sustentado mas adelante cuando se estudien las propiedades estructurales de este sistema.

Los sistemas que contienen a los cúmulos amorfo e icosaedral parecen tener un eje de simetría justo en el centro de la molécula, mientras que los sistemas que contienen a los cúmulos plano e cuboctaedral carecen de esta simetría. Esta misma característica puede ser vista en el sistema  $Au_{13} - S - C_2H_4 - S - Au_{13}$  tratado en la sección anterior.

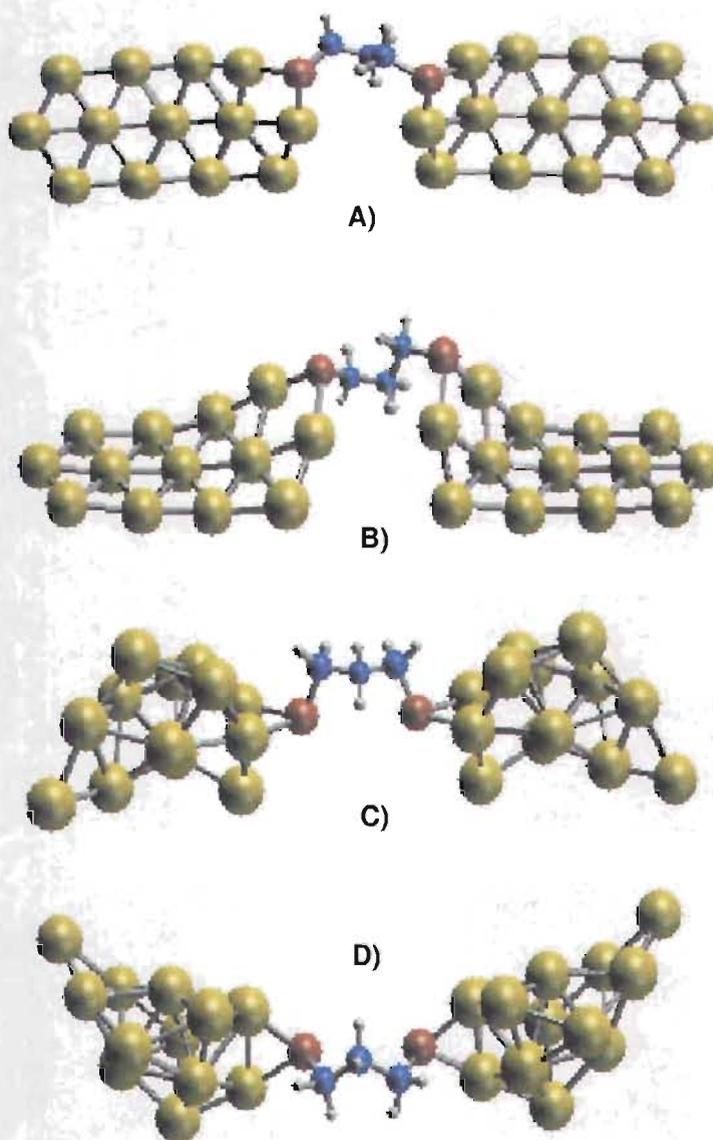


Figura 3.18: Dos vistas de las configuraciones estables del sistema  $Au_{13} - S - C_3H_6 - S - Au_{13}$  con los cúmulos metálicos: A) y B), Estructura Plana; C) y D), Estructura Amorfa.

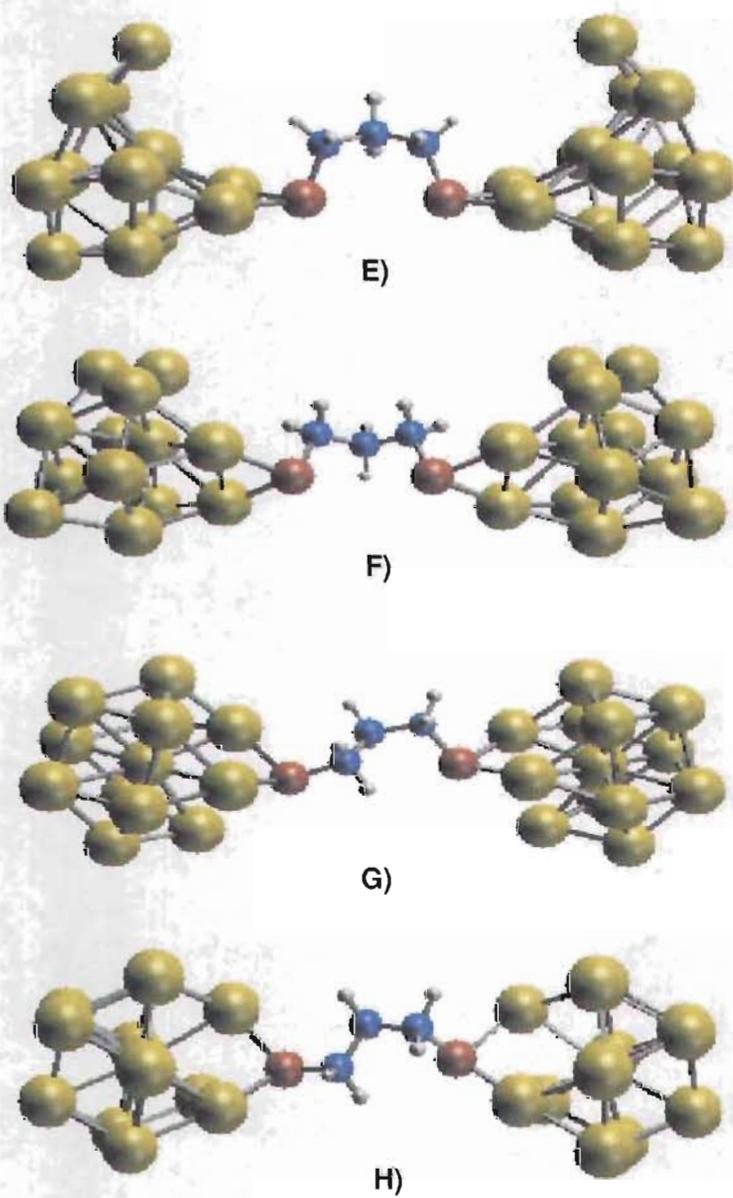


Figura 3.19: Dos vistas de las configuraciones estables del sistema  $Au_{13} - S - C_3H_6 - S - Au_{13}$  con los cúmulos metálicos: E) y F), Estructura Cuboctaedra; G) y H), Estructura Icosaedra.

### 3.5.1. Propiedades Estructurales del Sistema $Au_{13}-S-C_3H_6-S-Au_{13}$

Como se mencionó anteriormente el icosaedro en el sistema  $Au_{13}-S-C_3H_6-S-Au_{13}$  que se trata en esta sección, tiene una tendencia a la estructura del cuboctaedro. Pueden ser vistas estas modificaciones en la figura (3.21 D) en donde se presenta el histograma de distancias interatómicas. La distribución de distancias interatómicas para el icosaedro en este caso, tiende a la distribución correspondiente a el cuboctaedro  $Au_{13}$  que se muestra en la figura (3.3 D).

En el caso del cúmulo plano contenido en los sistemas  $Au_{13}-S-CH_3$  y  $Au_{13}-S-C_2H_4-S-Au_{13}$  tratados en las secciones 3.3 y 3.4 respectivamente, se puso de manifiesto la tendencia al desordenamiento de los átomos metálicos cuando la estructura plana es sometida a la molécula. En el caso del sistema  $Au_{13}-S-C_3H_6-S-Au_{13}$  con el cúmulo plano, las poblaciones en la distribución de distancias interatómicas (figura 3.20 A) aumentan, esto se traduce como una recuperación parcial de la simetría perdida que se mencionó anteriormente.

En el caso de la distribución de distancias del cuboctaedro en el sistema  $Au_{13}-S-C_3H_6-S-Au_{13}$  al comparar con la distribución de distancias interatómicas de la estructura metálica cuboctaedral  $Au_{13}$  (figura 3.3 C), se observa que prácticamente ha perdido la simetría que lo caracterizaba. Por otra parte, la distancia promedio a primeros vecinos (DPPV) aumenta en las cuatro configuraciones, por lo que los átomos tienden a separarse ligeramente unos de otros, en presencia de la molécula orgánica.

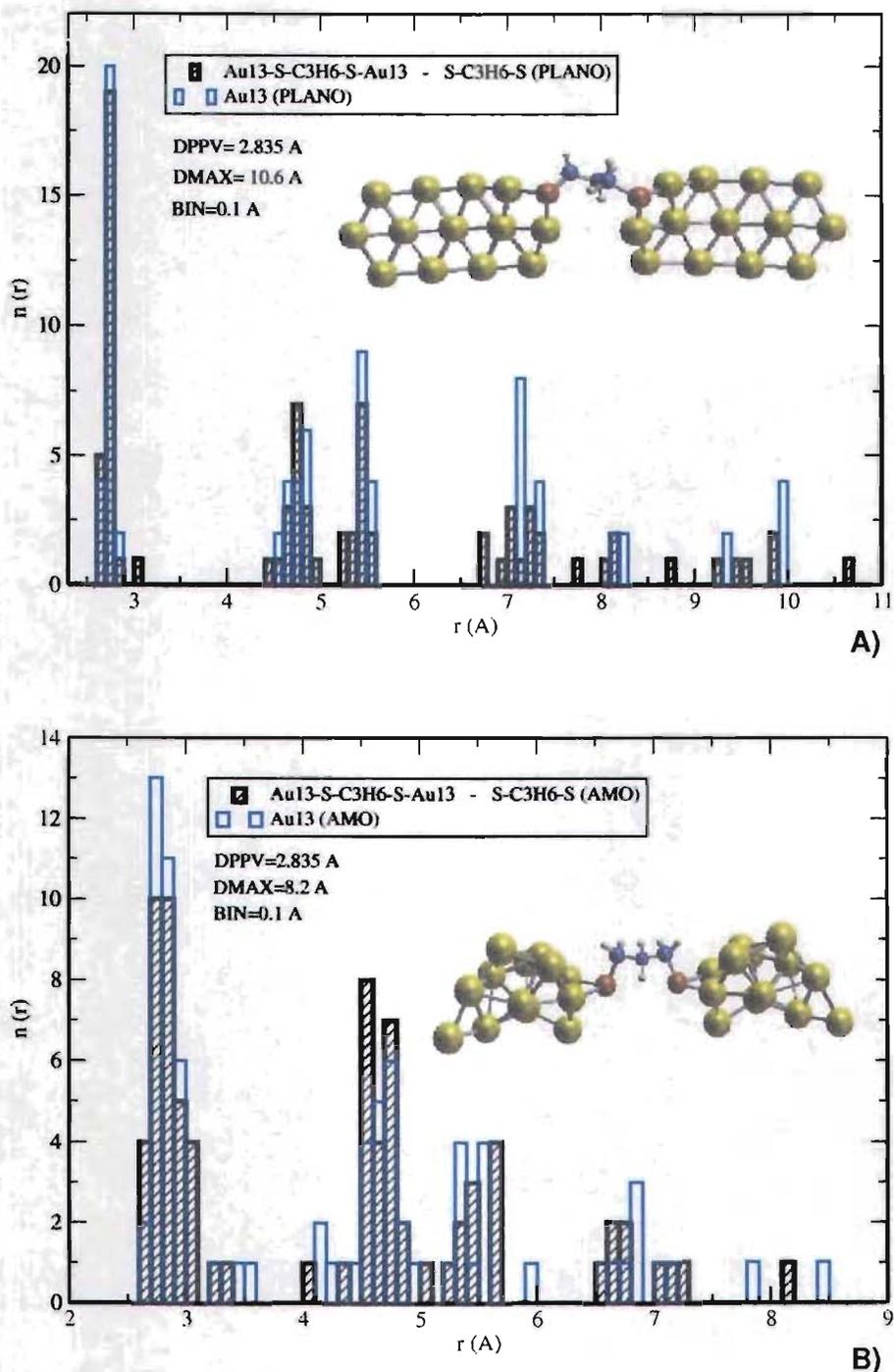


Figura 3.20: Histograma de Distancias Interatómicas para el cúmulo de oro proveniente del sistema  $Au_{13} - S - C_3H_6 - S - Au_{13}$  (barras negras) y para el cúmulo  $Au_{13}$  (barras azules), para las Configuraciones: A) Estructura Plana y B) Estructura Amorfa. DPPV y DMAX son la Distancia Promedio a Primeros Vecinos y el tamaño del cúmulo metálico proveniente del sistema  $Au_{13} - S - C_3H_6 - S - Au_{13}$  respectivamente. BIN es el ancho de las barras.

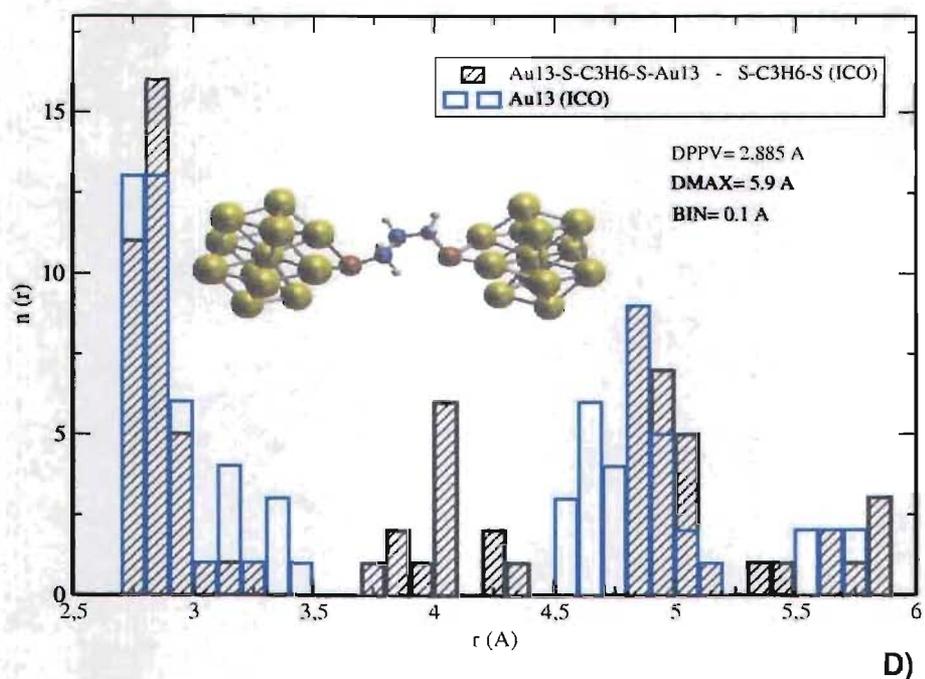
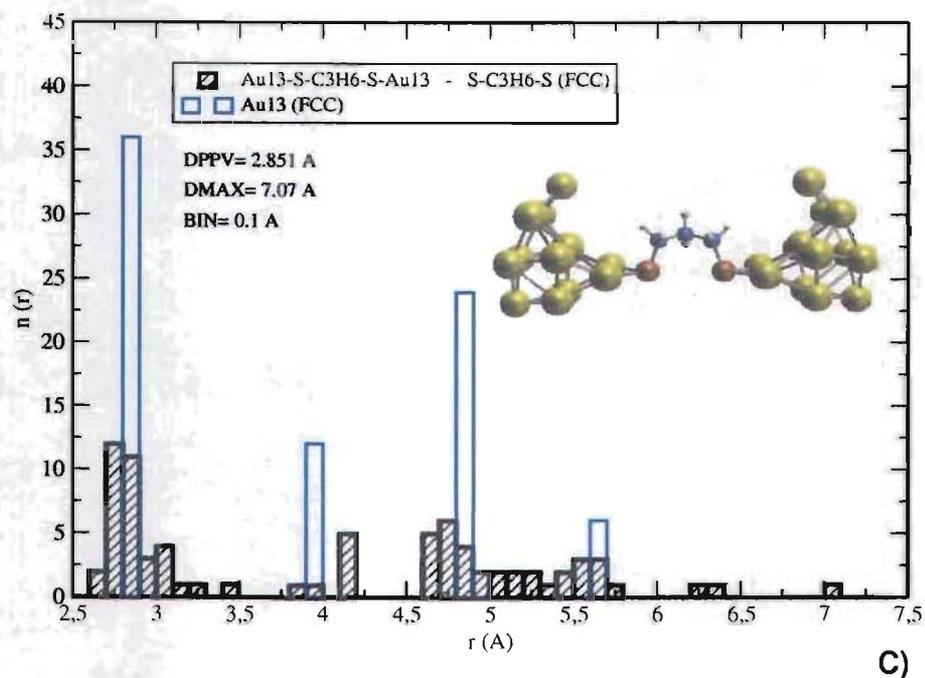


Figura 3.21: Histograma de Distancias Interatómicas para el cúmulo de oro proveniente del sistema  $Au_{13} - S - C_3H_6 - S - Au_{13}$  (barras negras) y para el cúmulo  $Au_{13}$  (barras azules), para las configuraciones: C) Estructura Cuboc-traedral y D) Estructura Icosaedral. DPPV y DMAX son la Distancia Promedio a Primeros Vecinos y el tamaño del cúmulo metálico proveniente del sistema  $Au_{13} - S - C_3H_6 - S - Au_{13}$  respectivamente. BIN es el ancho de las barras.

### 3.5.2. Propiedades Electrónicas del Sistema $Au_{13}-S-C_3H_6-S-Au_{13}$

Se presenta en la tabla (3.11) el valor obtenido en energía de la brecha HOMO-LUMO.

| ISOMERO     | HOMO-LUMO |
|-------------|-----------|
| plano       | 0.668 eV  |
| cuboctaedro | 0.754 eV  |
| amorfo      | 0.703 eV  |
| icosaedro   | 0.636 eV  |

Cuadro 3.11: Valor energético de la brecha HOMO-LUMO de los isómeros  $Au_{13}-S-C_3H_6-S-Au_{13}$

El comportamiento general de la brecha de energía HOMO-LUMO, es una tendencia a aumentar ligeramente para las cuatro configuraciones, esto respecto al HOMO-LUMO correspondiente al sistema  $Au_{13}-S-C_2H_4-S-Au_{13}$  como puede ser visto en la tabla anterior. Podemos inferir del comportamiento de los sólidos que los sistemas aquí estudiados, son menos conductores cuando el tamaño de la molécula comienza a aumentar. En las figuras (3.22) y (3.23) se puede ver las correspondientes distribuciones de los estados electrónicos para los isómeros del sistema  $Au_{13}-S-C_3H_6-S-Au_{13}$ .

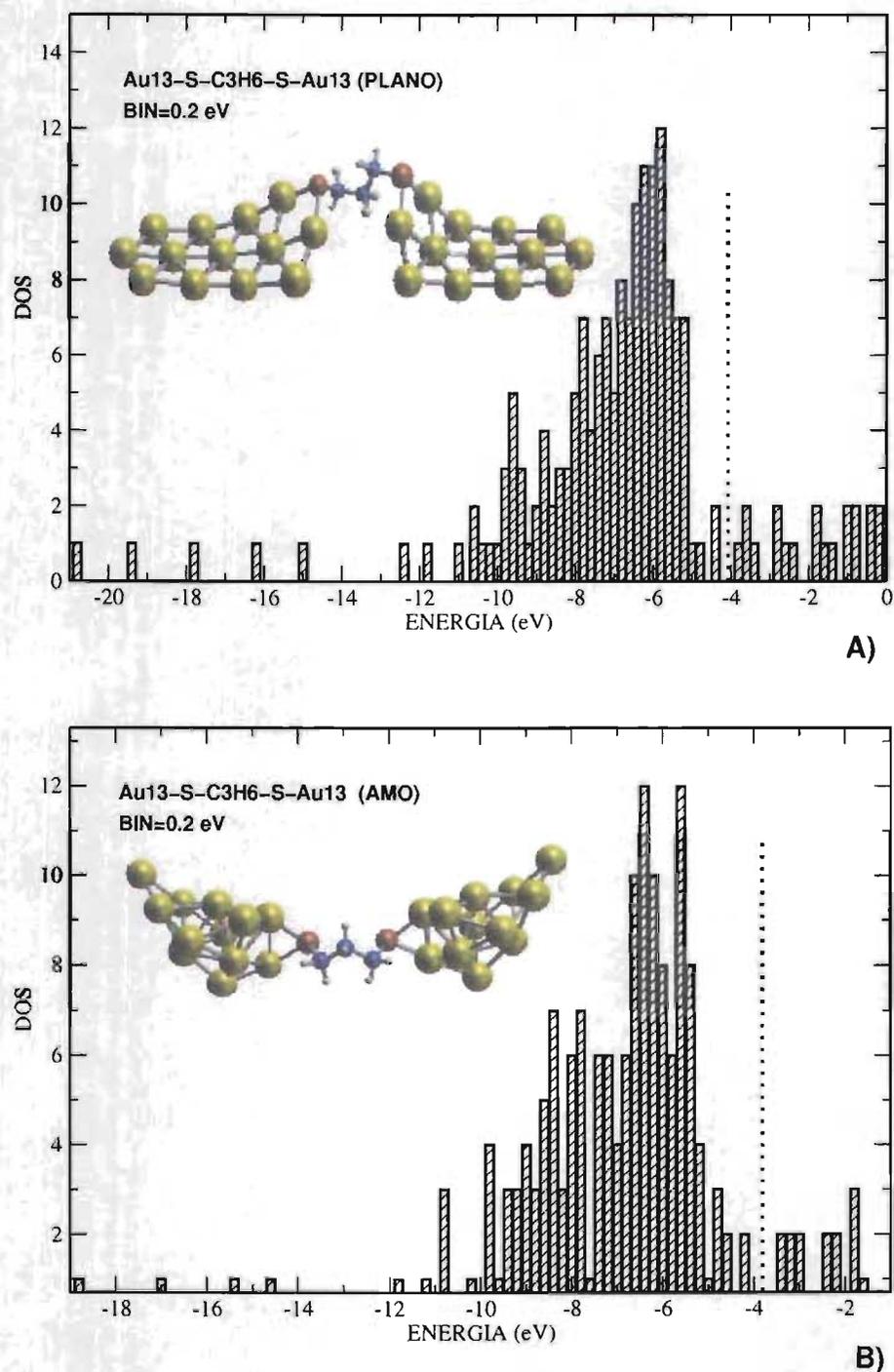


Figura 3.22: Densidad de Estados Electrónicos del Sistema  $Au_{13}-S-C_3H_6-S-Au_{13}$  para las configuraciones: A) Estructura Plana y B) Estructura Amorfa. La energía de Fermi es aproximada al punto medio entre la brecha HOMO-LUMO y se indica con la línea punteada. BIN es el ancho de las barras.

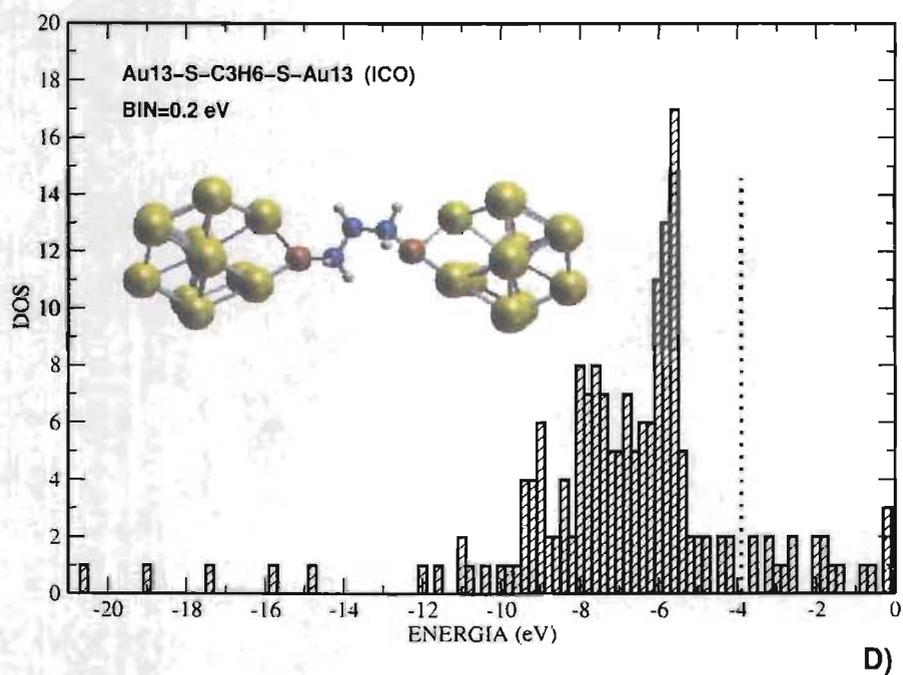
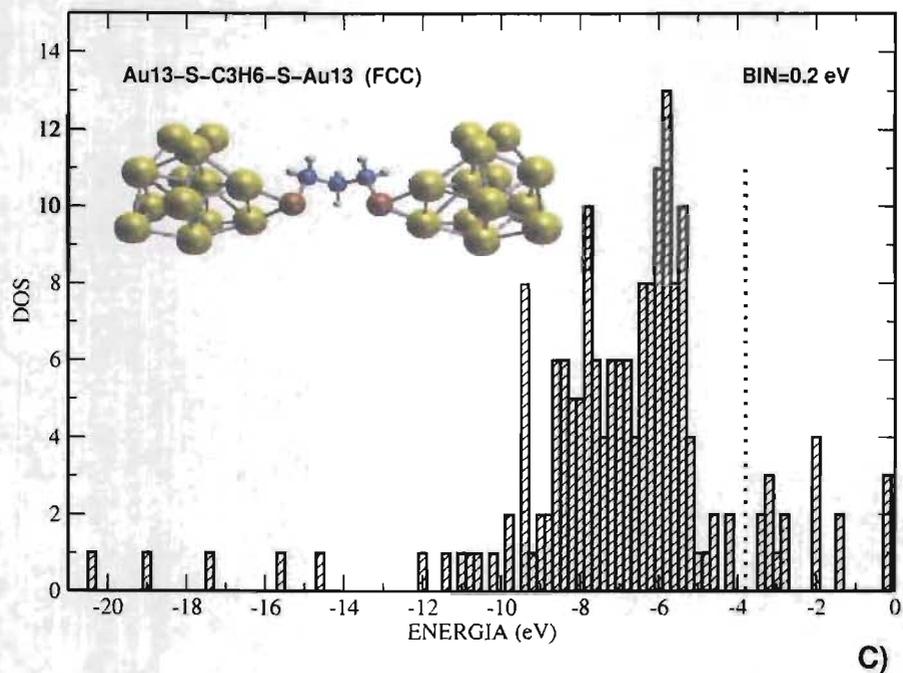


Figura 3.23: Densidad de Estados Electrónicos del Sistema  $Au_{13} - S - C_3H_6 - S - Au_{13}$  para las configuraciones: C) Estructura Cuboctaedral y D) Estructura Icosaedral. La energía de Fermi es aproximada al punto medio entre la brecha HOMO-LUMO y se indica con la línea punteada. BIN es el ancho de las barras.

### 3.6. Análisis de la Densidad de Estados

#### 3.6.1. Sistema $Au_4 - S - C_2H_4 - S - Au_4$

Basch y Ratner[57] llevaron a cabo un análisis en un rango de energía cercano al nivel de Fermi, de los estados electrónicos que participarían en el proceso de transporte de electrones. Basch y Ratner obtienen la densidad de estados del sistema  $Au_4 - S - C_2H_4 - S - Au_4$  (entre otros sistemas) y la comparan con la densidad de estados provenientes de la molécula  $S - C_2H_4 - S$ . Ellos encontraron que la contribución de estados provenientes del sistema metálico es mayoritaria y dominante en el proceso de conducción electrónica y en consecuencia los estados de la molécula tienen poca influencia en la descripción de transporte de electrones.

Tomando como motivación el trabajo de Basch y Ratner, en este capítulo se realiza una descripción cuantitativa del comportamiento cerca del nivel de Fermi, de los estados electrónicos correspondientes a los cúmulos metálicos de  $Au_{13}$  bajo la influencia de las moléculas orgánicas. Se realiza inicialmente una optimización estructural de los sistemas  $H - S - C_2H_4 - S - H$  y  $H - S - C_3H_6 - S - H$ , de los cuales se obtiene la densidad de estados correspondiente. En el capítulo 3 del presente trabajo, también se optimizó el sistema  $Au_4 - S - C_2H_4 - S - Au_4$  obteniéndose así la densidad de estados correspondiente que podemos comparar con la densidad de estados electrónicos moleculares, tal y como es sugerido por Basch y Ratner.

Se puede observar en la figura (3.24) que los estados correspondientes a la molécula (curva verde) no contribuyen de forma considerable a la formación de los estados electrónicos del sistema  $Au_4 -$

$S - C_2H_4 - S - Au_4$  (curva azul), en las cercanías del nivel de Fermi tal y como es obtenido por Basch y Ratner para este mismo sistema. Se presenta de la misma forma la diferencia (curva anaranjada) que hay entre las dos funciones de estados electrónicos y que corresponderían a los estados provenientes del cúmulo metálico, pero bajo la influencia de la molécula.

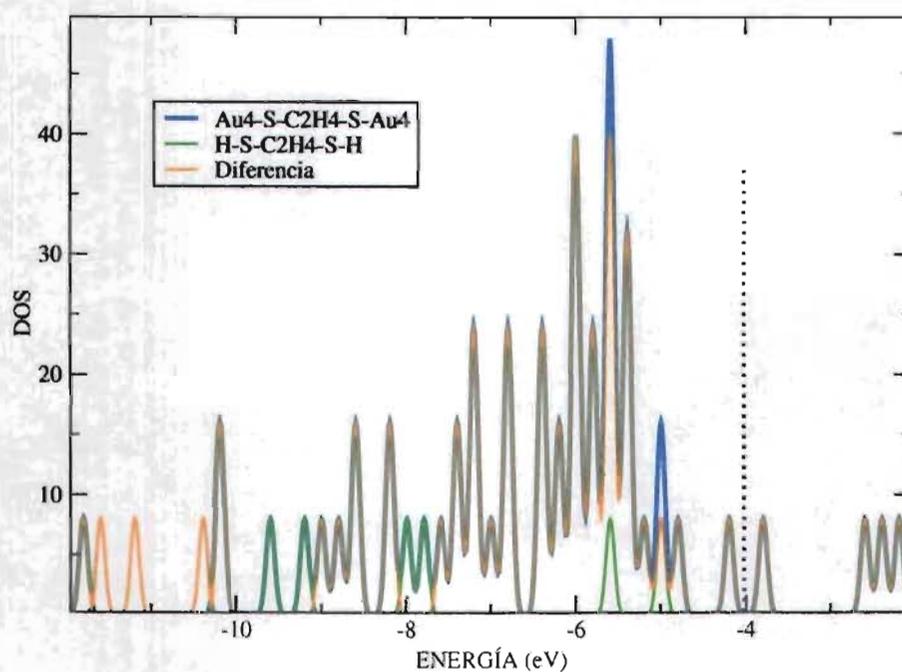


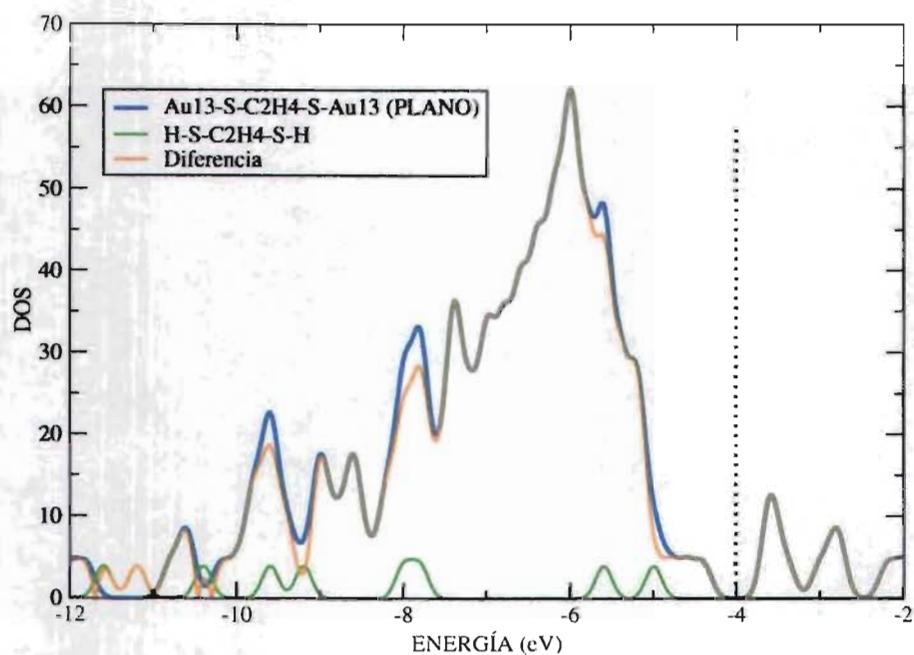
Figura 3.24: Densidad de Estados Electrónicos (curva azul) y Energía de Fermi (línea punteada) del Sistema  $Au_4 - S - C_2H_4 - S - Au_4$ , Densidad de Estados del Sistema  $H - S - C_2H_4 - S - H$  (curva verde) y diferencia de Densidad de Estados de ambos sistemas (curva anaranjada).

Cerca del nivel de Fermi (línea punteada) como podemos ver, la formación de los orbitales moleculares del sistema  $Au_4 - S - C_2H_4 - S - Au_4$  es debida mayoritariamente a los estados provenientes del

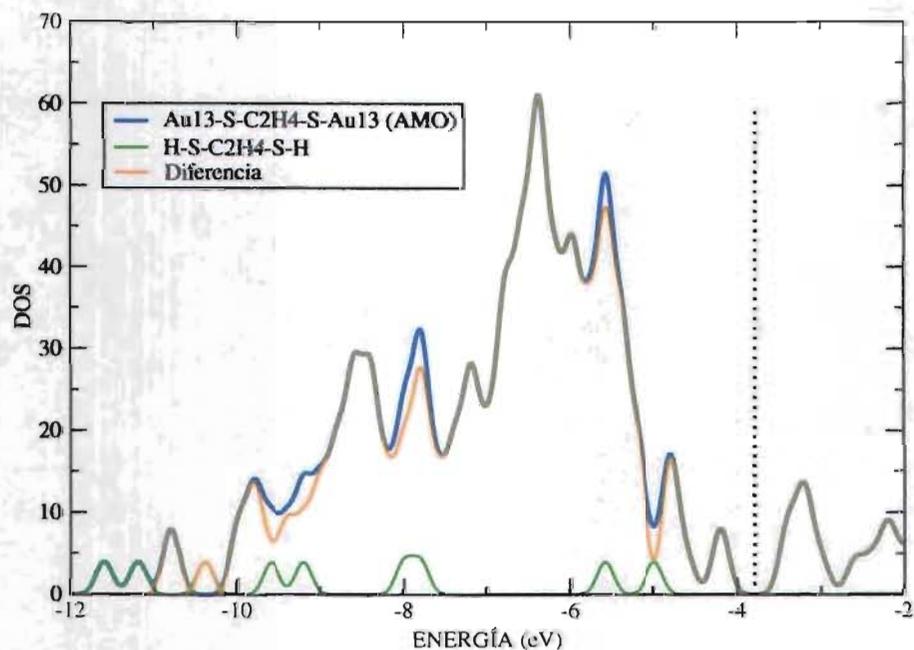
oro. Las contribuciones importantes a los orbitales moleculares del sistema  $Au_4-S-C_2H_4-S-Au_4$  conferidas por la molécula orgánica, toman lugar para energías cercanas a -6 eV como se puede observar, esto es relativamente lejos del nivel de Fermi, luego los estados electrónicos provenientes de la molécula, no son de fundamental importancia para el estudio de las propiedades de conducción electrónica para el sistema  $Au_4-S-C_2H_4-S-Au_4$ .

### 3.6.2. Sistemas $Au_{13}-S-C_2H_4-S-Au_{13}$ y $Au_{13}-S-C_3H_6-S-Au_{13}$

En esta sección se presentan la Densidad de Estados electrónicos de los sistemas  $Au_{13}-S-C_2H_4-S-Au_{13}$  y  $Au_{13}-S-C_3H_6-S-Au_{13}$  ya tratados en el capítulo previo, así como los estados correspondientes a la molécula y con los cuales se realizará un análisis comparativo, tal y como se hizo en la sección 3.6.1 para el sistema  $Au_4-S-C_2H_4-S-Au_4$ . Consideramos únicamente a los dos isómeros más bajos en energía que son los que contienen al cúmulo plano y al amorfo para el sistema  $Au_{13}-S-C_2H_4-S-Au_{13}$  y al cúmulo plano y al cuboctaedral para el sistema  $Au_{13}-S-C_3H_6-S-Au_{13}$ . Se puede observar en la figuras (3.25 y 3.26) que la Densidad de Estados de las moléculas, no contribuye de forma considerable en la Densidad de Estados Total, en un rango de energía cerca del nivel de Fermi, justo como sucedió en el sistema  $Au_4-S-C_2H_4-S-Au_4$ . Así para cúmulos metálicos mas grandes, se preserva la misma tendencia de que los orbitales moleculares cercanos al nivel de Fermi, estan formados mayoritariamente por estados metálicos .

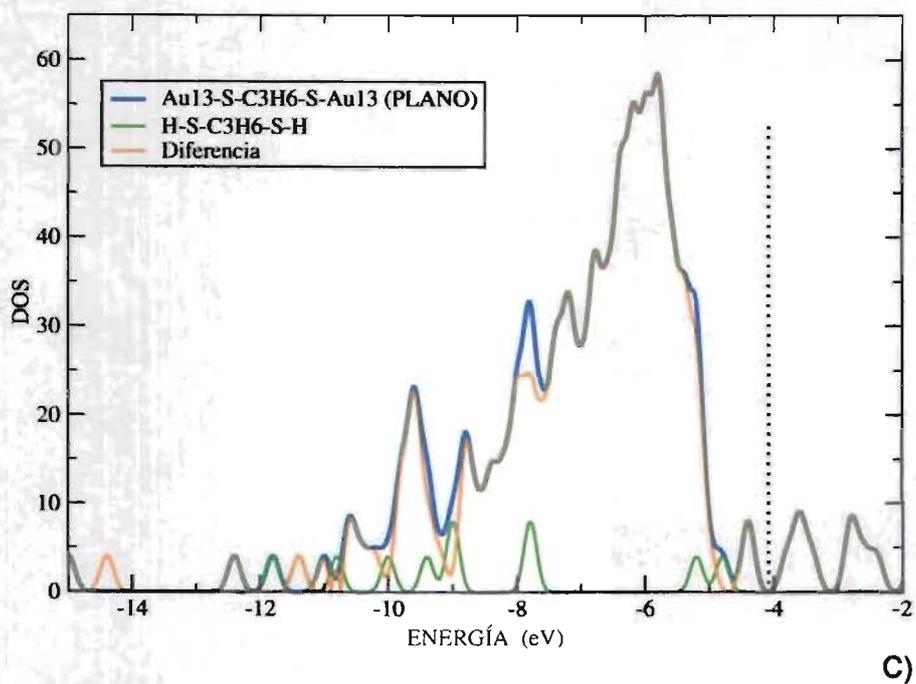


A)

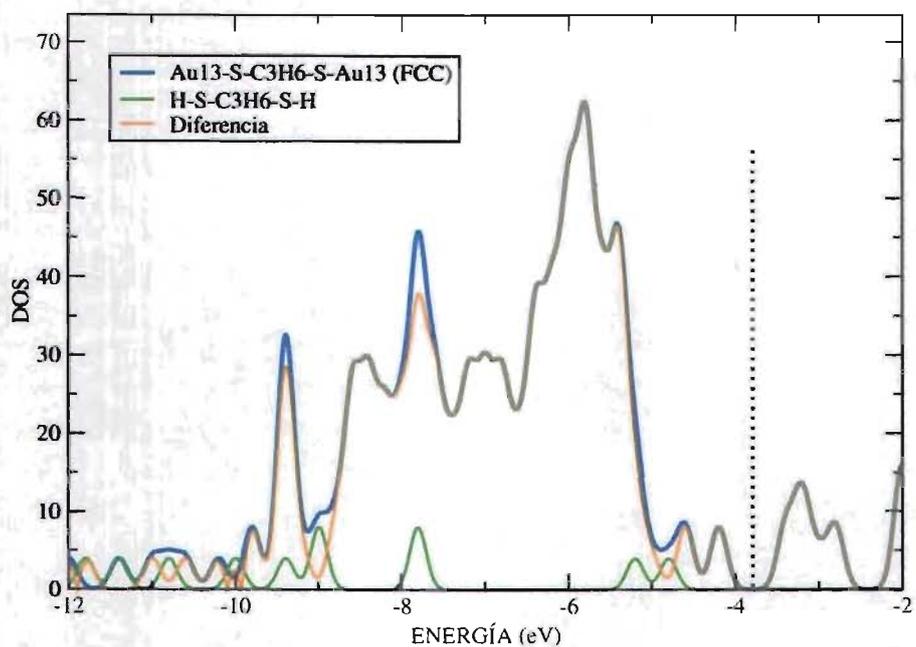


B)

Figura 3.25: Densidad de Estados Electrónicos (curva azul) y Energía de Fermi (línea punteada) del Sistema  $Au_{13} - S - C_2H_4 - S - Au_{13}$  para los cúmulos A) Plano y B) Amorfo, Densidad de Estados del Sistema  $H - S - C_2H_4 - S - H$  (curva verde) y diferencia de Densidad de Estados de ambos sistemas (curva anaranjada).



C)



D)

Figura 3.26: Densidad de Estados Electrónicos (curva azul) y Energía de Fermi (línea punteada) del Sistema  $Au_{13}-S-C_3H_6-S-Au_{13}$  para los cúmulos A) Plano y B) Cuboctaedral, Densidad de Estados del Sistema  $H-S-C_3H_6-S-H$  (curva verde) y diferencia de Densidad de Estados de ambos sistemas (curva anaranjada).

# Capítulo 4

## RESUMEN Y CONCLUSIONES

En este trabajo se han estudiado propiedades estructurales y algunas propiedades electrónicas tales como Densidad de Estados Electrónicos y brecha de energía HOMO-LUMO de sistemas compuestos por cúmulos de 13 átomos de oro ( $Au_{13}$ ) interconectados con moléculas orgánicas del tipo  $S - C_nH_{2n} - S$  con  $n = 2, 3$ . La caracterización física de los arreglos cúmulo metálico - molécula - cúmulo metálico, en términos de sus propiedades estructurales y electrónicas, es de suma importancia como preámbulo al estudio de sus propiedades de transporte electrónico. El estudiar cúmulos de  $Au_{13}$ , de mayor tamaño a los que ya se han discutido anteriormente en la literatura, permite una mejor descripción de la geometría de la interface molécula-conductor, cuando se realizan experimentos de caracterización corriente-voltaje. En particular, en este trabajo se consideraran explícitamente las interacciones de la molécula con primeros y segundos vecinos de los cúmulos metálicos.

Inicialmente se consideraron cuatro isómeros de  $Au_{13}$  y utilizando la Teoría de Funcionales de la Densidad, implementada en el programa *SIESTA*, se realizaron optimizaciones estructurales en dichos sistemas, obteniéndose que al isómero amorfo (desordenado con baja simetría estructural) le corresponde tener la energía más baja de entre los cuatro. Este resultado es congruente con los resultados obtenidos anteriormente por diversos grupos [53-56] los cuales reportan estructuras amorfas como configuraciones de mayor estabilidad, para cúmulos de distintos tamaños. Así mismo, el análisis de las propiedades estructurales y electrónicas realizado sobre los cuatro isómeros de  $Au_{13}$  es de utilidad para poner de manifiesto los efectos de las moléculas sobre los cúmulos metálicos.

Para probar la calidad de la metodología utilizada, en términos de las aproximaciones realizadas en el formalismo teórico-computacional,

inicialmente se hicieron estudios de las propiedades estructurales y electrónicas en el sistema  $Au_4 - S - C_2H_4 - S - Au_4$ . Los resultados obtenidos en este trabajo muestran un buen acuerdo con aquellos reportados por Basch y Ratner [39] para el mismo sistema, utilizando una metodología similar (ver la sección 3,2). En otra prueba de nuestra metodología, con las geometrías obtenidas de  $Au_{13}$  se generaron las condiciones iniciales del sistema  $Au_{13} - S - CH_3$ . Al realizar una optimización estructural de este sistema con los cuatro cúmulos metálicos que se proponen, se obtiene como configuración más estable al cúmulo plano.

Por otra parte, al efectuar un análisis de las propiedades estructurales de los cúmulos metálicos provenientes del sistema  $Au_{13} - S - CH_3$ , se concluye que la molécula modifica la estructura que presentaban dichos cúmulos metálicos con respecto a su configuración inicial  $Au_{13}$ . Esta transformación estructural es evidente en los átomos de oro que están ligados a la molécula, donde se puede ver que se pierden los enlaces que existían entre estos átomos de oro, hasta antes de conectar la molécula (casos plano, icosaedro y cuboctaedro). Cabe mencionar que esta distorsión estructural también fue reportada en el trabajo de Larsson *et. al.* (op. cit.) para un cúmulo cuboctaedro. Al comparar las propiedades estructurales del sistema  $Au_{13} - S - CH_3$  con el cúmulo cuboctaedro, se obtiene que las distancias interatómicas entre los átomos  $Au(111) - S$ ,  $Au(111) - Au(111)$ ,  $S - C$  y  $C - H$ , están en buen acuerdo con los resultados presentados por Larsson *et. al.* (op. cit.), por lo que inferimos que la base y la funcional de intercambio y correlación (PBE) utilizadas, son apropiadas en nuestro estudio.

Por otra parte, en la Densidad de Estados Electrónicas del sistema  $Au_{13} - S - CH_3$ , surgen otros estados que no se contemplaban

en el sistema  $Au_{13}$  y que por lo tanto pertenecen a la molécula orgánica y al azufre. Estos estados, no contribuyen de manera importante a la formación de los orbitales moleculares en la región de la brecha HOMO-LUMO, por lo que se infiere que las propiedades de conducción electrónica estarían relacionadas principalmente con los orbitales moleculares provenientes de los estados de los cúmulos metálicos.

A continuación y utilizando los isómeros de  $Au_{13} - S - CH_3$ , se generaron las coordenadas iniciales del sistema cúmulo metálico-molécula-cúmulo metálico. Al realizar una optimización estructural de todo el sistema se obtuvo, que el arreglo  $Au_{13} - S - C_nH_{2n} - S - Au_{13}$  con  $n = 2, 3$  y que contiene el cúmulo plano de  $Au_{13}$ , es la configuración de más baja energía. Es importante mencionar en este punto que las optimizaciones estructurales, tanto de los sistemas  $Au_{13} - S - C_nH_{2n} - S - Au_{13}$  con  $n = 2, 3$  como de los sistemas  $Au_{13} - S - CH_3$  y  $Au_4 - S - C_2H_4 - S - Au_4$ , se realizaron con campo eléctrico cero. En los cuatro casos estudiados, se obtiene que los enlaces del átomo de azufre de la molécula a dos átomos de oro de los cúmulos metálicos, le confieren estabilidad estructural a todo el sistema.

Este mismo resultado fue reportado por Basch y Ratner para los sistemas que ellos estudian utilizando cúmulos más pequeños de  $Au_4$  (op. cit.). Al comparar las distribuciones de distancias interatómicas entre los cúmulos  $Au_{13}$  y los cúmulos metálicos provenientes del sistema  $Au_{13} - S - C_nH_{2n} - S - Au_{13}$  con  $n = 2, 3$ , se observan cambios sustanciales en la estructura de los cúmulos metálicos pasivados debido a la interacción con las moléculas. Esto es más evidente en el caso de los cúmulos que se caracterizaban por tener una cierta simetría (plano, cuboctaedral e icosaedral); con esto se tiene una

mayor evidencia que las moléculas le generan una importante distorsión a la estructura de los cúmulos metálicos.

Respecto a las propiedades electrónicas de estos sistemas, podemos decir que el efecto que provocan las moléculas sobre los cúmulos metálicos, es menos determinante que el efecto sobre la geometría de estos cúmulos. Esto se discutió en el capítulo 3, indicando que los estados que conforman a los orbitales moleculares en una vecindad de la energía de de Fermi, son compuestos mayoritariamente por estados provenientes de los cúmulos metálicos. Para ello se compararon la densidad de estados electrónicos de la molécula  $H-S-C_2H_4-S-H$ , con los estados del sistema  $Au_4-S-C_2H_4-S-Au_4$ . Este resultado es congruente con los datos obtenidos por Basch y Ratner[57] para el sistema  $Au_4-S-C_2H_4-S-Au_4$ , en donde ellos reportan una contribución minoritaria a los orbitales moleculares cerca del nivel de Fermi por parte de la molécula orgánica.

Esta misma comparación fue realizada entre los estados de las moléculas  $H-S-C_2H_4-S-H$  y  $H-S-C_3H_6-S-H$  con los estados de los sistemas  $Au_{13}-S-C_nH_{2n}-S-Au_{13}$  con  $n = 2, 3$ . Se obtuvo que el comportamiento anteriormente descrito, se preserva cuando los cúmulos metálicos son de tamaños mayores. De esta forma, se infiere que los estados electrónicos de la molécula no participarían determinantemente en el proceso de transporte electrónico para los sistemas  $Au_{13}-S-C_nH_{2n}-S-Au_{13}$  con  $n = 2, 3$  propuestos en este trabajo. Por otra parte, no se puede descartar la capacidad conductora al ver que la brecha de energía HOMO-LUMO tiene valores entre 0.2 y 1 eV para los sistemas  $Au_{13}-S-C_nH_{2n}-S-Au_{13}$  con  $n = 2, 3$ .

Basch y Ratner, encontraron que para el sistema  $Au_4-S-C_2H_4-S-Au_4$  a campo eléctrico distinto de cero, el efecto del campo es cerrar aún más la brecha HOMO-LUMO [64]. Puesto que los efectos de las moléculas orgánicas en las propiedades electrónicas de los sistemas  $Au_{13}-S-C_nH_{2n}-S-Au_{13}$  con  $n = 2, 3$  son mínimos, podemos esperar que se tenga el mismo efecto a campo eléctrico distinto de cero, sobre la brecha HOMO-LUMO en estos últimos sistemas. Por lo tanto, consideramos que los resultados obtenidos en esta tesis, son alentadores en el proceso de detectar nanoestructuras con propiedades físicas que permitan la conducción de corriente a escala nanométrica.

# Bibliografía

- [1] J. M. Seminario, A. G. Zacarías, and J. M. Tour. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**:411, (1999).
- [2] J. R. Heath and M. A. Ratner. *Physics Today*, page 43, (May, 2003).
- [3] A. Aviram and M. A. Ratner. *Chem. Phys. Lett.*, **29**:277, (1974).
- [4] E. Delamarch, B. Michael, H. A. Biebuyck, and C. Gerber. *Adv. Mater.*, **8**:718, (1996).
- [5] A. P. Sutton. *Curr. Opin. Sol. St. Mater. Sci.*, **1**:827, (1996).
- [6] Y. Xia and G. M. Whitesides. *Adv. Mater.*, **7**:471, (1995).
- [7] V. During, O. Zuger, B. Michael, L. Haussling, and H. Ringsdorf. *Phys. Rev. B.*, **48**:1711, (1993).
- [8] C. Boulas, J. V. Davidovits, F. Rondolez, and D. Vuillaume. *Phys. Rev. Lett.*, **76**:4797, (1996).
- [9] L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones, D. L. Allara, J. M. Tour, and P. S. Weiss. *Science*, **271**:1705, (1996).

- [10] R. P. Andres, T. Bein, M. Dorogi, S. Feng, J. I. Henderson, C. P. Kubiak, W. Mahoney, Osifchin R. G., and R. G. Reifenberger. *Science*, **272**:1323, (1996).
- [11] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, and J. M. Tour. *Science*, **278**:252, (1997).
- [12] X. D. Cui, A. Primak, X. Zarate, Tomfohr J., O. F. Sankey, A. L. Moore, T. A. More, D. Gust, G. Harris, and S. M. Lindsay. *Science*, **294**:571, (2001).
- [13] S. Datta, W. Tian, S. Hong, R. Reifenberger, J. I. Henderson, and C. P. Kubiak. *Phys. Rev. Lett.*, **79**:2530, (1997).
- [14] J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett, and J. M. Tour. *Science*, **286**:1550, (1999).
- [15] S. Hong, R. Reifenberger, W. Tian, S. Datta, J. Henderson, and Kubiak. *Superlattices Microstruct.*, **28**:289, (2000).
- [16] Z. J. Donhauser, B. A. Mantooh, K. F. Kelly, L. A. Bumm, J. D. Monell, J. J. Stapleton, D. W. Price, A. M. Rawlett, D. L. Allara, J. M. Tour, and P. S. Weiss. *Science*, **292**:2303, (2001).
- [17] J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, H. B. Weber, M. Mayor, and H. V. Löhneysen. *Phys. Rev. Lett*, **88**:176804, (2002).
- [18] N. B. Zhitenev, H. Meng, and Z. Bao. *Phys. Rev. Lett*, **88**:226801, (2002).
- [19] J. G. Kushmerick, D. B. Holt, J. C. Yang, J. Naciri, M. H. Moore, and R. Shashidhar. *Phys. Rev. Lett.*, **89**:086802, (2002).
- [20] D. Reichert, H. B. Weber, M. Mayor, and H. V. Löhneysen. *Appl. Phys. Lett.*, **82**:4137, (2003).
- [21] R. Landauer. *Philos. Mag.*, **21**:683, (1970).

- [22] S. Datta. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*. Cambridge University Press, 1995.
- [23] P. B. Balbuena, P. A. Derosa, and J. M. Seminario. *J. Phys. Chem. B*, **103**:2830, (1999).
- [24] W. Tian, S. Datta, S. Hong, R. Reifengerger, J. I. Henderson, and C. P. Kubiak. *J. Chem. Phys.*, **109**:2874, (1998).
- [25] P. A. Derosa and J. M. Seminario. *J. Phys. Chem. B*, **105**:471, (2001).
- [26] Y. Xue, S. Datta, and M. A. Ratner. *J. Chem. Phys.*, **115**:4292, (2001).
- [27] D. Krüger, H. Fuchs, R. Rousseau, D. Marx, and M. Parinello. *J. Chem. Phys.*, **115**:4776, (2001).
- [28] E. G Emberly and G. Kirczenow. *Phys. Rev. B*, **58**:10911, (1998).
- [29] Y. Xue and M. A. Ratner. *Phys. Rev. B*, **68**:115406, (2003).
- [30] J. M. Seminario and P. A. Derosa. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**:12418, (2001).
- [31] L. E. Hall, J. R. Reimers, N. S. Hush, and K. Silverbrook. *J. Chem. Phys.*, **112**:1510, (2000).
- [32] P. S. Damle, A. W. Ghosh, and S. Datta. *Phys. Rev. B*, **64**:201403, (2001).
- [33] R. Baer and R. Gould. *J. Chem. Phys.*, **114**:3385, (2001).
- [34] J. R. Reimers, W. A. Shapely, M. Lambropoulos, and N. S. Hush. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **960**:100, (2002).

- [35] J. M. Seminario, C. E. De La Cruz, and P. A. Derosa. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**:5616, (2001).
- [36] B. Larade, J. Taylor, H. Mehrez, and H. Guo. *Phys. Rev. B*, **64**:075420, (2001).
- [37] M. Di Ventura, S. Pantelides, and N. D. Lang. *Phys. Rev. Lett.*, **89**:139902, (2002).
- [38] M. Di Ventura, S. Pantelides, and N. D. Lang. *Phys. Rev. Lett.*, **84**:979, (2000).
- [39] H. Basch and M. A. Ratner. *J. Chem. Phys.*, **119**:11926, (2003).
- [40] P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler. *Phys. Rev. B*, **53**:10441, (1996).
- [41] A. Szabo and N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications, 1996.
- [42] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, **136**:B864, (1964).
- [43] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev.*, **140**:A1133, (1965).
- [44] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T.A. Arias, and J. D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.*, **64**:1045, (1992).
- [45] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang. *Phys. Rev. B*, **54**:16533, (1996).
- [46] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, **77**:3865, (1996).
- [47] N. Troullier and J. L. Martins. *Phys. Rev. B*, **43**:1993, (1991).
- [48] L. Kleinman and D. M. Bylander. *Phys. Rev. Lett.*, **48**:1425, (1982).
- [49] G. P. Kerker. *J. Phys. C*, **13**:L189, (1980).

- [50] O. F. Sankey and D. J. Niklewski. *Phys. Rev. B*, **40**:3979, (1989).
- [51] K. Ohno, K. Esfarjani, and Y. Kawazoe. *Computational Materials Science*. Springer, 1999.
- [52] D. Krüger, H. Fuchs, R. Rousseau, D. Marx, and M. Parrinello. *J. Chem. Phys.*, **115**:4776, (2001).
- [53] J. Oviedo and R. E. Palmer. *J. Chem. Phys.*, **117**:9548, (2002).
- [54] I. L. Garzón, K. Michaelian, M. R. Beltrán, A. Posada-Amarillas, P. Ordejón, E. Artacho, D. Sánchez-Portal, and J. M. Soler. *Phys. Rev. Lett.*, **81**:1600, (1998).
- [55] J. Wang, G. Wang, and J. Zhao. *Phys. Rev. B*, **66**:035418, (2002).
- [56] C. M. Chang and M. Y. Chou. *Phys. Rev. Lett.*, **93**:133401, (2004).
- [57] H. Basch and M. A. Ratner. *J. Chem. Phys.*, **119**:11943, (2003).
- [58] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch. *J. Chem. Phys.*, **98**:11623, (1994).
- [59] W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, and J. G. Jasien. *Can. J. Chem.*, **70**:612, (1992).
- [60] W. J. Stevens, H. Basch, and M. Krauss. *J. Chem. Phys.*, **81**:6026, (1984).
- [61] M. J. Frisch, G. W. Trucks, and H. B. *et al.* Schlegel. *GAUSSIAN 98*. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA., 1998.
- [62] J. A. Larsson, M. Nolan, and J. C. Greer. *J. Chem. Phys. B*, **106**:5931, (2002).

- [63] J. Gottschalck and B. Hammer. *J. Chem. Phys.*, **116**:784, (2002).
- [64] H. Basch and M. A. Ratner. *J. Chem. Phys.*, **1120**:5761, (2004).