



---

---

UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Efectos de la pasivación por tiolatos de pequeños  
cúmulos de oro: Un estudio basado en la Teoría  
de la Funcional de la Densidad

*T E S I S*

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

FÍSICO

P R E S E N T A :

Juan Pablo Hernández Roldán

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Jorge Ramón Soto Mercado



MÉXICO, D.F. 2013

# Índice general

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Introducción</b>  | <b>1</b>  |
| <b>1. Marco Teórico</b>  | <b>4</b>  |
| 1.1. Aproximación de Born-Oppenheimer . . . . .                        | 5         |
| 1.2. Método de Hartree-Fock . . . . .                                  | 6         |
| 1.2.1. Desventajas del método de Hartree-Fock . . . . .                | 9         |
| 1.3. Teoría de la Funcional de la Densidad . . . . .                   | 9         |
| 1.4. Modelo de Jellium . . . . .                                       | 15        |
| <b>2. Metodología</b>  | <b>17</b> |
| 2.1. Detalles computacionales . . . . .                                | 17        |
| 2.2. Optimización de geometría . . . . .                               | 17        |
| 2.3. Cálculo de frecuencias . . . . .                                  | 19        |
| 2.4. Cálculo de indicadores de reactividad . . . . .                   | 21        |
| <b>3. Resultados</b>   | <b>25</b> |
| 3.1. Nomenclatura . . . . .  | 25        |
| 3.2. Estructuras Au <sub>2</sub> . . . . .                             | 27        |
| 3.2.1. Comparación con estructuras encontradas en literatura . . . . . | 28        |
| 3.2.2. Gap HOMO-LUMO . . . . .   | 30        |
| 3.2.3. Indicadores de reactividad . . . . .                            | 31        |
| 3.3. Estructuras Au <sub>3</sub> . . . . .                             | 35        |
| 3.3.1. Estructuras neutras . . . . .                                   | 35        |
| 3.3.2. Estructuras con carga . . . . .                                 | 40        |
| 3.4. Estructuras Au <sub>4</sub> . . . . .                             | 43        |

|   |           |
|---|-----------|
| 3.4.1. Gap HOMO-LUMO . . . . .  | 45        |
| 3.4.2. Indicadores de reactividad . . . . .   | 46        |
| 3.5. Estructuras homoléticas . . . . .  | 51        |
| 3.5.1. Indicadores de reactividad . . . . .   | 52        |
| <b>Conclusiones</b>   | <b>55</b> |
| <b>A. Detalles técnicos del programa Amsterdam Density Functional</b>                                 | <b>57</b> |
| <b>B. El papel del azufre en el enlace Au-R</b>   | <b>61</b> |
| <b>C. Propiedades geométricas del puente de azufre</b>  | <b>63</b> |
| <b>D. Análisis de la ionicidad y covalencia en los enlaces interatómicos en los cúmulos pasivados</b> | <b>64</b> |
| <b>E. Estructuras obtenidas a partir de la optimización de geometría</b>                              | <b>66</b> |
| <b>F. Coordenadas de los átomos en las estructuras estables</b>                                       | <b>84</b> |
| <b>Bibliografía</b>   | <b>92</b> |

# Agradecimientos

Agradezco a mi asesor, Jorge Ramón Soto, por su apoyo y orientación durante el tiempo que tomó escribir esta tesis.

Agradezco a Enrique Sansores, Miguel Castro, Pablo de la Mora y Lucía Medina por la perspectiva que aportaron a mi trabajo.

Agradezco al Proyecto Universitario de Nanotecnología Ambiental (PUNTA), perteneciente a los proyectos IMPULSA de la Universidad Nacional Autónoma de México, y a la Dirección General de Cómputo y de Tecnología de la Información y la Comunicación de la UNAM, quienes proporcionaron el tiempo de uso de computadora para los cálculos de esta tesis.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por su apoyo económico a través del Proyecto de Apoyo Complementario a Investigadores en Proceso de Consolidación (89761) .

A mi abuela, Raquel de la Fuente, y a Alfonso González, sin cuya generosidad, estímulo y confianza en mí, mi carrera habría terminado antes de comenzar.

A mis padres, de los que he aprendido cosas que no pueden encontrarse en ningún libro.

A Alberto de la Fuente, quien un par de veces que tiré la toalla se aseguró de que no tocara el piso.

A Nicté Arzaluz, Francisco Salmerón, Adán Fuentes, Jonathan Varela, Karen Hernández, y muchos más compañeros que hicieron de mi servicio social una de las mejores experiencias de mi vida.

A Bertha Molina, Serafín Lumbreras, Pascual di Bella, Alberto Saldaña y Leticia Cid, que siempre estuvieron ahí.

Y a Javier Páez, Rocío Jáuregui, Carlos Málaga y Francisco Mandujano, quienes hicieron más que nadie para enseñarme a pensar.

# Introducción

*The principles of physics, as far as I can see, do not speak against the possibility of maneuvering things atom by atom. It is not an attempt to violate any laws; it is something, in principle, that can be done; but in practice, it has not been done because we are too big.*

Richard Feynman, *There's Plenty of Room at the Bottom*, conferencia impartida en la Sociedad Americana de Física el 29 de diciembre de 1959.

Cualquier avance tecnológico es ciencia ficción antes de ser realidad. Durante mucho tiempo los viajes tripulados a la luna, la iluminación sin fuego o la comunicación a larga distancia pertenecieron al dominio de la fantasía, antes de ser alcanzados en el mundo real. El puente entre ficción y realidad, para todos estos avances, es tendido por la investigación científica.

Una de las áreas de tecnología aplicada en la que ha habido mayor desarrollo recientemente es el estudio y manipulación de la materia a escalas atómicas y moleculares, comúnmente conocido como *nanociencia* y *nanotecnología*, que perteneció a la ficción hasta finales del siglo pasado, y que todavía no ha terminado de revelar su potencial. A pesar de lo que puedan hacernos pensar la literatura y el cine, en muy raras ocasiones un avance científico se produce gracias al trabajo de un genio solitario que desarrolla una idea desde la concepción hasta la aplicación completamente sin ayuda. Los avances científicos en la realidad se producen por la acumulación del trabajo e ideas de muchas personas, apoyándose en resultados previos y sirviendo como base para trabajos posteriores.

Esta tesis se integra en la investigación sobre la interacción entre nanocúmulos de oro y radicales orgánicos, unidos por medio de átomos de azufre. Las propiedades de estos cúmulos dependen fuertemente del número de átomos de oro y radicales que los conforma, siendo esta dependencia más pronunciada mientras menor es el sistema. Esta variación de propiedades ha sido atribuida a una combinación de causas, entre las que se encuentran los efectos de superficie, es decir, que a diferencia de la materia de bulto, en la que los átomos en la superficie protegen de cualquier reactivo a los del interior, en los cúmulos la mayoría o todos los átomos tiene la oportunidad de participar en una reacción [1].

Los cúmulos de oro aislados son químicamente mucho más activos que el oro visto a escala macroscópica, y los radicales orgánicos adheridos a estas partículas pueden satisfacer total o parcialmente las valencias de los átomos de oro para disminuir la reactividad del cúmulo; un proceso que es conocido como *pasivación*, permitiendo buscar nanocúmulos de oro con el nivel deseado de reactividad para alguna reacción o aplicación deseada. Las propiedades químicas del cúmulo pasivado dependen, además del tamaño del cúmulo, de los radicales que se adhieren al oro.

El abanico de propiedades de estos cúmulos sugiere potenciales usos entre los que se cuentan la catálisis, diagnósticos y tratamientos en física médica, detección de sustancias químicas y electrónica a escala nanométrica, por mencionar sólo algunos.

Este trabajo busca estudiar el proceso de pasivación en los cúmulos de oro más pequeños que existen, formados por 2, 3 y 4 átomos de oro. De todas las combinaciones azufre+radical orgánico que se pueden fijar al oro, se eligieron los metanotiolatos ( $\text{SCH}_3$ ) por dos razones: la primera, que se cuentan entre los radicales que presentan mayor interés en cuanto a usos prácticos, entre los que se cuentan la oxidación a bajas temperaturas del CO, la oxidación selectiva de moléculas orgánicas y el marcado de proteínas [2], [3] y debido a estos posibles usos han sido investigados más extensamente, y la segunda, que es el más simple entre todas las combinaciones de azufre + radical orgánico que existe.

Suponiendo que la pasivación del cúmulo de oro depende mayoritariamente del número y ubicación de los radicales que lo rodean, más que de su estructura, un radical simple facilita los cálculos y permite más claridad al momento de interpretar los resultados. En bien de la brevedad, en esta tesis los metanotiolatos serán llamados simplemente "tiolatos", aunque debe recordarse que existe gran cantidad de tiolatos, de los que los metanotiolatos son únicamente los más sencillos.

Dada la sensibilidad de estos cúmulos al número de átomos de oro y radicales en la molécula, es una costumbre generalizada referirse a ellos con una nomenclatura que destaque la cantidad en que cada constituyente se encuentra presente en la molécula, siendo la más común  $\text{Au}_n\text{R}_m$ , donde R es el radical n y m las cantidades en que se encuentra presente cada componente.

El propósito de este trabajo es analizar la reactividad química de los cúmulos  $\text{Au}_2$  con 0, 1, 2 y 3 tiolatos,  $\text{Au}_3$  con 0, 1, 2, 3 y 4 tiolatos y  $\text{Au}_4$  con 3 y 4 tiolatos. Se busca descubrir, para cada una de estas composiciones, cuál es la estructura de la molécula, estudiar su reactividad y encontrar sitios específicos que sean particularmente reactivos o particularmente no reactivos, y basarse en estas propiedades para ofrecer una perspectiva sobre las posibles aplicaciones de estos cúmulos.

El estudio de la estructura y propiedades de estas moléculas se realizó en el marco conceptual de la Teoría de la Funcional de la Densidad, con métodos numéricos implementados en el software Amsterdam Density Functional [4] [5] [6]. Para estudiar la estructura de las moléculas, primeramente se optimizó la geometría de las moléculas para obtener estructuras en las que los gradientes de la energía se anulen, y posteriormente se calculó su espectro de frecuencias vibracionales para confirmar que las estructuras encontradas son estables.

Para obtener indicadores de reactividad, se hizo un análisis de poblaciones de carga en la molécula en su estado base, y se repitió este análisis para la misma estructura esquelética del cúmulo tras agregar o quitar un electrón sin permitir que se relajara nuevamente. Las diferencias en la energía de enlace para la molécula en su estado base y en los estados ionizados permiten calcular su capacidad global para capturar o ceder electrones. Localmente, las diferencias en las cargas de Mülliken en distintos átomos en el estado base de la molécula y en los estados ionizados se utilizaron para calcular las funciones índice de Fukui, con las que se busca medir la susceptibilidad de sitios específicos de la molécula a la captura o pérdida de electrones. Este análisis fue complementado con el estudio cualitativo de la distribución espacial de las isosuperficies en los orbitales HOMO y LUMO de las moléculas.

En el primer capítulo de este trabajo se expone el método de Hartree-Fock, precursor de los métodos autoconsistentes utilizados en este trabajo, y posteriormente se explica la Teoría de la Funcional de la Densidad, utilizada para calcular la estructura y propiedades de los cúmulos estudiados, y el modelo de Jellium, con el cual se interpretó el comportamiento de algunos de los cúmulos.

En el segundo capítulo se describe la metodología usada para calcular la estructura y propiedades de las moléculas, comenzando por la optimización de la geometría, el cálculo del espectro de frecuencias para determinar su estabilidad, el cálculo de la reactividad global de la molécula, la obtención de las cargas de Mülliken, y de las funciones índice de Fukui a partir de dichas cargas, y la obtención de las superficies de nivel de los orbitales HOMO y LUMO.

En el tercer capítulo se introduce la nomenclatura usada para discutir los resultados, y se presentan y analizan las propiedades obtenidas con la metodología del segundo capítulo. Se analizan separadamente el dímero, trímero y tetramero de oro, y en cada uno de ellos se presentan las estructuras estables, se compara la geometría de la estructura obtenida en este trabajo con los resultados previos en caso de ser estructuras que ya hayan sido analizadas en investigaciones anteriores, y finalmente se presentan y comparan los distintos indicadores de reactividad.

La interpretación de estos indicadores se realiza de manera independiente, buscando que se complementen en los casos en los que todos los indicadores sugieran consistencia en las propiedades de una manera químicamente intuitiva. Se analiza también el gap HOMO-LUMO y la relación que pueda tener con la estabilidad y la reactividad de la molécula.

En el cuarto capítulo se presentan las conclusiones generales obtenidas de estos resultados, se sugieren posibles usos de las moléculas estudiadas y se presentan perspectivas del trabajo que pueda realizarse tomando esta tesis como apoyo.

Se incluyen apéndices en los que se estudia el papel que juega el azufre al formar un enlace Au-S-Radical orgánico, se presenta disposición espacial de los átomos para todas las estructuras estables, se listan todas las estructuras obtenidas a partir de la optimización de geometría, y se muestra un ejemplo de los archivos de entrada y salida del programa ADF.

# Capítulo 1

## Marco Teórico

*Para calcular el volumen de una vaca, un matemático lo primero que tiene que hacer es demostrar que la vaca existe, y después encontrar la función que la describe e integrarla en  $R^3$ . Un ingeniero sumerge la vaca en una tina con agua y observa cuánto aumenta el nivel. Un físico comienza suponiendo que la vaca es esférica.*

Chiste contado a todos los estudiantes de física antes de quinto semestre.

Algunas veces, las aproximaciones utilizadas al realizar cálculos físicos pueden parecer burdas y alejadas de la realidad, como la usada en la anécdota narrada antes de este párrafo, y a primera vista resulta sorprendente que los resultados que se obtienen empleándolas describan de forma satisfactoria un sistema real. Esta exactitud dice mucho acerca de la genialidad de quienes proponen simplificar un problema realizando algunas aproximaciones, o acerca de la perseverancia de la comunidad científica en general para probar distintos modelos, más simples que el sistema físico en cuestión, hasta encontrar cuáles son lo bastante simples para ser analizados, y aún así lo bastante cercanos al sistema para dar resultados satisfactorios.

Tomemos como ejemplo el caso que ocupa a esta tesis: cúmulos compuestos por entre dos y cuatro átomos de oro, con una cantidad variable entre uno y cuatro tiolatos unidos al oro por medio de puentes de azufre.

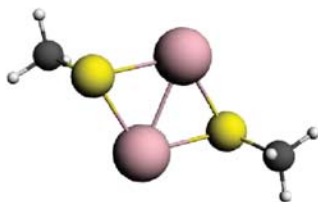


Figura 1.1: Molécula con dos átomos de oro y dos radicales tiolato.

En la figura 1.1 se muestra uno de estos cúmulos, que contiene dos átomos de oro y dos tiolatos. Está compuesto por 12 núcleos atómicos con distintas masas y cargas eléctricas en un arreglo



tridimensional, interactuando con un total de 192 electrones (79 provenientes de cada átomo de oro, 16 de cada átomo de azufre, 6 de cada átomo de carbono y 1 de cada átomo de hidrógeno).

Recordemos que sólo se conocen soluciones analíticas exactas a la ecuación de Schrödinger para sistemas de, a lo más, dos partículas. Por tanto, es imposible encontrar analíticamente la función de onda que describa completamente a la molécula, y al no poderse observar directamente la función de onda ya que ésta no es un observable (medirla sería el equivalente a sumergir a la vaca en una tina con agua), es necesario realizar aproximaciones.

La primera aproximación que se realiza (aunque casi nunca sea mencionada explícitamente) es el tratamiento de los núcleos como partículas, en lugar de sistemas compuestos por protones y neutrones unidos por medio de la fuerza nuclear, y considerar que la interacción entre pares de núcleos, pares de electrones, y núcleos y electrones es puramente electromagnética. Esta aproximación está justificada por el hecho de que la interacción nuclear es más intensa que la electromagnética a distancias nucleares, pero su intensidad decrece tan rápidamente con la distancia que sus efectos no tienen impacto a distancias atómicas y moleculares.

Bajo esta aproximación, se tiene un sistema de  $N$  núcleos con coordenadas  $\vec{R} = \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N$ , momentos  $\vec{P} = \vec{P}_1, \vec{P}_2, \dots, \vec{P}_N$ , y masas  $M_1, M_2, \dots, M_N$ , y  $n$  electrones con coordenadas  $\vec{r} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n$  y momentos  $\vec{p} = \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_n$ , y el hamiltoniano, en unidades atómicas, toma la forma

$$\hat{H} = \sum_{I=1}^N \frac{P_I^2}{2M_I} + \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \quad (1.1)$$

Denominando  $T_N, T_e$  a las partes correspondientes a la energía cinética de los núcleos y los electrones, y  $V_{NN}, V_{ee}, V_{Ne}$  a las interacciones entre núcleos, electrones, y núcleos con electrones, respectivamente, la ecuación de onda no relativista, independiente del tiempo, que permite encontrar la función de onda del sistema, es

$$[T_N + T_e + V_{NN} + V_{ee} - V_{Ne}] \Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E \Psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (1.2)$$

Dado que esta ecuación sigue siendo demasiado complicada para una obtener una solución al problema de muchos cuerpos planteado, es necesario realizar aún más aproximaciones para obtener una solución que lo describa de forma cercana a la realidad. Estas aproximaciones serán descritas a continuación.

## 1.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

Dado que la masa de los electrones es despreciable comparada con la de los núcleos (En el caso del hidrógeno, que es el átomo con el núcleo más ligero,  $m_e/m_n \approx 1/2000$ ), la velocidad de los núcleos se puede considerar lo bastante pequeña como para ignorar el término  $T_N$  del hamiltoniano. Además, se supone que es posible separar  $\Psi$  como el producto de un término que describe a los núcleos,  $\Psi_N$ , que depende únicamente de las coordenadas  $\vec{R}$ , y un término que describe a los electrones,  $\Psi_e$ , que depende de las coordenadas  $\vec{r}$ , y paraméricamente de  $\vec{R}$ . A este conjunto de

supuestos se le llama *Aproximación de Born-Oppenheimer*. Entonces, se tiene que la ecuación de Schrödinger a resolver es:

$$[T_e + V_{NN} + V_{ee} + V_{Ne}] \Psi_e(\vec{R}, \vec{r}) \Psi_N(\vec{r}) = E \Psi_e(\vec{R}, \vec{r}) \Psi_N(\vec{r}) \quad (1.3)$$

Como la masa del electrón es mucho menor que las de los núcleos, la interacción coulombiana entre ambos afecta mucho más la posición y la velocidad de los electrones que las de cualquier núcleo. Matemáticamente, desprejir el efecto de la interacción coulombiana sobre los núcleos se traduce en que  $V_{Ne}$  sólo opera sobre  $\Psi_e$ . Bajo esta serie de suposiciones, la ecuación puede separarse en dos ecuaciones para  $\Psi_e$  y  $\Psi_N$ :

$$[V_{NN}] \Psi_N = E \Psi_N \quad \text{y} \quad [T_e + V_{ee} - V_{Ne}] \Psi_e = E \Psi_e \quad (1.4)$$

Las ecuaciones para  $\Psi_N$  son clásicas, su hamiltoniano describe un conjunto de osciladores armónicos acoplados, y las funciones de onda solución son los modos normales de vibración de la molécula. Las soluciones de ambas ecuaciones deben tener el mismo eigenvalor  $E$ , por lo que al encontrar las soluciones de una de ellas se establecen condiciones para las soluciones de la otra. La función de onda final  $\Psi$  se obtiene del producto de las soluciones de ambas ecuaciones. Todos los cálculos y métodos descritos en el resto de esta sección suponen esta aproximación, y buscan encontrar  $\Psi_e$  (que será tratada como simplemente  $\Psi$ ).

## 1.2. Método de Hartree-Fock

El método de Hartree-Fock se basa en la suposición de que la función de onda de los  $n$  electrones en una molécula puede aproximarse con un producto de funciones de onda, cada una de las cuales depende sólo de las coordenadas de un electrón. A estas funciones se les llama *orbitales moleculares* (cuando se incluye el espín del electrón, *espín-orbitales moleculares*). En su forma más general, los espín-orbitales moleculares tienen la forma  $\phi_j = \psi_{j1}\alpha_1 + \psi_{j2}\alpha_2$ , con  $\psi_{ji}$  funciones de cuadrado integrable, y  $\alpha_i$  las funciones de onda base del espín.

La función de onda que describe a los electrones en la molécula debe cumplir con las siguientes propiedades:

- Debe ser de cuadrado integrable.
- Debe depender de las coordenadas de los electrones.
- Debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de coordenadas, para cumplir con el principio de exclusión de Pauli.

Un grupo de funciones que cumplen con todas estas propiedades son los determinantes de Slater, construidos de la siguiente forma:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_1(\vec{r}_2) & \dots & \phi_1(\vec{r}_n) \\ \phi_2(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \phi_2(\vec{r}_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_n(\vec{r}_1) & \phi_n(\vec{r}_2) & \dots & \phi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (1.5)$$

donde las  $\phi_j$  son los orbitales moleculares descritos previamente, en los que se escogen  $\psi_{j1}$  y  $\psi_{j2}$  de forma que minimicen el valor esperado del Hamiltoniano. Al determinante construido con estos espín-orbitales moleculares se le denomina *Función de Hartree-Fock*. La Función de Hartree-Fock **no** es la función de onda del sistema (donde “el sistema” se refiere a los electrones en la molécula), sino una aproximación que cumple con todas las propiedades que debe cumplir ésta, y que se usa por la facilidad con que se construye. Para aproximarla lo más posible a la función de onda real se puede utilizar que cualquier función de onda que describa al sistema cumple que:

$$\langle \psi | \hat{H} - E | \psi \rangle = 0 \longrightarrow E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (1.6)$$

Si se supone que  $\psi$  está normalizada, se tiene que

$$E = \sum_i^n \langle \phi_i | T_e + V_{eN} | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{j \neq i} \left[ \int \phi_i(\vec{r}_1) \phi_i^*(\vec{r}_1) \frac{1}{|r_{12}|} \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_2) - \int \phi_i(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_1) \frac{1}{|r_{12}|} \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_i(\vec{r}_2) \right] \quad (1.7)$$

Si se denomina  $E_0$  a la energía del estado base del sistema,  $E \geq E_0$ . Es decir, que las coordenadas del sistema en el estado base son tales que  $E_0$  es un mínimo en la energía. En este punto, la variación en la energía debe anularse, es decir,  $\delta E = 0$ , lo cual se obtiene si y sólo si:

$$\left[ \hat{H}^{nuclear}(1) \phi_i(1) + \sum_{j=1}^n \left( 2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1) \right) \phi_i(1) \right] + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n l_{ij} \phi_j(1) = 0 \quad (1.8)$$

$\hat{H}^{nuclear}$  representa la energía de un electrón moviéndose en el campo generado por los núcleos, sin considerar ningún otro de los electrones, y está dado por:

$$\hat{H}^{nuclear}(i) = -\frac{p_i^2}{2m_e} + \sum_{k \neq i}^N \frac{Z_k}{r_{ki}} \quad (1.9)$$

Los operadores  $\hat{J}$  y  $\hat{K}$  son llamados, respectivamente, *Operador de Coulomb* y *Operador de Intercambio*, y representan la repulsión electrostática entre dos orbitales  $\phi_i$ ,  $\phi_j$ , y la repulsión derivada del hecho de que dos electrones con el mismo espín no pueden ocupar el mismo orbital. Se derivan de la variación de las integrales en la ecuación 1.7 y están dados, respectivamente, por:

$$\hat{J}_x(1)\phi_z(1) = \left( \int \phi_x^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_x(2) dv_2 \right) \psi_z(1) \quad \hat{K}_x(1)\phi_z(1) = \psi_x(1) \int \phi_x^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_z(2) dv_2 \quad (1.10)$$

Si se llama  $\hat{F}$  al término que aparece entre corchetes en (1.8) (llamado *Operador de Fock*), la ecuación puede escribirse de forma más compacta:

$$\hat{F}\phi_i(1) = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^n l_{ij} \phi_j(1) \quad (1.11)$$

Considerando que esta ecuación es válida para todas las  $\phi_i$ , se puede tomar el vector  $\vec{\phi}$  con las matrices  $\phi_i$  como entradas, y la matriz  $\vec{L}$ , tal que  $\vec{L}_{ij}=l_{ij}$ , y resumir todas las ecuaciones en una sola ecuación vectorial:

$$\hat{F}\vec{\phi}(1) = -\frac{1}{2}\vec{L}\vec{\phi}(1) \quad (1.12)$$

$\vec{L}$  puede diagonalizarse, llevando a una matriz diagonal  $\vec{L}' = \vec{M}^{-1}\vec{L}\vec{M}$ , y si se toma  $\vec{\phi}' = \vec{M}\vec{\phi}\vec{M}^{-1}$  la ecuación tiene la misma forma:

$$\hat{F}\vec{\phi}'(1) = -\frac{1}{2}\vec{L}'\vec{\phi}'(1) \quad (1.13)$$

Tomando  $\epsilon_i = -\frac{1}{2}l_{ii}$ , y renombrando las  $\phi'_i$  como simplemente  $\phi_i$ , se obtiene la forma final de las ecuaciones de Hartree-Fock:

$$\hat{F}\psi_i(1) = \epsilon_i\phi_i(1) \quad (1.14)$$

Estas son ecuaciones de eigenvalores para  $\hat{F}$ , y pueden utilizarse para calcular los orbitales a partir de una serie de funciones de prueba  $\phi_i$  iniciales, utilizando un proceso iterativo consistente en:

1. Utilizar las funciones de prueba para construir el operador  $\hat{F}$ .
2. Usar este operador para calcular los eigenvalores  $\epsilon_i = \langle \phi_i | \hat{F} | \phi_i \rangle$
3. Utilizar los valores  $\epsilon_i$  para obtener nuevas funciones  $\phi_i$  usando la ecuación  $\hat{F}\phi_i(1) = \epsilon_i\phi_i(1)$

Y terminando cuando los cambios en  $\epsilon_i$  y  $\hat{F}$  sean menores que el margen de error requerido para el cálculo en particular. A este método iterativo se denomina *Método del campo autoconsistente* (en inglés, Self-Consistent Field o SCF) porque al terminar las iteraciones la función de onda es una solución, dentro de los límites de error fijados, de las ecuaciones determinadas por ella misma. Una derivación detallada de las ecuaciones de Hartree-Fock puede encontrarse en el capítulo 8 del libro *Ideas for Quantum Chemistry*, de Lucjan Piela [7].

### 1.2.1. Desventajas del método de Hartree-Fock

Aunque el método de Hartree-Fock permite aproximar la función de onda de un sistema a partir de un conjunto de funciones de prueba, no existe una regla acerca de cuántas veces es necesario repetir el proceso iterativo antes de llegar a una aproximación suficientemente buena. La cantidad de iteraciones y la dificultad del cálculo en cada una de ellas dependen de las funciones tomadas como aproximación inicial, y el proceso de cálculo no da ningún indicio sobre cuáles son las funciones óptimas para un problema en particular.

Por otra parte, describir a un electrón moviéndose en una nube que representa a todos los demás electrones del sistema no es una descripción completamente exacta, pues en realidad cada electrón está sometido, simultáneamente, a interacción coulombiana, por pares, con cada uno de los demás electrones. A esta interacción se le denomina **correlación electrónica**, y causa que la energía total de un sistema sea más baja que la obtenida al calcular por medio del método de Hartree-Fock.

Existen varias propuestas para evitar este problema, de las cuales las más exitosas son la aproximación de *Møller-Plesset*, que utiliza la teoría de perturbaciones para obtener mejores aproximaciones a la energía del sistema, y la aproximación de *interacción de configuración*, en la que la función de onda se escribe como una combinación lineal de determinantes de Slater, en lugar de como un solo determinante. A estos métodos y otros similares se les llama *Post Hartree-Fock*, ya que lo toman como punto de partida y buscan mejorar sus aproximaciones. Su principal desventaja es requerir un mucho mayor tiempo de cálculo que Hartree-Fock.

Una alternativa a los métodos de primeros principios, como son el método de Hartree-Fock y sus derivaciones, son los métodos semiempíricos. A diferencia de los de primeros principios, en un método semiempírico no se parte exclusivamente de una base teórica (que, en el caso de Hartree-Fock, es la ecuación de Schrödinger), sino de un fundamento teórico con parámetros indeterminados que deben ajustarse a resultados experimentales para validar el método. Uno de los métodos semiempíricos más exitosos es el basado en la **Teoría de la Funcional de la Densidad**.

## 1.3. Teoría de la Funcional de la Densidad

La Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) es una estrategia para calcular las funciones de onda y las energías de un sistema de muchos electrones, utilizando como base para realizar los cálculos, en lugar de las funciones de onda de los electrones, la densidad de probabilidad electrónica, i.e: la densidad de probabilidad de encontrar a un electrón en un volumen de espacio. Se representa con el símbolo  $\rho$ .

La densidad electrónica presenta, tomada como base para calcular las propiedades y evolución de un sistema, varias ventajas sobre la función de onda derivada de la ecuación de Schrödinger:

- Es una cantidad física observable.
- Es una función de tres coordenadas espaciales, mientras la función de onda depende de tres coordenadas espaciales y una variable de espín para cada electrón.

- Requiere mucho menor capacidad y tiempo de cálculo para obtener resultados de precisión comparable.

Una definición precisa de la densidad electrónica, a partir de la función de onda, puede obtenerse utilizando la función Delta de Dirac:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n \langle \Psi | \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) | \Psi \rangle^2 \quad (1.15)$$

De forma práctica, DFT es utilizado por medio del método de Kohn-Sham, cuya base son los dos teoremas de Hohenberg-Kohn, postulados por Pierre Hohenberg y Walter Kohn en 1964. El primero de estos teoremas dice que cualquier propiedad del sistema en su estado base está determinada por la densidad electrónica del sistema en el estado base,  $\rho_0$ , incluyendo a la energía del sistema en su estado base,  $E_0$ .

El segundo teorema de Hohenberg-Kohn establece que existe una funcional <sup>1</sup>  $E[f]$  tal que cualquier función de densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$  determina un valor  $E[\rho]$  igual o mayor a  $E_0 = E[\rho_0]$ , y que la igualdad se produce si y solo si  $\rho(\vec{r})$  es la función de densidad electrónica del estado base,  $\rho_0(\vec{r})$ .

El problema central que tienen las aplicaciones de DFT en el momento radica en que, aunque se ha probado que la funcional  $E[\rho]$  existe, no se sabe la forma en que depende de  $\rho$  para ningún sistema, por lo que aunque el segundo teorema de Hohenberg-Kohn establece un principio variacional, no es posible utilizarlo directamente para resolver un sistema, como se hizo con el método de Hartree-Fock.

Para soslayar este problema se crea un sistema idealizado, en el que se modelan n electrones que interactúan con los núcleos del sistema pero no entre ellos, y el potencial generado por los electrones se sustituye con un potencial externo,  $v_0(\vec{r})$ , que tiene una forma tal que la densidad electrónica es igual a  $\rho_0$ . A este potencial se le llama *Potencial de Kohn-Sham*. Se utilizan como auxiliares en el cálculo una serie de funciones de onda, denominadas *orbitales de Kohn-Sham*, cada uno de los cuales es solución a la ecuación de eigenvalores:

$$\left( \frac{p_i^2}{2m} + v_0 \right) \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (1.16)$$

y tales que en conjunto, generan la densidad electrónica del sistema definida por la ecuación 1.15. Todos los términos de la energía que no se sepa como calcular bajo este modelo, se agrupan en un término llamado *Energía de correlación e intercambio* ( $E_{xc}$ ). Una vez obtenidos los orbitales  $\phi_i$ , la función de onda total podría construirse como un determinante de Slater, tomando como entradas los orbitales de Kohn-Sham. Sin embargo, al no conocerse la forma de  $v_0$ , es imposible calcular directamente estos orbitales, por lo que es necesario emplear un método menos directo, que será desarrollado a continuación:

---

<sup>1</sup>Una funcional es una relación matemática que asigna a una función dada un número real. Por ejemplo, para una función de cuadrado integrable,  $G[f] = \int_{-\infty}^{\infty} f^2(x) dx$  es una funcional de f.

La energía total de este sistema puede escribirse como una suma de varios términos, todos los cuales, salvo  $E_{xc}$ , pueden ser calculados dentro del modelo de Kohn-Sham:

- La energía cinética de los electrones:  $T_0 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle$
- La energía de interacción de la nube electrónica consigo misma,  $J[\rho] = \int_V \int_V \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$
- La energía potencial de interacción entre los electrones y el potencial  $v$  generado por los núcleos:  $\int_V v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$
- La energía de correlación e intercambio,  $E_{xc}$ , cuya forma matemática no se conoce.

La energía total del sistema tiene la forma:

$$E = T_0 + J + \int_V v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc} \quad (1.17)$$

Al igual que en el método de Hartree-Fock, se tiene un principio variacional (cualquier función de densidad electrónica da una energía igual o mayor a  $E_0$ ). En  $\rho_0$  la variación de la energía se anula, es decir,  $\delta E = 0$ . Esto significa que:

$$\delta E = \delta T_0 + \delta J + \delta \int_V v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \delta E_{xc} = 0 \quad (1.18)$$

La variación de  $\rho$  puede representarse como una variación en los orbitales  $\phi_i$ :

$$\delta \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n \delta \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \quad (1.19)$$

Sustituyendo esta dependencia en  $T_0$ ,  $J[\rho]$  y la energía potencial, se obtienen sus variaciones en términos de variaciones en los orbitales:

$$\begin{aligned} \delta T_0 &= \sum_1^n \int \delta \phi_i^* \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i d\vec{r} \\ \delta \int_V v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} &= \sum_{i=1}^n \int \delta \phi_i^* v \phi_i d\vec{r} \\ \delta J &= \sum_{i=1}^n \int \delta \phi_i^*(\vec{r}) \left( \sum_{j=1}^n \int \frac{\phi_j(\vec{r}')^* \phi_j(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}'|} d(\vec{r}') \right) \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} \\ \delta E_{xc} &= \sum_{i=1}^n \int \delta \phi_i^* \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho} \phi_i d\vec{r} \end{aligned} \quad (1.20)$$

Se tienen cuatro ecuaciones con la forma general  $\sum_{i=1}^n \int \delta\phi_i^*(\dots)\phi_i d\vec{r}$ , en las que lo único que varía es lo que hay dentro de los paréntesis. Al tercero y cuarto de estos operadores se les denomina  $\hat{v}_{Coulomb}$  y  $v_{xc}$ . Sustituyendo los valores de la ecuación 1.20 en la ecuación 1.18 y agrupando todos los términos dentro de una sola integral y una sola suma, se obtiene que:

$$\delta E = \sum_{i=1}^n \int \delta\phi_i^* \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + v + \hat{v}_{Coulomb} + v_{xc} \right) \phi_i d\vec{r} \quad (1.21)$$

De la ortogonalidad de los orbitales de Kohn-Sham se sigue que  $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = 0$ . Por tanto, una combinación lineal de estos productos (sean  $\epsilon_{ij}$  los coeficientes) también es igual a cero, y si se resta a  $\delta E$ , el resultado sigue siendo cero. Es decir,

$$\delta E - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \int d\phi_i^* \epsilon_{ij} \phi_j d\vec{r} = 0 \quad (1.22)$$

Sustituyendo en la ecuación 1.22 el valor de  $\delta E$  obtenido en la ecuación 1.21, y agrupando todos los términos dentro de la integral y la sumatoria, se obtiene que

$$\sum_{i=1}^n \int \delta\phi_i^* \left( \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + v + \hat{v}_{Coulomb} + v_{xc} \right) \phi_i - \sum_{j=1}^n \epsilon_{ij} \phi_j \right) d\vec{r} \quad (1.23)$$

Puesto que los valores de  $\epsilon_{ij}$  no tienen ninguna restricción, para que la ecuación 1.23 se cumpla en toda circunstancia es necesario que los operadores y orbitales satisfagan:

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{v}_{Coulomb} + \hat{v}_{xc} + v \right) \phi_i = \sum_{j=1}^n \epsilon_{ij} \phi_j \quad (1.24)$$

La ecuación 1.24 puede ser simplificada, como se hizo en el método de Hartree-Fock, para obtener las ecuaciones individuales para cada uno de los orbitales, que en este caso en particular son llamadas *Ecuaciones de Kohn-Sham*:

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{v}_{Coulomb} + \hat{v}_{xc} + v \right) \phi_i = \epsilon_{ii} \phi_i \quad (1.25)$$

Esta es una ecuación de valores propios que, al resolverse, permite conocer los orbitales  $\phi_i$ . Se procede iterativamente, en una forma semejante a la que se usó en el método de Hartree-Fock, y fijando un límite en el cambio de  $E[\rho]$  para detener los cálculos:

- Se calcula  $\rho$  a partir del determinante de Slater construido con los orbitales  $\phi_i$
- Se obtienen los operadores  $\hat{v}_{Coulomb}$  y  $\hat{v}_{xc}$ .



- Usando estos operadores junto con  $v$ , se obtiene el operador de la ecuación de Kohn-Sham y se simplifica para obtener las ecuaciones de cada uno de los orbitales.
- Se resuelven estas ecuaciones para encontrar nuevos orbitales  $\phi_i$

Para poder realizar estos cálculos, es necesario conocer  $\hat{v}_{xc}$ , o lo que es lo mismo,  $E_{xc}$ . El único inconveniente del método DFT, y que le impide ser una teoría de primeros principios, es que no se conoce la forma analítica que debe tener este operador. Existen diversas aproximaciones a  $E_{xc}$  como función de  $\rho$ , o de  $\rho_1, \rho_2$ , las densidades electrónicas para estados de espín separados, en caso de que se incluya el espín en los cálculos, que lo convierten en un método semiempírico.

La más sencilla de todas es la aproximación de la densidad local (LDA, por sus siglas en inglés), en la que  $E_{xc}$  tiene la forma

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\epsilon[\rho(\vec{r})]d\vec{r} \quad (1.26)$$

siendo  $\epsilon[\rho]$  una función que depende del sistema. Algunas de las formas más exitosas de la aproximación de la densidad local se basan en modelos de gases homogéneos de electrones, para los cuales se conoce de forma analítica la energía de intercambio y sólo la correlación debe computarse, permitiendo aproximaciones muy ajustadas con poco esfuerzo computacional en situaciones en que la distribución de carga sea aproximadamente homogénea.

Para los cálculos realizados en esta tesis se utilizó la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA), en la que se considera que  $E_{xc}$  es un funcional de las densidades de población electrónica para los dos estados de espín  $\rho_1, \rho_2$  y de sus variaciones locales, es decir,  $E_{xc} = E_{xc}[\rho_1, \rho_2, \nabla\rho_1, \nabla\rho_2]$ . La forma que se supone para la funcional es:

$$E_{xc} = \int_V f(\rho_1(\vec{r}), \rho_2(\vec{r}), \nabla\rho_1(\vec{r}), \nabla\rho_2(\vec{r}))d\vec{r} \quad (1.27)$$

Se han propuesto varias formas para la función  $f$ , de las cuales se tomó para esta tesis la propuesta por Perdew, Burke y Ernzerhof en [8], que ha sido reportada en diversos artículos como la más adecuada para describir una combinación de metales y moléculas orgánicas.

Una de las ventajas más importantes de las aproximaciones como GGA y LDA es el hecho que que son aproximaciones locales, es decir, se calculan a partir de una función que depende de la densidad punto por punto, lo cual simplifica los cálculos y permite obtener resultados precisos con mayor rapidez.

Una limitación del método DFT planteado por Kohn y Sham es que no toma en cuenta los efectos relativistas en el movimiento de los electrones, algo que es necesario al analizar átomos de oro, ya que los electrones en orbitales internos se mueven a velocidades que son una fracción apreciable de la velocidad de la luz.

Una de las aproximaciones más utilizadas para subsanar esta deficiencia es la Aproximación Relativista de Orden Cero (ZORA, por sus siglas en inglés). En esta aproximación, se toma la Ecuación de Dirac en lugar de la de Schrödinger como punto de partida para calcular las propiedades

del sistema. En esta aproximación se utiliza el hamiltoniano en la ecuación de Dirac para obtener una versión relativista de las ecuaciones de Kohn-Sham, llamadas ecuaciones de Dirac-Kohn-Sham. Las ecuaciones de la aproximación ZORA se obtienen como una aproximación de primer orden a la ecuación de Dirac, expandiendo el hamiltoniano en potencias de  $\frac{E}{2c^2-V}$  y tomando únicamente el primer término relativista, y tienen la forma:

$$\left[ \vec{\pi}_i \cdot \frac{K(\vec{r})}{2} \vec{\pi}_i + \frac{K^2(\vec{r})}{4c^2} \sigma \cdot [\nabla v_s \times \pi_i] - \frac{1}{c^2} \frac{K(\vec{r})}{2} \sigma \cdot B_s + v_s \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (1.28)$$

Con  $K(\vec{r}) = (1 - v_s(\vec{r}/2c^2))^{-1}$ ,  $\vec{\pi}_i = \vec{p}_i + A_s(\vec{r}/c)$ ,  $B_s = \nabla \times A_s$  y con  $v_s(\vec{r})$ ,  $A_s(\vec{r})$  representando las entradas del 4-potencial efectivo, que depende de los 4-potenciales externo y de intercambio y de la densidad electrónica y el flujo de densidad. Una descripción detallada de esta ecuación se puede encontrar en el capítulo 4 de *Time-Dependent Current-Density-Functional Theory for Metals.*, de Romaniello. [9].

El penúltimo término en la ecuación de ZORA representa el acoplamiento espín-órbita. Cuando no se incluye al resolver el sistema, la aproximación se denomina *relativista escalar*, y cuando se incluye, se denomina *relativista con acoplamiento espín-órbita*.

Los vectores propios de esta ecuación, y por tanto las funciones auxiliares que se utilizan en la aproximación ZORA, no son los orbitales que se obtienen al resolver la ecuación de Schrödinger, sino funciones de onda de dos componentes complejas conocidas como *espinores*, que pueden escribirse como:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \phi_\alpha^R & + & i\phi_\alpha^I \\ \phi_\beta^R & + & i\phi_\beta^I \end{pmatrix} \quad (1.29)$$

y que no tienen, a diferencia de los espín-orbitales, un estado de espín puro  $\alpha$  o  $\beta$ . Un estudio más profundo de los efectos de incluir el acoplamiento espín-órbita en los cálculos puede encontrarse en el artículo de Van Lenthe et al. de 1996 [11]. La densidad electrónica se obtiene de los espinores por medio de la ecuación  $\rho = \sum_{\Psi} \Psi^\dagger \Psi$ .

En el proceso de cálculo, es conveniente expresar los orbitales  $\phi_i$  que componen los espinores en términos de una base de funciones conocidas. El programa Amsterdam Density Functional (ADF), utilizado en los cálculos de esta tesis, describe a los orbitales moleculares como combinaciones lineales de funciones tipo Slater, que tienen la forma  $f(\vec{r}) = Y_{lm} e^{-\xi|\vec{r}|}$ , con  $\xi$  una constante y  $Y_{lm}$  un armónico esférico, y los valores de  $\xi$ ,  $l$  y  $m$  dependientes del orbital que se está estudiando. Si se usa más de una función para representar cada orbital atómico, la base se denomina de valencia doble-zeta, triple-zeta, etcétera, según el número de funciones que representen a cada orbital. Mientras mayor sea el número de funciones, más exacta es la representación de los orbitales, pero el cálculo consume más tiempo y recursos.

Otra herramienta que sirve para aumentar la precisión al representar una molécula es incluir entre las funciones que representan a los orbitales, funciones de onda correspondientes a orbitales con un momento angular mayor al permitido en el orbital que se está representando. Estas funciones reciben el nombre de *funciones de polarización de espín*. Dependiendo de la precisión buscada en

los cálculos y los recursos disponibles, se puede incluir más de una de estas funciones. Para esta tesis, se utilizaron dos funciones de polarización, por lo cual la base con la que se representaron los átomos es una base de funciones de valencia triple-zeta con dos funciones de polarización, normalmente abreviada como **TZ2P**.

## 1.4. Modelo de Jellium

El modelo de Jellium<sup>2</sup> es utilizado para entender el comportamiento de los electrones de valencia en un sistema en el que éstos puedan considerarse deslocalizados, es decir, que no estén asociados fuertemente a ningún átomo en particular. Al igual que en el potencial de Kohn-Sham, se modelan los electrones en un potencial teórico que sustituye al generado por los núcleos y los electrones que no interactúan con los demás átomos (a este conjunto se le llama el *core* del átomo).

Para generar este potencial, dado que la magnitud de la carga del núcleo supera a la de los electrones que no son de valencia, se puede sustituir el *core* por una densidad de carga positiva distribuida en el espacio, obteniéndose ecuaciones análogas a la ecuación 1.16. La aplicabilidad del modelo de Jellium depende de la existencia de electrones de valencia deslocalizados, lo cual lo hace inadecuado para estudiar enlaces iónicos, en los que la polarización de la molécula es muy intensa (los electrones se localizan en un átomo específico), pero conveniente para estudiar átomos metálicos en los que los electrones de valencia se comparten con facilidad.

El modelo de Jellium original fue propuesto para estudiar metales en redes cristalinas macroscópicas, por lo que el potencial en cuestión se consideraba periódico e infinito espacialmente. Al estudiar objetos finitos, como los cúmulos de oro de los que trata este trabajo, es necesario adaptar el modelo considerando una densidad de carga local, cuyas condiciones de frontera determinan las de la ecuación que describe al sistema. Existen dos modelos de Jellium para objetos finitos, y ambos requieren de la existencia de simetrías y la posibilidad de describir a los átomos como moviéndose en un potencial central. El primero de ellos es utilizable para objetos con simetría esférica, y el segundo para objetos con un eje de simetría rotacional.

Un análisis de moléculas en pozos de potencial bidimensionales infinitos con simetrías cuadrada, triangular y circular, por Janssens et. al [10], muestra que en estas simetrías se dan niveles energéticos similares a los que se encuentran en los átomos. Las tres simetrías presentan capas llenas con 2, 6 y 12 electrones, y además las simetrías triangular y cuadrada tienen capas llenas con 8 electrones, y la circular con 10 electrones. El llenado de dichos niveles se muestra en la figura 1.2.

Para la interpretación de los datos de este trabajo usando el modelo de Jellium, se supone que cada átomo de oro y cada tiolato aportan un electrón delocalizado a la valencia total del sistema. En el caso de las estructuras Au<sub>2</sub> el modelo de Jellium no es aplicable, ya que los núcleos de los átomos, que es donde se genera el potencial en que se mueven los electrones, tienen una distribución lineal. Sin embargo, es útil para el estudio de los cúmulos Au<sub>3</sub> y Au<sub>4</sub>.

---

<sup>2</sup>El nombre del modelo proviene de la palabra inglesa *jelly* (gelatina o jalea), dado que se describe a los electrones moviéndose en una “Gelatina” de carga positiva.

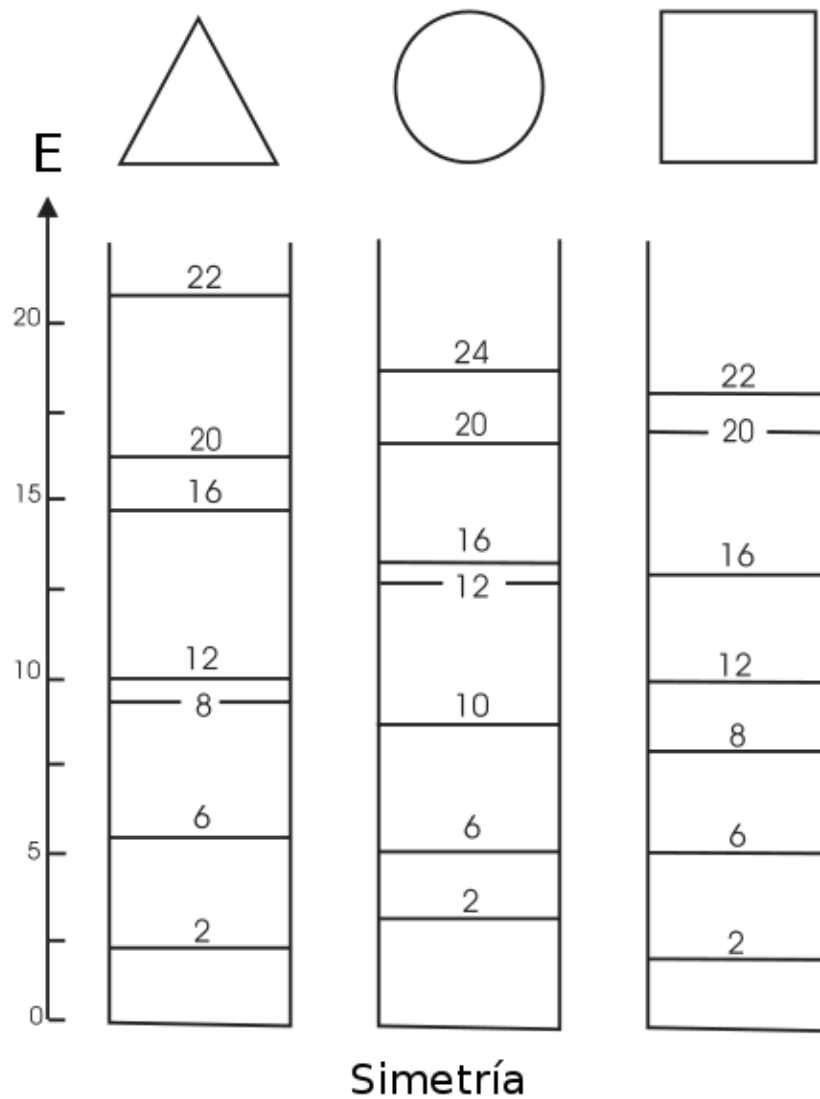


Figura 1.2: Niveles energéticos para electrones en pozos de potencial bidimensionales infinitos. Las unidades de la energía son  $\hbar^2/8mA$ , con  $m$  la masa del electrón y  $A$  la superficie del pozo de potencial.

# Capítulo 2

## Metodología

### 2.1. Detalles computacionales

Todos los cálculos fueron realizados utilizando la implementación de DFT en el programa Amsterdam Density Functional (ADF) en aproximación relativista ZORA, usando una base TZ2P y describiendo la energía de intercambio en la aproximación del gradiente generalizado (GGA) con el funcional PBE. Se consideraron efectos relativistas de acoplamiento espín-órbita con polarización no colineal. El cálculo fue no restringido, y no se estableció ninguna simetría a la que tuviera que ajustarse la molécula.

En el átomo de oro se utilizaron únicamente los 11 electrones más externos en el cálculo DFT, suponiendo que son los únicos que reaccionan con los demás átomos. El conjunto formado por el núcleo y los electrones más internos, denominado *core*, fue descrito usando una base TZ2P en aproximación ZORA. No se usó ningún core para el azufre, carbono e hidrógeno.

Para la optimización de geometría, se fijaron como condiciones para considerar que la estructura convergiera exitosamente que el cambio en la energía fuera menor a 0.0001 Hartree, y el mayor elemento del gradiente fuera menor a 0.001 Hartree/Å. Los mismos valores fueron usados para los cálculos de estructura electrónica usados para obtener las funciones índice de Fukui, la afinidad electrónica vertical (VDE) y el potencial de ionización vertical (VIP). Para los cálculos de frecuencias valores fueron de 0.00001 y 0.0001 respectivamente. En todos los casos, buscaron cinco cifras decimales de precisión en las integrales realizadas. Los detalles sobre los archivos de entrada y salida de ADF pueden consultarse en el apéndice A.

### 2.2. Optimización de geometría

La optimización de geometría consiste en ajustar las posiciones de los núcleos en la molécula, a partir de una estructura inicial, de forma que las fuerzas que ejercen unos sobre otros se anulen, dado que uno de los requisitos para que una molécula sea estable es que los átomos estén en equilibrio unos respecto de otros, para lo cual la fuerza neta que experimenta cada átomo debe ser cero.

Matemáticamente, se puede realizar por medio de un proceso iterativo de tipo quasi-Newton. Estos métodos son utilizados para calcular un punto extremal de una función (en este caso E) que depende de una serie de coordenadas  $\vec{x}$  (en este caso, las posiciones de los núcleos), aproximándose por pasos a una configuración de equilibrio por medio de la fórmula iterativa  $\vec{x}_{k+1} = \vec{x}_k - \alpha_k \nabla E(\vec{x}_k) B_k^{-1}$ , en la que  $\alpha_k$  es un escalar que se calcula en cada paso, y  $B_k$  es una matriz que depende de las derivadas  $\delta^2 E / \partial x_i \partial x_j$  para las configuraciones  $\vec{x}_k$  y  $\vec{x}_{k-1}$ . La forma en que  $B_k$  depende de estas derivadas es lo que marca la diferencia entre diferentes métodos casi-Newton. El método usado por el programa ADF es llamado Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno, que puede encontrarse descrito en el artículo "Convergence properties of the BFGS algorithm.", de Yu-Hong Dai [12].

Al final de cada paso de la optimización se calculan la energía de la molécula y sus gradientes, y se considera que la molécula alcanza la estabilidad cuando el cambio en la energía y el valor máximo del gradiente están por debajo de los límites especificados en la sección 2.1.

Para las estructuras Au<sub>2</sub> y Au<sub>3</sub> con hasta tres tiolatos, se comenzó construyendo todas las estructuras que pudieran obtenerse de combinar el número de átomos de oro y radicales tiolato correspondientes a cada caso (descartando rotaciones y reflexiones), y posteriormente se optimizó la geometría de cada una de estas estructuras, obteniéndose estructuras en las que los gradientes de la energía se anulan.

En este proceso la cantidad de moléculas con que se trabajó se redujo dado que en múltiples estructuras iniciales se transformaron tras la optimización en distintas variedades en la misma estructura, con diferencias pequeñas en ángulos y distancias de enlace. En esos casos, se tomó para el cálculo de frecuencias aquella que tuviera una menor energía de enlace. La energía de enlace es la suma de la energía de todas las interacciones que mantienen unida a la molécula. Para que la molécula sea estable el valor debe ser negativo, es decir, debe ser necesario proporcionar energía a la molécula para disociarla, y se consideró que mientras menor sea (o dicho de otra manera, mientras mayor sea su valor absoluto), la estructura se encuentra energéticamente más favorecida.

Además, se descartaron las moléculas que cayeron en alguno de los siguientes casos:

- Recurrentes episodios de convergencia demasiado lenta, cuando en tres ocasiones consecutivas el proceso de optimización se interrumpiera automáticamente por falta de convergencia.
- Desintegración, cuando uno o más de los tiolatos se separara del cúmulo de oro, o cuando éste se disgregara en dos o más cúmulos más pequeños.

Para las estructuras Au<sub>3</sub> con cuatro tiolatos, primeramente se construyeron todas las estructuras posibles, y para disminuir el tiempo de cálculo, se optimizó su geometría fijando límites menos estrictos para la convergencia (0.001 Hartree en el cambio de la energía y 0.01 Hartree/Å en el gradiente), lo que permitió reducir el tiempo de cálculo, eliminando las estructuras que se disgregaron o transformaron en otras estructuras durante este primer paso. Las estructuras obtenidas tras esta primera optimización fueron vueltas a optimizar, usando los criterios de convergencia estrictos empleados en el resto de las estructuras.

Al no obtenerse estructuras neutras cuyo cálculo de frecuencias demostrara estabilidad, el mismo conjunto de estructuras obtenido tras la primera optimización fue vuelto a optimizar en estados ionizados, con criterios de convergencia estrictos, para buscar estructuras ionizadas estables. No se

repetió la primera optimización usando el conjunto completo de estructuras iniciales por razones de tiempo.

Este mismo esquema de dos optimizaciones, una de ellas con criterios de convergencia permisivos y la segunda con criterios estrictos, usando los resultados de la primera también para las estructuras ionizadas, fue usada para las estructuras  $\text{Au}_4$  con tres tiolatos. Para las estructuras  $\text{Au}_4$  con cuatro tiolatos, de las que hay una cantidad mucho mayor que la de cualquier otra clase de estructuras, se tomó un subconjunto de estructuras que se juzgó representativo del conjunto de estructuras iniciales, y fue sujeto al mismo esquema de dos optimizaciones.

## 2.3. Cálculo de frecuencias

La optimización de geometría termina cuando los átomos se encuentran en posiciones en las que los gradientes de la energía, con respecto a los cambios en la posición de los átomos, se anulan. Esta es una condición necesaria para que la disposición de los átomos corresponda a una molécula estable, pero no es una condición suficiente. Existen tres puntos extremos en las que los gradientes se anulan: mínimos locales, máximos locales y puntos silla, y la optimización de geometría puede llevar a cualquiera de los tres.

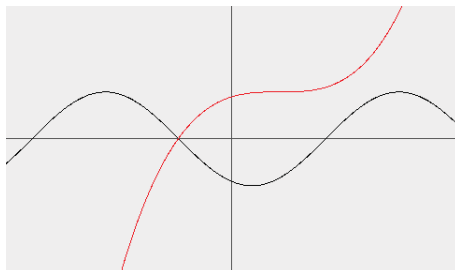


Figura 2.1: Puntos extremos de funciones de una variable. La gráfica negra corresponde a  $\sin(x)$  y muestra máximos y mínimos locales. La línea roja corresponde a  $(x - 1)^3 + 1$  y muestra un punto silla.

De estas tres situaciones, sólo las estructuras que se encuentran en mínimos locales en la superficie de la energía como función de posiciones de las moléculas corresponden a situaciones estables, en las que la molécula regresa a su posición de equilibrio al ser perturbada. Las estructuras que se encuentran en puntos silla o máximos locales son metaestables, y una perturbación en la dirección adecuada provoca que la molécula se transforme en una estructura con una energía menor. Por tanto, se necesita estudiar la estabilidad de las estructuras obtenidas durante la optimización de geometría.

Si bien es imposible observar la superficie de energía en un espacio n-dimensional, puede estudiarse localmente a través del estudio de las frecuencias de vibración de la molécula. La energía de la molécula puede desarrollarse en serie de Taylor con respecto a los desplazamientos cartesianos de los átomos,  $r_i$ :

$$V = V_0 + \sum_i \left( \frac{\partial V}{\partial r_i} \right) r_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} \right) r_i r_j + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k} \left( \frac{\partial^3 V}{\partial r_i \partial r_j \partial r_k} \right) r_i r_j r_k + \dots \quad (2.1)$$

Como la molécula está en una posición de equilibrio,  $\partial V / \partial r_i = 0$ , y el origen de la energía puede establecerse de modo que  $V_0 = 0$ . Si se desprecian todos los términos de orden 3 y superior, se tiene que

$$2V = \sum_{i,j} f_{ij} r_i r_j \quad (2.2)$$

Denotando las segundas derivadas parciales de la energía con respecto a los desplazamientos como  $f_{ij}$ . La energía cinética de la molécula, por otra parte, es

$$2T = \sum_i \left( \frac{\partial r_i}{\partial t} \right)^2 \quad (2.3)$$

De donde sigue que  $\frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} + \sum_j f_{ij} r_j = 0$ . La solución a esta ecuación, para cualquier valor de  $i$ , es

$$r_i(t) = K_i \cos(\lambda^{1/2} t + \phi) \quad (2.4)$$

Si se denominan  $\vec{K}$  al vector con entradas  $K_i$ , y  $\mathbf{F}$  a la matriz con entradas  $f_{ij}$ , al sustituir  $r_i$  en cada ecuación diferencial, el sistema completo de ecuaciones puede expresarse como

$$(\mathbf{F} - \lambda \mathbf{I}) \vec{K} = 0 \quad (2.5)$$

donde  $\mathbf{I}$  es la matriz unidad.  $\vec{K} = 0$  es una solución trivial, y las soluciones no triviales se obtienen cuando  $\det(\mathbf{F} - \lambda \mathbf{I}) = 0$ . Es decir, cuando  $\lambda$  es un valor propio de la matriz y  $\vec{K}$  es el correspondiente vector propio. Cada uno de estos vectores propios corresponde a un modo normal de vibración, cuya frecuencia se obtiene de  $\nu = c/\lambda$ . Cada modo normal puede tratarse como un oscilador armónico, en el que  $F = -k \cdot x$ . Si la constante de fuerza  $k$  es positiva, el sistema se encuentra en una posición estable, ya que la fuerza que experimentan los átomos al desplazarse se opone al desplazamiento. Si  $k$  es negativa, la fuerza tiende a reforzar el desplazamiento y la molécula se encuentra en una situación inestable.

En el caso de un oscilador armónico simple  $\omega = \sqrt{k/m}$ , por lo que, matemáticamente, la frecuencia de vibración es real si  $k$  es positiva, e imaginaria si  $k$  es negativa. Una frecuencia imaginaria se corresponde con una molécula que se encuentra fuera de equilibrio y que no puede mantener la estructura para la que se tiene ese modo normal de vibración.

Cuando las frecuencias de vibración de las moléculas implican cambios en su momento dipolar, las frecuencias de emisión/absorción se encuentran normalmente en el infrarrojo cercano, con picos en las longitudes de onda cuya frecuencia se corresponde a la del modo normal de vibración. A



estos picos se les denomina *bandas activas*. Las moléculas diatómicas tienen un modo normal de vibración y una sola banda activa, pero este número aumenta a medida que la molécula se vuelve más compleja.

El cálculo de frecuencias en ADF se realiza calculando el estado de la molécula en estructuras cercanas a la posición de equilibrio, introduciendo deformaciones y analizando las fuerzas que surgen al desplazar los átomos. Las constantes de fuerza que se obtienen de este análisis son usadas para obtener los modos normales de vibración de la molécula, y los cambios en los momentos dipolares que surgen de estas vibraciones permiten calcular la absorción en el espectro electromagnético.

Se calculó el espectro de frecuencias para todas las estructuras finales obtenidas durante la optimización de geometría, descartándose para el siguiente paso todas aquellas en las que apareciera al menos una frecuencia imaginaria.

## 2.4. Cálculo de indicadores de reactividad

La reactividad de una molécula, es decir, la facilidad con que entra en reacciones químicas con otras sustancias, no es una propiedad a la que pueda darse un valor numérico, dado que depende de múltiples factores, como la temperatura a la que se realiza la reacción o la sustancia con la que reacciona. Sin embargo, existen diversas propiedades cuantificables que permiten comparar la facilidad con la que, en igualdad de circunstancias, tenderán a reaccionar diversas moléculas. A continuación se listan las empleadas en este trabajo:

- La energía liberada al agregar un electrón a la molécula, conocida como afinidad electrónica vertical (*Vertical detachment energy* o VDE), y la energía requerida para desprender un electrón, llamada potencial de ionización vertical (*Vertical ionization potential* o VIP). El potencial de ionización vertical se calculó tomando la diferencia entre la energía de la molécula en su estado neutro y la energía de la molécula tras quitar un electrón, sin relajar la geometría. La afinidad electrónica vertical se calculó restando a la energía de la molécula tras agregar un electrón, igualmente sin relajar la geometría, la energía de la molécula en su estado original.

El término “vertical” se refiere a que no se permite a la molécula alcanzar el equilibrio tras cambiar su carga, para calcular estas propiedades, correspondiendo el cambio, en un diagrama carga-energía, a un desplazamiento vertical. Cuando se altera la carga y se permite que la estructura de la molécula se establezca antes de calcular su energía, se denominan *afinidad electrónica adiabática* y *potencial de ionización adiabático*. La diferencia entre las comparaciones de energía que llevan a ambas clases de propiedades se ilustra en la figura 2.2.

Desde un punto de vista físico, la afinidad electrónica y el potencial de ionización verticales miden cambios casi instantáneos en la energía de la molécula al reaccionar con otras sustancias, mientras que la afinidad electrónica y el potencial de ionización vertical miden los cambios en la energía de la molécula al final del proceso de la reacción. Como es necesario que la molécula pierda o gane el electrón antes de alterar su estructura, y se busca medir la facilidad con que se ganan o pierden estos electrones, se eligieron las propiedades verticales en lugar de las adiabáticas para medir la reactividad.

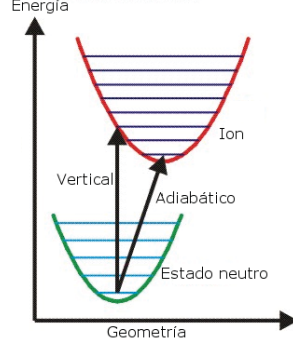


Figura 2.2: Diferencia entre comparaciones de energía verticales y adiabáticas.

La VDE y el VIP miden la cantidad de energía necesaria para alterar la carga de una molécula, y un valor elevado para estas propiedades, al comparar moléculas semejantes, se relaciona con una probabilidad baja de participar en reacciones químicas.

- Una medición local de la VDE y VIP, para diversas partes de la molécula, son las funciones índice de Fukui (*Fukui Function Indexes* o FFI) que se obtienen a partir de las derivadas parciales de la densidad electrónica con respecto a cambios en el número de electrones, manteniendo constante cualquier potencial externo  $\nu$  al que pueda estar sujeta y sin alterar su geometría. Las funciones  $f^+(\vec{r})$  y  $f^-(\vec{r})$ , que miden la respuesta de un punto específico de molécula a recibir o perder electrones, se definen como:

$$f^+(\vec{r}) = \left( \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_\nu^+ \quad y \quad f^-(\vec{r}) = \left( \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_\nu^- \quad (2.6)$$

Aproximando de forma discreta:

$$f^+(\vec{r}) = \rho^+(\vec{r}) - \rho^0(\vec{r}) \quad y \quad f^-(\vec{r}) = \rho^0(\vec{r}) - \rho^-(\vec{r}) \quad (2.7)$$

Donde  $\rho^0$ ,  $\rho^+$  y  $\rho^-$  son, respectivamente, la densidad electrónica del sistema en su estado base, tras añadir un electrón, y tras quitar un electrón, manteniendo la geometría constante. Un análisis más condensado puede obtenerse si en lugar de estudiar estas funciones para cada punto del espacio se estudian para cada átomo. Si se toman  $q_i^0$ ,  $q_i^+$  y  $q_i^-$  como las cargas electrónicas totales para el  $i$ -ésimo átomo en el sistema en el estado base y en el sistema tras añadir o quitar un electrón, respectivamente, manteniendo constante la configuración geométrica:

$$f_i^+ = q_i^+ - q_i^0 \quad y \quad f_i^- = q_i^0 - q_i^- \quad (2.8)$$

Es importante destacar que los signos + y - se refieren al cambio en la cantidad de electrones en la molécula, no al cambio en la carga, por lo que  $f^-$  se calcula con la diferencia entre la molécula en estado neutro y su ion *positivo*, dado que en este ion la molécula pierde un electrón, y análogamente,  $f^+$  se calcula con la diferencia entre el ion negativo y la molécula en estado neutro. Estas funciones dan un valor numérico a la sensibilidad de sitios específicos

de la molécula a cambios globales en la carga al reaccionar con un radical que cede o captura electrones (El término usual para reacciones con esta clase de radicales es, respectivamente, *ataque nucleofílico* y *ataque electrofílico*), y sus unidades son electrones. Puede encontrarse una discusión más extensa sobre la obtención de estas funciones en los artículos de Cioslowski [13] y Sekhar [14].

Las razones entre los valores de estas funciones para cada átomo,

$$f_i^{nu} = f_i^+/f_i^- \quad \text{y} \quad f_i^{el} = f_i^-/f_i^+ \quad (2.9)$$

se denominan *susceptibilidad nucleofílica relativa* y *susceptibilidad electrofílica relativa* y representan cuál de estas propiedades es más dominante en un átomo y en qué grado. Un valor cercano a uno en estas funciones indica un sitio predominantemente anfílico, y valores distintos a uno muestran preponderancia de alguna de las dos propiedades. Si bien son útiles para comparar el valor relativo de estas propiedades, implican una pérdida de información, pues dos átomos pueden diferir en los valores de  $f^\pm$  y aún así tener el mismo valor de  $f^{nu,el}$ . Es por esta razón que se utiliza el valor de  $f^\pm$  para comparar la reactividad de las moléculas.

Como los espín orbitales moleculares se encuentran extendidos en el espacio,  $q_i^x \neq \rho^x(\vec{r}_i)$ , es decir, la densidad de carga en el punto que ocupa el núcleo de un átomo no es igual a la carga total del átomo. Esto significa que se necesita una forma de relacionar los espín orbitales moleculares con cargas asignadas localmente a cada átomo. Cualquier método que relacione  $\rho^x$  con  $q^x$  da una idea meramente aproximada de la distribución de las cargas en la molécula, dado que está convirtiendo una función que abarca todos los puntos del espacio en una serie de valores que sólo están definidos para ciertos puntos correspondientes a los centros de los átomos. La ventaja que presenta, y que justifica su uso, es que permite analizar la distribución de cargas en una cantidad finita de puntos, comparando números en lugar de funciones.

El método usado en este trabajo es el análisis de poblaciones de Mülliken, en el que la densidad electrónica para cada punto se escribe en términos de una matriz de densidad D, y de los orbitales atómicos  $\phi_i$ :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\nu} \sum_{\mu} D_{\nu\mu} \phi_{\nu}(\vec{r}) \phi_{\mu}(\vec{r}) \quad (2.10)$$

La matriz de población P se construye como  $P_{\nu\mu} = D_{\nu\mu} S_{\nu\mu}$ , con  $S_{\nu\mu} = \langle \phi_{\nu} | \phi_{\mu} \rangle$ . Para cada átomo, la población electrónica (es decir, la cantidad de carga electrónica que se asigna a este átomo) está dada por:

$$N_i = \sum_{\nu \in i} \sum_{\mu \in i} P_{\nu\mu} \quad (2.11)$$

Una desventaja específica del análisis de poblaciones de Mülliken es el hecho de que, al analizar un enlace, distribuye equitativamente entre los dos átomos la densidad electrónica de los electrones que se comparten (normalmente llamados *overlap population*), lo cual no corresponde con la realidad en cualquier enlace formado entre átomos con distinta electro-negatividad. Existen diversas alternativas que buscan representar de forma más exacta estas

desigualdades (Por ejemplo, el análisis de poblaciones de Hirshfeld. Una discusión al respecto puede encontrarse en el artículo [15]).

ADF ofrece cuatro alternativas para condensar la densidad de carga en los puntos ocupados por los átomos: Análisis de poblaciones de Múlliken, de poblaciones de Hirschfeld, la integración de la densidad de carga en celdas de Voronoi de los átomos (esto es, el conjunto de puntos del espacio que se encuentran más cercanos a cierto átomo en particular que a cualquier otro), y el análisis de cargas derivadas de multipolos (MDC). Se eligió entre todos estos el análisis de poblaciones de Múlliken debido a que se encuentra implementado en un mayor número de programas, por lo que permite una mayor reproducibilidad de los resultados.

En todas las estructuras cuyo cálculo de frecuencias mostró únicamente funciones reales, se realizaron cálculos de distribución electrónica para la estructura en su estado normal, y para la estructura con un electrón menos y con un electrón más. En el archivo de resultados de estos cálculos se encuentran las poblaciones de Múlliken, que fueron usadas para calcular las funciones índice de Fukui para cada átomo.

Una suposición fundamental para el cálculo de VDE, VIP y los índices de Fukui, y que no necesariamente se cumple, es el hecho de que la Teoría de la Funcional de la Densidad sólo es aplicable para moléculas que se encuentran en su estado base. Sin embargo, al ionizar una molécula en su estado base no necesariamente se obtiene la configuración correspondiente al estado base de la molécula ionizada. Por tanto, al retirar o agregar un electrón en una molécula para obtener dichas propiedades, las moléculas obtenidas no están necesariamente en una situación de equilibrio, haciendo que DFT no sea necesariamente aplicable para calcular las cargas atómicas. Salvo contadas excepciones, sin embargo, en la mayoría de los casos el ion se encuentra lo bastante cerca de una situación de equilibrio como para poder interpretar los resultados como si lo estuviera.

- La inspección visual de la distribución de las superficies de densidad electrónica constante de los espinores, en particular el HOMO y el LUMO, cuya localización espacial puede proporcionar claves sobre los sitios en que es más probable que un electrón se desprenda o agregue a la molécula. Fueron calculadas utilizando el visualizador del programa ADF, y se comparó visualmente su distribución y localización. Las unidades para la densidad de población electrónica son carga entre volumen. Dependiendo de la molécula, las isosuperficies fueron tomadas para valores entre 0.27 y 0.7 e<sup>-</sup>/Å<sup>3</sup>, tomando siempre el mismo valor para las dos isosuperficies en una misma molécula.

En un cálculo sin efectos de espín-órbita, los orbitales tienen la forma  $\phi_n\alpha$  y  $\phi_m\beta$ , por lo que se haría necesario estudiar dos orbitales HOMO y dos orbitales LUMO para cada molécula, uno para cada orientación del espín. Sin embargo, al considerar los acoplamientos espín-órbita, los orbitales obtenidos no tienen un estado de espín puro, haciendo innecesario establecer esta distinción, por lo que sólo se puede hablar de un HOMO y un LUMO para cada molécula.

En el caso de los espinores, cuya forma es

$$\Psi = \begin{pmatrix} \phi_\alpha^R & + & i\phi_\alpha^I \\ \phi_\beta^R & + & i\phi_\beta^I \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

la densidad electrónica tiene la forma  $\rho = \sum_{\Psi} \Psi^\dagger \Psi$ . Las isosuperficies mostradas presentan dos colores, que corresponden a la fase de la polarización de espín.

# Capítulo 3

## Resultados

Todas las estructuras obtenidas a partir de la optimización de geometría pueden encontrarse en el apéndice E. Las coordenadas cartesianas de los átomos en las estructuras estables, omitiendo el hidrógeno, se pueden encontrar en el apéndice F.

### 3.1. Nomenclatura

Debido al gran número y variedad de estructuras analizadas en este trabajo, es necesario establecer un sistema para referirse a ellas de forma simple y clara, ya que resulta impráctico utilizar números, descripciones subjetivas o sus imágenes. La existencia de una nomenclatura de esta clase tiene como beneficio adicional garantizar que al inicio de la optimización de geometría se construyan todas las estructuras iniciales posibles, e identificar con facilidad las transformaciones en las moléculas, evitando duplicar los cálculos en caso de que varias estructuras iniciales se convirtieran en la misma estructura tras la optimización.

Al desarrollar la nomenclatura utilizada en este trabajo, se buscó que sea aplicable a todas las moléculas analizadas, que exista correspondencia uno a uno entre las moléculas y sus denominaciones, y que la denominación de cada molécula permita conocer su estructura y viceversa. Dicha nomenclatura consiste en los siguientes elementos, separados con guiones y apareciendo en el orden en que son listados:

1. Dos números, el primero de los cuales indica la cantidad de átomos de oro en el cúmulo y el segundo la cantidad de tiolatos.

En caso de tratarse de una estructura con carga positiva o negativa, se coloca un superíndice con el estado de ionización (+ o -). Se indica después de estos números, y no al final de la denominación, porque las estructuras con carga no tienen, en general, la misma forma que las estructuras neutras, y al tener geometrías y comportamientos distintos, no es conveniente tratarlas como estados ionizados de las estructuras neutras.

2. Una letra minúscula que identifica la disposición de los átomos de oro:

- No se utiliza ninguna letra para los dímeros, dado que dos átomos de oro sólo pueden unirse en una forma.
  - Las cadenas cerradas aproximadamente planas, tanto del trímero como del tetrámero, son designadas con la letra **p**. En el tetrámero se encuentra una estructura plana en forma de **y**, que es designada con esta letra.
  - Las cadenas abiertas aproximadamente lineales, tanto del trímero como del tetrámero, son designadas con la letra **l**.
  - La estructura piramidal cuasitetraédrica, encontrada únicamente en el tetrámero, es designada con la letra **t**.
3. Una serie de índices, uno por cada tiolato presente en la molécula. Cada índice está compuesto por una letra, que indica cómo se une el tiolato a los átomos de oro circundantes:

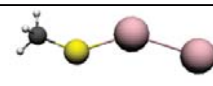
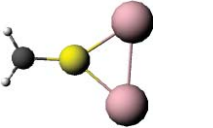
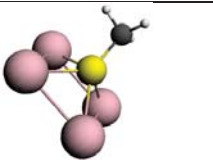
| Imagen   | Descripción  | Nombre | Letra |
|--|--|--------|-------|
|   | Tiolato ligado a un átomo de oro                                   | Atop   | a     |
|   | Tiolato formando un puente entre dos átomos de oro                 | Bridge | b     |
|  | Tiolato dentro de un polígono formado por tres o más átomos de oro | Hollow | h     |

Tabla 3.1: Tipos de uniones entre tiolatos y átomos de oro

Cada letra tiene un subíndice indicando el lugar que ocupan en el cúmulo los átomos de oro a los que se une el tiolato. Para establecer este subíndice, es necesario numerar los átomos de oro. En las cadenas abiertas se numeran a partir de un extremo de la cadena, en las estructuras planas se numeran en el sentido de las manecillas del reloj, y en las estructuras **t** y **y** se numeran como se muestra a continuación:

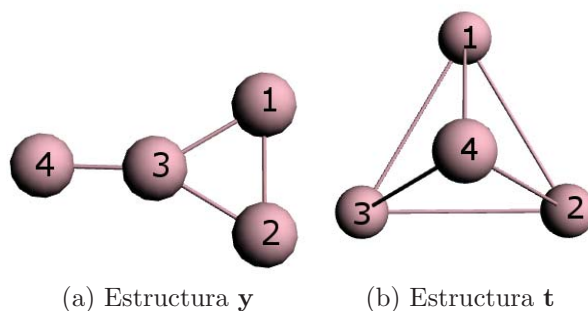


Figura 3.1: Numeración de los átomos de oro en las estructuras **y** y **t**. Obsérvese que en ambos casos, en el triángulo formado por los átomos 1,2 y 3 éstos se numeran igual que en la estructura **p** de tres átomos.

Los subíndices tienen la siguiente forma:

- Los tiolatos con uniones tipo *atop* tienen subíndices  $a_x$ , donde  $x$  es el número del átomo de oro al que se unen.
- Los tiolatos con uniones tipo *bridge* tienen subíndices  $b_{xy}$ , donde  $x$  y  $y$  son números de los átomos de oro a los que se une el tiolato, en orden creciente. (En un caso en que un tiolato se une a tres átomos de oro que no forman un polígono, fue necesario utilizar  $b_{xyz}$ )
- Los tiolatos con uniones tipo *hollow* llevan como subíndices los números los átomos de oro que forman la cara en la cual está centrada la unión *hollow*, en orden creciente. Por ejemplo,  $h_{124}$  es el tiolato con unión *hollow* centrado en el triángulo formado por los átomos de oro 1, 2 y 4.

Se indican en primer lugar los índices correspondientes a los tiolatos con uniones tipo *atop*, de haberlos, seguidos de aquellos con uniones tipo *bridge*, y por último los que tienen uniones tipo *hollow*. De haber más de un enlace del mismo tipo en la molécula, se listan en orden creciente del primer subíndice.

Este sistema permite asignar varios nombres a cada estructura, dado que una estructura sujeta a una rotación o reflexión, recibiría una denominación distinta. Para establecer la correspondencia biunívoca, se elige de todas las denominaciones posibles aquella que minimice el número en el primer subíndice, o de ser los primeros subíndices iguales, aquella que minimice el número en el segundo subíndice, y así sucesivamente.

4. En caso de ser necesario distinguir entre estructuras *cis*, en las que los tiolatos se encuentran todos en el mismo lado del plano o eje de simetría definido por los átomos de oro, y las estructuras *trans*, en las que al menos un tiolato está en el lado opuesto a los demás, se añada *cis* o *trans* al final del nombre.

## 3.2. Estructuras $Au_2$

En la optimización de geometría se encontraron ocho estructuras con dos átomos de oro cuyo cálculo de frecuencias mostró únicamente frecuencias reales. Se muestran las estructuras de las moléculas en la figura 3.2, y se muestra la energía de enlace y las distancias entre átomos de oro en la tabla 3.2, ordenando las estructuras que tienen la misma cantidad de tiolatos en forma ascendente según la energía de enlace:

Estas estructuras contienen ejemplos de la posibilidad de formar enlaces tanto de tipo *atop* como de tipo *bridge* en estructuras estables, incluyendo la posibilidad de enlaces de más de un tipo en una misma estructura. La existencia de múltiples estructuras estables para unas proporciones dadas de oro y tiolatos hizo necesario un proceso exhaustivo al analizar estructuras más complejas.

En el caso del dímero con tres tiolatos existe una sola estructura, con un tiolato hay dos estructuras y con dos tiolatos hay cuatro. Las estructuras más favorecidas energéticamente son en ambos casos aquellas con enlaces *atop*, por 0.63 eV en las estructuras con un tiolato, y 0.21 eV con dos tiolatos. En esta última, la estructura *trans* esta favorecida sobre la *cis* por 0.003 eV.

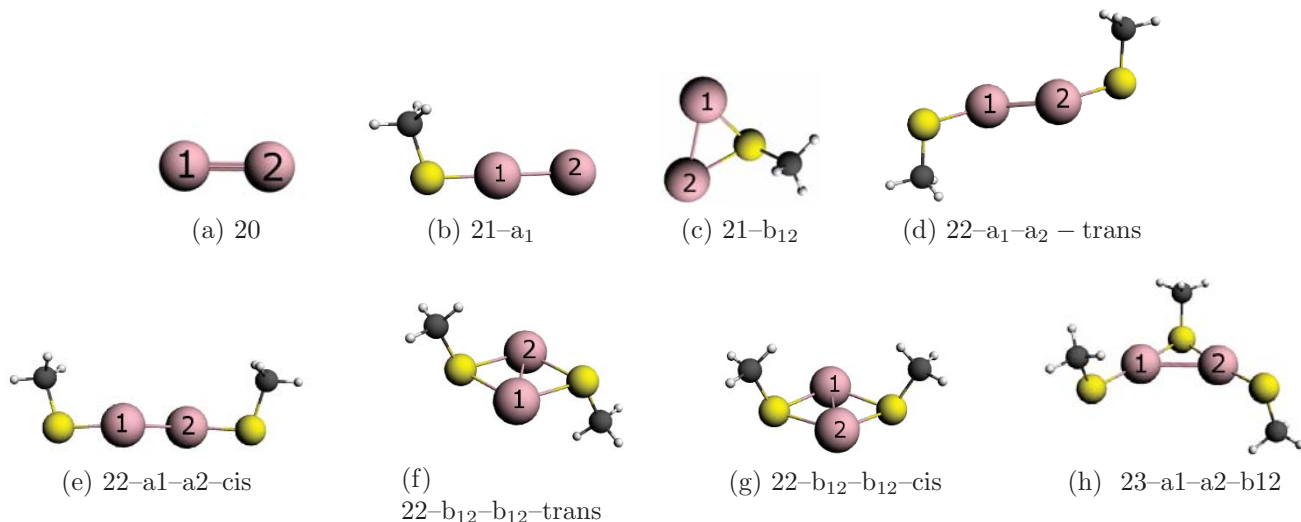


Figura 3.2: Estructuras  $Au_2$

| Estructura   | Energía de enlace (eV) | Distancia Au-Au (Å) |
|--|------------------------|---------------------|
| 20   | -8.7164                | 2.52                |
| 21-a <sub>1</sub>                                  | -33.3356               | 2.52                |
| 21-b <sub>12</sub>                                 | -32.7058               | 2.76                |
| 22-a <sub>1</sub> -a <sub>2</sub> -trans           | -58.1122               | 2.56                |
| 22-a <sub>1</sub> -a <sub>2</sub> -cis             | -58.1097               | 2.56                |
| 22-b <sub>12</sub> -b <sub>12</sub> -trans         | -57.8955               | 2.71                |
| 22-b <sub>12</sub> -b <sub>12</sub> -cis           | -57.8748               | 2.71                |
| 23-a <sub>1</sub> -a <sub>2</sub> -b <sub>12</sub> | -83.8024               | 2.89                |

Tabla 3.2: Energía de enlace y distancias Au-Au en estructuras  $Au_2$

### 3.2.1. Comparación con estructuras encontradas en literatura

La estructura 21 – a<sub>1</sub> fue estudiada por Krüger et al., 2001 en [19] usando una serie de métodos, incluyendo el método de Møller-Plesset con perturbaciones de segundo orden (MP2), y aproximación de interacción de configuración usando términos cuadráticos, considerando excitaciones simples y dobles (QCISD), y DFT con potencial de intercambio de Becke-Lee-Yang-Parr (B3LYP) bajo la aproximación del gradiente generalizado. Krüger representó el oro por medio de pseudo-potenciales abarcando hasta el orbital 4f, con correcciones relativistas escalares (Sin acoplamiento espín-órbita). Todos los cálculos en dicho artículo fueron realizados usando software CPMD y Gaussian.

Dependiendo del método de cálculo usado por Krüger, la distancia Au-S reportada tomó valores entre 2.248 Å y 2.259 Å consistente con los 2.25 Å encontrados en este trabajo. El ángulo Au-S-C encontrado por Krüger fue de 104.7° a 104.8°, mientras que el encontrado en este trabajo fue de 106.3°, siendo la diferencia entre ambos valores del 1.5%, por lo cual puede considerarse que los resultados obtenidos en ambos trabajos son consistentes.

La estructura 22-b<sub>12</sub>-b<sub>12</sub>-trans fue estudiada por Howell, 2006 en [20], utilizando el programa



Gaussian, con potencial de intercambio B3PW91 y bases LanL2 con dos funciones de polarización, reportando el promedio entre las propiedades para el dímero analizado en este trabajo y dímeros similares formados por cúmulos de cobre y plata. Adicionalmente, la estructura 22-b<sub>12</sub>-b<sub>12</sub>-cis fue estudiada por Kacprzak et al., 2010 en el artículo [21], utilizando DFT con funcional de intercambio PBE y correcciones relativistas escalares, tomando un core para los átomos de oro hasta el orbital 4f, y por Grönbeck et. al en el artículo [22], usando pseudopotenciales de ondas planas, con potencial de intercambio PBE en software CPMD. En la tabla 3.3 se comparan los resultados obtenidos en este trabajo con los de dichos artículos.

| Propiedad       | <i>Cis</i> , este trabajo | Kacprzak | Grönbeck | <i>Trans</i> , este trabajo | Howell |
|-----------------|---------------------------|----------|----------|-----------------------------|--------|
| Distancia Au-Au | 2.71                      | 2.73     | 2.76     | 2.71                        | 2.8    |
| Distancia Au-S  | 2.48                      | 2.48     | 2.50     | 2.47                        |        |
| Distancia S-C   | 1.83                      | 1.84     | 1.83     | 1.84                        |        |
| Ángulo Au-S-Au  | 66.4                      | 67       | 67.1     | 66.9                        | 65     |
| Ángulo S-Au-S   | 113.4                     | 113      | 112.6    | 113.1                       | 115    |

Tabla 3.3: Comparación de los resultados en dímero con tiolatos tipo *bridge cis* y *trans* con resultados encontrados en literatura. Los ángulos están expresados en grados y las distancias en Ångstrom.

La mayor diferencia respecto al artículo de Howell fue de 3% en la distancia Au-Au y el ángulo Au-S-Au. La mayor discrepancia con respecto a los resultados de Grönbeck et. al fue de 1.8% en la distancia Au-Au. Todas las diferencias con los valores encontrados por Kacprzak et. al fueron menores al 1%.

Se encontraron máximos de intensidad en el infrarrojo con frecuencias cercanas a 300 cm<sup>-1</sup> cuyos modos normales de vibración corresponden a cambios en la longitud del enlace Au-S, similares a las reportadas por Kacprzak para el ion negativo de 23-a<sub>1</sub>-a<sub>2</sub>-b<sub>12</sub>-trans. La mayor intensidad se encontró en la frecuencia 351 cm<sup>-1</sup> en la estructura neutra, difiriendo del valor reportado en Kacprzak de 318 cm<sup>-1</sup> para el ion negativo.

Se encontraron bandas con modos normales similares, con frecuencias de entre 345 y 353 cm<sup>-1</sup>, en todas las estructuras con enlaces *atop*, aunque la intensidad en 21-a<sub>1</sub> es aproximadamente la cuarta parte que en las estructuras 22-a<sub>1</sub>-a<sub>2</sub>, tanto cis como trans. Adicionalmente, se encontraron bandas cuyos modos normales de vibración corresponden a cambios en la longitud del enlace S-C en todas las estructuras con enlaces *atop*, con intensidades máximas en frecuencias entre 673 y 677 cm<sup>-1</sup>.

En las estructuras con enlaces exclusivamente tipo *bridge*, las bandas alrededor de 350 cm<sup>-1</sup> se encuentran ausentes, y la intensidad de las bandas alrededor de 670 cm<sup>-1</sup> es mucho menor. En cambio, se hallaron bandas en el infrarrojo activo para dos modos normales de vibración que corresponden a oscilaciones de los átomos de azufre: El primero presenta oscilaciones paralelas al enlace Au-Au, y se asocia con frecuencias entre 170 y 176 cm<sup>-1</sup>, y el segundo presenta oscilaciones ortogonales al enlace Au-Au, y su intensidad máxima depende de la estructura, siendo de 258 cm<sup>-1</sup> para 21-b<sub>12</sub>, 225 cm<sup>-1</sup> para 22-b<sub>12</sub>-b<sub>12</sub>-trans y 206 cm<sup>-1</sup> para 22-b<sub>12</sub>-b<sub>12</sub>-cis. En la estructura 273 para 23-a<sub>1</sub>-a<sub>2</sub>-b<sub>12</sub>-trans estos modos de oscilación del azufre en el enlace *bridge*, fueron respectivamente de 273 cm<sup>-1</sup> y 323 cm<sup>-1</sup>.

La estructura  $23 - a_1 - a_2 - b_{12}$  fue estudiada por Chuan-Gang Ning et. al en el artículo [23], usando DFT en ADF en la aproximación ZORA, con una base TZ2P y potencial de intercambio PBE. Los valores encontrados por Ning para las distancias Au-S fueron de 2.272 en los tiolatos *atop* y 2.353 en los tiolatos *bridge*, y los mismos valores en esta tesis fueron de 2.27 y 2.35. El ángulo Au-S-Au en el enlace *bridge* reportado por Ning fue de  $75.14^\circ$ , y el valor encontrado en este trabajo fue de  $76.3^\circ$ , una diferencia del 1.5%. Además de la estructura *trans*, también se reporta como estable en el artículo de Ning la estructura *cis*, que en este trabajo se encontró como inestable. La única diferencia metodológica entre el artículo de Ning y este trabajo radica en la aproximación relativista utilizada, escalar en el caso de Ning y espín-órbita en este trabajo. El hecho de que la inclusión de este efecto baste para determinar diferencias en la estabilidad de una molécula demuestra la importancia de incluir los efectos relativistas de la forma más completa posible al analizar estos cúmulos.

### 3.2.2. Gap HOMO-LUMO

En la figura 3.3 se presenta la separación HOMO-LUMO para todas las estructuras  $Au_2$ .

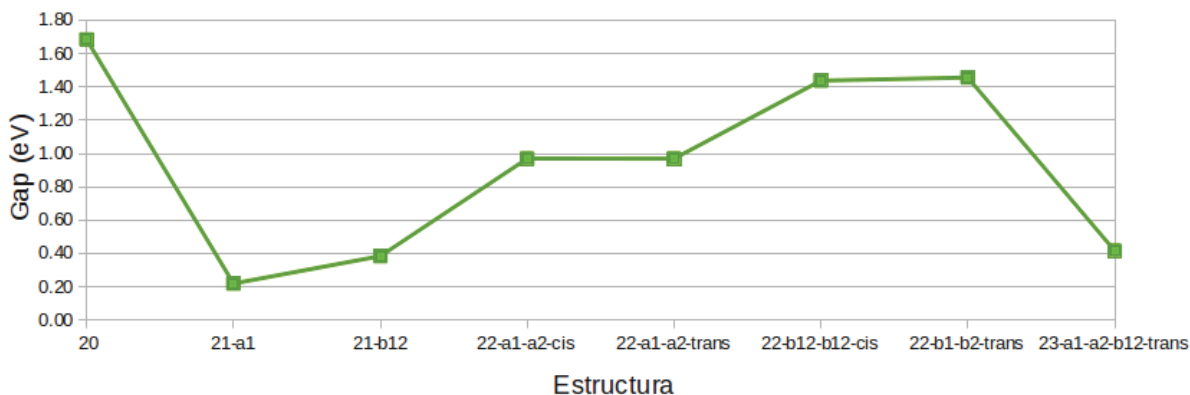


Figura 3.3: Gap HOMO-LUMO en estructuras  $Au_2$

Se ha encontrado experimentalmente que en los cúmulos de oro aislados el gap HOMO-LUMO es en general mayor en las estructuras con un número par de átomos de oro que en las que tienen un número impar. Se encontró que este resultado se sostiene para los cúmulos de oro dopados con tiolatos, en las que los cúmulos con un número par de electrones activos (uno por cada átomo de oro, y uno por cada tiolato) tienen un gap mayor que aquellas en las que este número es impar. El menor gap encontrado en estructuras con dos o ningún tiolatos es más del doble del mayor gap obtenido en las estructuras con uno o tres tiolatos.

El mayor gap se encuentra en el dímero sin tiolatos, seguido por las estructuras 22 tipo *bridge*, y posteriormente en las tipo *atop*. La estructura 21 tipo *bridge* y la estructura 23 tienen gaps de magnitud similar y con un valor de aproximadamente el 20% de las estructuras 22 *bridge*. El menor gap de todos se encuentra en la estructura 21-a<sub>1</sub>. El gap obtenido para las estructuras 22 con enlaces *bridge*, de 1.5 eV, se ajusta al valor reportado por Grönbeck.

El la magnitud del gap HOMO-LUMO se relaciona, aunque no de forma absoluta, con estabilidad de una molécula ante perturbaciones, incluyendo reacciones químicas, por lo que el gap en

el dímero es indicio de una mayor estabilidad en las estructuras con dos tiolatos.

### 3.2.3. Indicadores de reactividad

La afinidad electrónica vertical y el potencial de ionización vertical (VDE y VPI) se presentan en la figura 3.4.

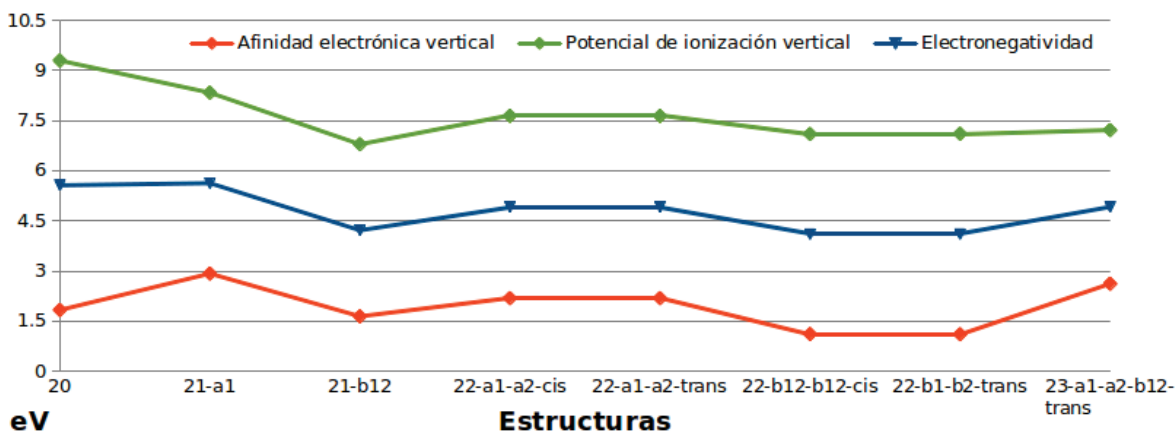


Figura 3.4: Afinidad electrónica vertical y potencial de ionización vertical en estructuras  $Au_2$

En todos los casos, el potencial de ionización vertical es mayor que la afinidad electrónica vertical, indicando que los dímeros tienden a ganar electrones más que a perderlos. El mayor valor para la VDE se encontró en  $21 - a_1$ , y el menor valor en las estructuras  $22$  tipo *bridge*. El mayor valor del VPI se encontró en el cúmulo descubierto, y el menor valor en la estructura  $21 - b_{12}$ . El mayor valor de la electronegatividad se encontró en el  $21 - a_1$ , y el menor valor en las estructuras  $22$  tipo *bridge*, seguidas por la estructura  $21$  tipo *bridge*.

Sin embargo, estas propiedades se miden de manera global, y es posible que en algunos sitios de las moléculas la situación se invierta, por lo que se calcularon las cargas de Mülliken y las funciones índice de Fukui para obtener una visión local de la reactividad. Las cargas de Mülliken para los átomos de oro en las moléculas  $Au_2$  no ionizadas se presentan en la tabla 3.4.

| Molécula                  | $Au_1$  | $Au_2$  |
|---------------------------|---------|---------|
| 20                        | 0.0000  | 0.0000  |
| $21-a_1$                  | 0.0515  | -0.1438 |
| $21-b_{12}$               | -0.0398 | -0.0438 |
| $22-a_1-a_2-cis$          | 0.0330  | 0.0313  |
| $22-a_1-a_2-trans$        | 0.0309  | 0.0331  |
| $22-b_{12}-b_{12}-cis$    | 0.0446  | 0.0459  |
| $22-b_{12}-b_{12}-trans$  | 0.0463  | 0.0468  |
| $23-a_1-a_2-b_{12}-trans$ | 0.0536  | 0.0488  |

Tabla 3.4: Poblaciones de Mülliken en los átomos de oro de las moléculas  $Au_2$

Las funciones índice de Fukui para todas las estructuras  $Au_2$ , calculadas según la ecuación 2.8, se presentan de forma gráfica en la figura 3.5.

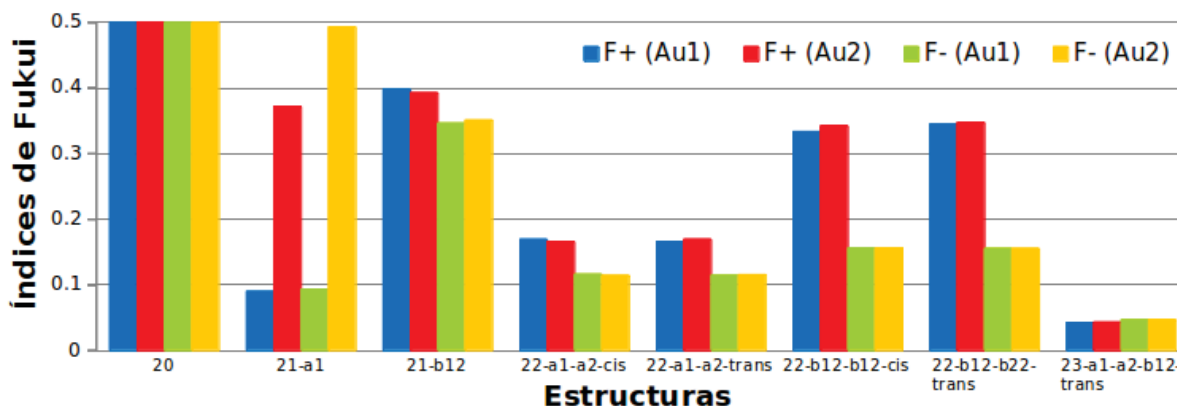


Figura 3.5: Funciones Índices de Fukui  $f^+$ ,  $f^-$  en estructuras  $\text{Au}_2$

Para el cúmulo aislado 20 ambos átomos son indistinguibles, por lo que las funciones índice de Fukui son idénticas en ambos átomos. Dado que para calcularlas se agrega o quita un electrón, y las diferencia de carga se distribuye equitativamente entre ambos átomos,  $f^+$  y  $f^-$  tienen ambas un valor de 0.5.

En las estructuras 21 se encontraron diferencias en los índices de Fukui correspondientes a las estructuras *atop* y *bridge*. En 21-b<sub>12</sub> los dos átomos tienen valores de  $f^-$  y  $f^+$  muy similares, y en cada átomo los valores de estas funciones difieren entre sí por el 12-15%, mientras que 21-a<sub>1</sub> tiene valores bajos y cercanos en el átomo unido al tiolato, en el que  $f^-$  y  $f^+$  difieren por el 4% y tienen una magnitud aproximadamente igual a la cuarta parte del que tienen en cualquiera de los átomos en la estructura *bridge*. En el átomo descubierto, en cambio, hay una diferencia de más del 25% entre  $f^-$  y  $f^+$ , y  $f^-$  alcanza un valor casi tan alto como en el cúmulo aislado. Además, el oro descubierto es el único átomo de oro, en todos los cúmulos  $\text{Au}_2$ , en el que  $f^- > f^+$ , indicando mayor facilidad para perder electrones que para ganarlos.

El primer resultado claro en las estructuras 22 es que los dos átomos de oro en cada estructura son indistinguibles, reflejando la simetría de estas moléculas. No se encontraron diferencias significativas en las  $f^\pm$  entre las estructuras *cis* y *trans*, pero sí lo hay entre las estructuras con enlaces *atop* y con enlaces *bridge*. Las dos funciones tienen valores mayores en las estructuras *bridge* que en las *atop*. El valor de  $f^{nu}$ , calculado según la ecuación 2.9 es de 1.45 para las estructuras *atop* y de 2.17 para las de tipo *bridge*, indicando una mayor predisposición en estas últimas a reaccionar ante ataques nucleofílicos.

En los dímeros con tiolatos se encuentra que las estructuras con mayores índices de reactividad son 21-a<sub>1</sub> en el átomo libre de oro, 21-b<sub>12</sub>, posteriormente las estructuras 22 tipo *bridge*, seguidas de las tipo *atop*, y el mínimo en los índices de Fukui se encuentra en 23-a<sub>1</sub>-a<sub>2</sub>-b<sub>12</sub>.

Para complementar el análisis, se estudiaron los cambios en la forma y ocupación de los orbitales moleculares, comparándolos con las cargas de Mülliken. Una suposición fundamental para este estudio es que los cambios en la población electrónica tienen lugar en los orbitales más externos de la molécula, es decir, cuando se comparten electrones entre dos átomos, los orbitales que participan en la interacción son los HOMOs y LUMOs de los átomos.

El HOMO y el LUMO para el dímero sin tiolatos se presentan en la figura 3.6:

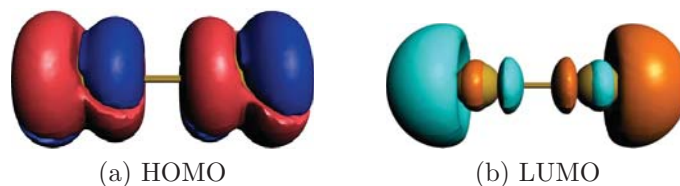


Figura 3.6: HOMO y LUMO para el dímero sin tiolatos.

El LUMO es un orbital híbrido de tipo  $spd$  y presenta una mayor concentración en la parte exterior de losoros, ofreciendo un sitio en el que un átomo de azufre puede unirse a un átomo de oro para formar la estructura 21 *atop*, o unirse a ambos orbitales para formar la estructura *bridge*.

El HOMO y LUMO de la estructura 21 –  $a_1$  se muestran en la figura 3.7:

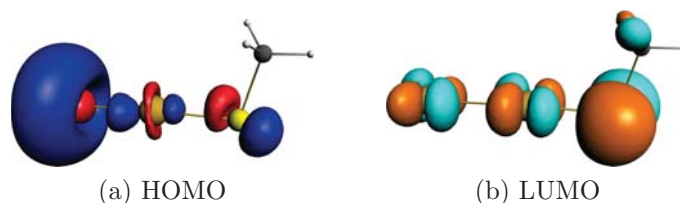


Figura 3.7: HOMO y LUMO para 21 –  $a_1$ .

El HOMO en esta molécula tiene una contribución mayoritaria  $d_{z^2}$ , y muestra una mayor densidad de carga en el átomo de oro libre, permitiendo reaccionar con otro tiolato para formar las estructuras con dos tiolatos en posición *atop*. Las funciones índice de Fukui para esta molécula, como se muestran en la figura 3.5 muestran que en este átomo es más probable perder carga que ganarla. La diferencia en las cargas para el segundo átomo de oro para el dímero con un tiolato en posición *atop* y el dímero con dos tiolatos en posición *atop* mostrada en la tabla 3.4, pasando de -0.1438 a 0.03 confirma que para formar las estructuras 22 –  $a_1 - a_2$  la población electrónica en este átomo disminuye.

No existen diferencias significativas entre los HOMOs o los LUMOs en las estructuras 21 –  $a_1 - a_2$  *cis* y *trans*, por lo que se muestran únicamente los pertenecientes a una de ellas en la figura 3.8:

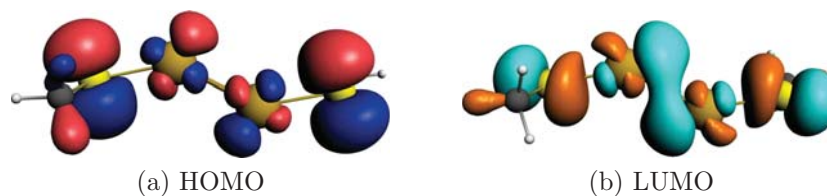


Figura 3.8: HOMO y LUMO para 22 –  $a_1 - a_2 - trans$ .

En esta molécula,  $f^+ > f^-$ , por lo que es más fácil para ella capturar electrones que cederlos. El LUMO, en el que se ubicaría un electrón capturado, está formado por la hibridación enlazante  $sd_{xy}$  de los átomos de oro, por lo que la adición de un radical tiende a producirse en esta posición. A esto se debe que la estructura 23 con dos tiolatos en posición *atop* tenga el tercero en posición *bridge*.

El HOMO y LUMO de la estructura *bridge* se presentan en la figura 3.9:

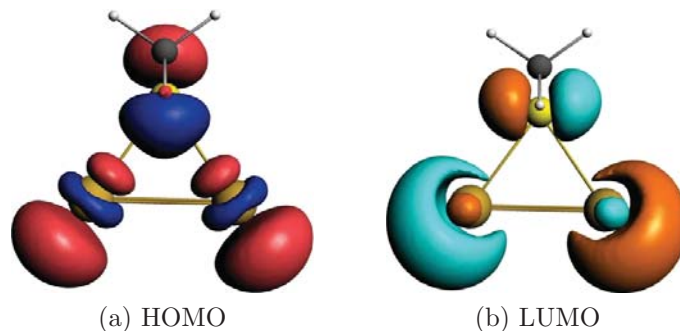


Figura 3.9: HOMO y LUMO para  $21 - b_{12}$ .

El HOMO en los átomos de oro tiene la misma forma que el LUMO en el cúmulo aislado, salvo por el hecho de que los orbitales se reorientan hacia el átomo de azufre. Esto sugiere que para formar la estructura  $21 - b_{12}$  el tiolato *aporta* un electrón al cúmulo, que se reparte entre ambosoros. Las cargas de Mülliken para estos dos átomos tienen valores cercanos a  $-0.04$ , sugiriendo que efectivamente, se tiene carga electrónica compartida entre ambos átomos.

Los valores de  $f^+$ ,  $f^-$  son muy cercanos en ambos átomos, permitiéndoles tanto ganar como perder electrones. Comparando las cargas de Mülliken de  $21 - b_{12}$  con  $22 - b_{12} - b_{12}$  tanto *cis* como *trans*, la carga en cada átomo pasa de aproximadamente  $-0.04$  a aproximadamente  $0.05$ , indicando que el dímero cede carga al agregar el segundo tiolato. Nuevamente, no existe diferencia entre los HOMOs y LUMOs de las estructuras *cis* y *trans*, por lo que sólo se muestran los correspondientes a la estructura *cis* en la figura 3.10:

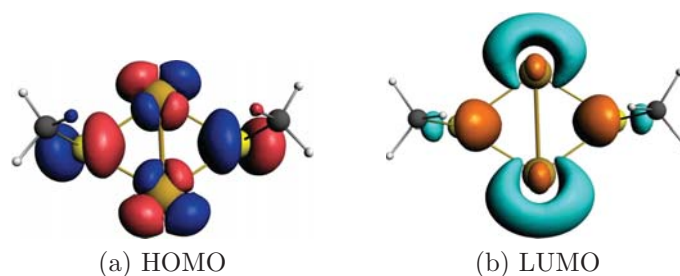


Figura 3.10: HOMO y LUMO para  $22 - b_{12} - b_{12} - cis$ .

La diferencia entre las formas del HOMO y el LUMO entre las estructuras 22 con tiolatos tipo *atop* y tipo *bridge* explica las diferencias en sus índices de Fukui. Las superficies de nivel del HOMO en ambas moléculas son de un tamaño comparable alrededor de los átomos de oro, indicando que la posibilidad de perder electrones en el átomo de oro (cuantificada por  $f^-$ ) es comparable para ambos cúmulos. Sin embargo, el LUMO se encuentra mucho más intensamente localizado alrededor de los átomos de oro en la estructura *bridge*, apuntando a que esta estructura puede capturar electrones con mayor facilidad, algo igualmente indicado por el mayor valor de  $f^+$  en estas estructuras.

### 3.3. Estructuras Au<sub>3</sub>

#### 3.3.1. Estructuras neutras

En la optimización de geometría se encontraron cinco estructuras neutras con tres átomos de oro cuyo cálculo de frecuencias mostró únicamente frecuencias reales. Se muestran las estructuras de las moléculas en la figura 3.11, y se muestra la energía de enlace y las distancias entre átomos de oro <sup>1</sup> en la tabla 3.5:

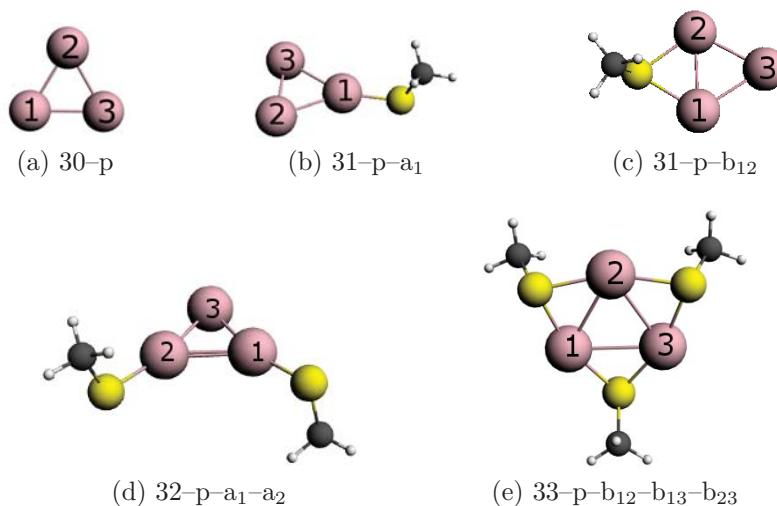


Figura 3.11: Estructuras Au<sub>3</sub>(SCH<sub>3</sub>) neutras

| Estructura   | Energía de enlace (eV) | Distancias Au-Au (Å)          |
|--|------------------------|-------------------------------|
| 30-p   | -13.2815               | 2.68                          |
| 31-b <sub>12</sub>                                     | -38.5646               | 2.72                          |
| 31-a <sub>1</sub>                                      | -38.8804               | 2.66                          |
| 32-p-a <sub>1</sub> -a <sub>2</sub>                    | -68.8812               | 2,72 <sup>(1-2)</sup><br>2.63 |
| 33-p-b <sub>12</sub> -b <sub>13</sub> -b <sub>23</sub> | -90.5377               | 2.99                          |

Tabla 3.5: Información geométrica y de energía para las estructuras Au<sub>3</sub> neutras

En todas las estructuras Au<sub>3</sub> estables, los átomos de oro se encuentran formando un triángulo con distancias de enlace entre 2.68 Å y 3.14 Å. Los triángulos en las estructuras con cero y tres tiolatos son equiláteros, mientras que en la estructura con dos es isósceles, con una diferencia entre los lados 3 % de para 32-p-a<sub>1</sub>-a<sub>2</sub>.

<sup>1</sup>Si en una molécula se encuentran varios enlaces con distancias interatómicas similares, se reporta el promedio. Se indica con un superíndice los átomos entre los cuales se da el enlace, de forma que Distancia<sup>(X-A,B,C)</sup> corresponde al promedio de los enlaces entre el átomo de oro X y los átomos A,B y C, considerando que estos enlaces tengan distancias similares. En caso de reportarse uno o más grupos de enlaces con superíndices y otro sin subíndices, el que no contiene subíndices corresponde al promedio de todos los enlaces restantes de la molécula.

## Comparación con estructuras encontradas en literatura

La única estructura encontrada en la literatura es  $33-p-b_{12}-b_{13}-b_{23}$ , que fue analizada por Howell en [20], Kacprzak et al. en [21] y Grönbeck et al. en [22]. Las distancias y ángulos encontrados en este trabajo se comparan con los reportados en los tres artículos, en la tabla 3.6.

| Propiedad           | $33-p-b_{12}-b_{13}-b_{23}$ | Kacprzak | Grönbeck | Howell    |
|---------------------|-----------------------------|----------|----------|-----------|
| Distancia Au-Au (Å) | 2.99                        | 3.00     | 3.02     | 3.1       |
| Distancia Au-S (Å)  | 2.36                        | 2.37     | 2.38     |           |
| Distancia S-C (Å)   | 1.84                        | 1.84     | 1.84     |           |
| Ángulo Au-S-Au (°)  | 78.6                        | 79       | 78.7     | 76 - 78   |
| Ángulo S-Au-S (°)   | 161.0                       | 161      | 161.0    | 162 - 164 |

Tabla 3.6: Comparación de la estructura  $33 - b_{12} - b_{13} - b_{23}$  con los resultados reportados en la literatura.

La coincidencia en los resultados es muy cercana, encontrándose diferencias menores al 2% en todas las medidas, salvo en la distancia entre los átomos de oro reportada por Howell, con la que se encontró una diferencia del 4%. Sin embargo, se coincidió en este valor con los reportados por Kacprzak y Grönbeck.

## Gap HOMO-LUMO

En la figura 3.12 se presenta la separación HOMO-LUMO para todas las estructuras  $Au_3$ .

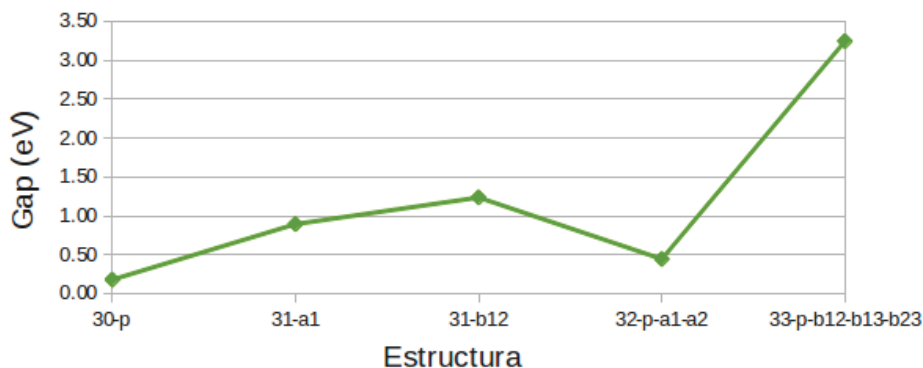


Figura 3.12: Gap HOMO-LUMO en estructuras  $Au_3$

Se encuentra (al igual que se hizo en las estructuras  $Au_2$ ) que en una estructura en la que el número de Oros + Tiolatos es par el gap HOMO-LUMO tiende a ser mayor que en una en la que este número es impar. Al igual que en las estructuras  $Au_2$ , el mayor gap fue encontrado en la estructura homoléptica (es decir, con la misma cantidad de oros que de tiolatos) con todos los tiolatos en posición *bridge*, si bien la magnitud del gap es mayor en este caso, siendo de 3.25 eV, más del doble de 1.46 eV, para la estructura  $22 - b_{12} - b_{12} - trans$ . En las estructuras descubiertas, el gap para la estructura 30 es 0.18 eV, menos del 11% del valor para la estructura 20. La estructura con un mayor gap HOMO-LUMO es  $33 - p - b_{12} - b_{13} - b_{23}$ , seguida por  $31 - b_{12}$ ,  $31 - a_1$ ,  $32 - p - a_1 - a_2$ , y el menor gap de todos se encuentra en 30-p.



## Indicadores de reactividad

En la figura 3.13 se presentan la afinidad electrónica vertical y el potencial de ionización vertical para las estructuras  $Au_3$ .

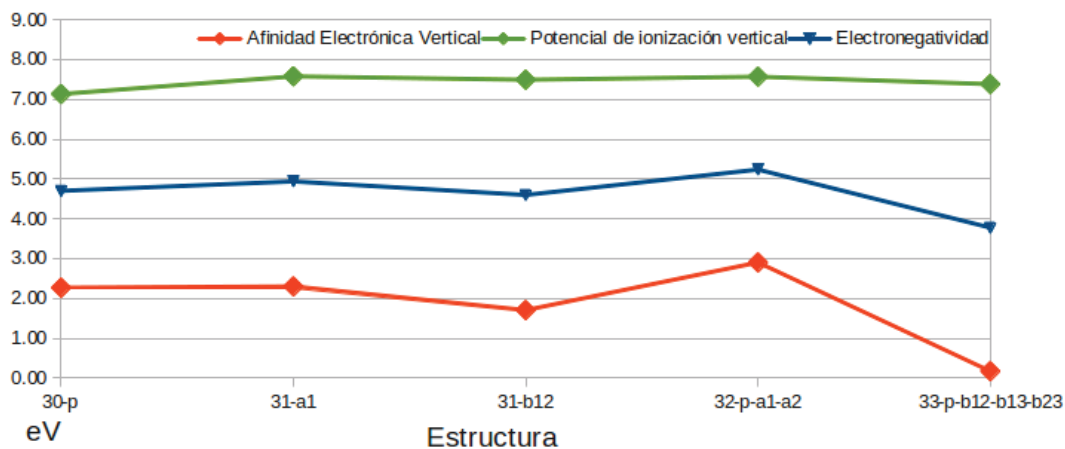


Figura 3.13: Afinidad electrónica vertical y potencial de ionización vertical en estructuras  $Au_3$

Nuevamente, el potencial de ionización vertical es mayor que la afinidad electrónica vertical, indicando una mayor predisposición a ganar electrones que a perderlos. El potencial de ionización vertical es casi constante, y toma su mayor valor en la estructura 31 –  $a_1$ , y su menor valor (que es 94% del máximo) en el cúmulo descubierto. Las variaciones en la afinidad electrónica vertical son más pronunciadas, con el valor máximo, hallado en la estructura con dos tiolatos, siendo 16 veces mayor que el valor mínimo, encontrado en la estructura con tres tiolatos. Como el valor del potencial de ionización presenta pocas variaciones, el valor de la electronegatividad refleja las variaciones en la VDE, siendo máximo en la estructura con dos tiolatos y mínimo en la que tiene tres tiolatos.

Los valores de las funciones índice de Fukui se presentan en la figura 3.14. En cada molécula, se calculó el promedio de los índices de Fukui para átomos con tiolatos en posición *bridge*, *atop* y sin tiolatos, que aparecen en la gráfica como *descubierto*.

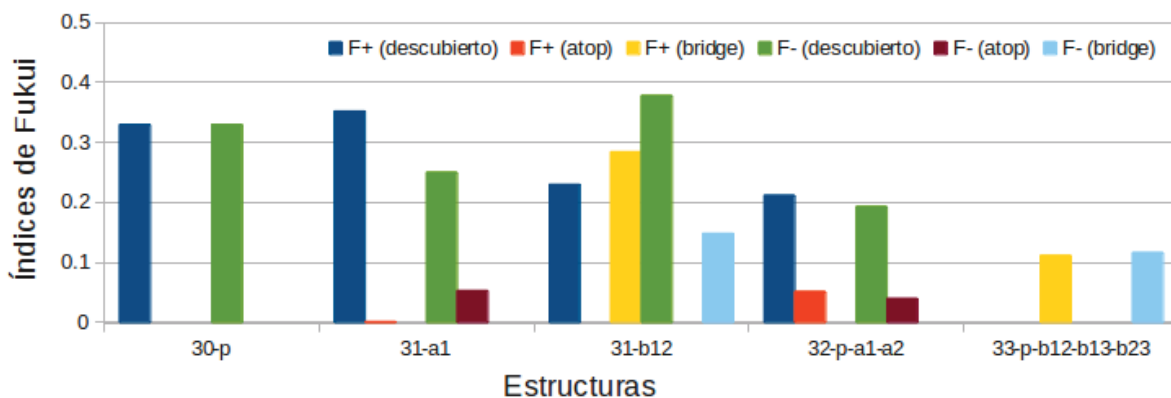


Figura 3.14: Funciones índice de Fukui promedio para estructuras  $Au_3$  con hasta tres tiolatos

El valor máximo de  $f^-$  se encuentra en el átomo descubierto de  $31 - b_{12}$ , mientras que el valor máximo de  $f^+$  se encuentra en los átomos descubiertos de  $31 - a_1$ . Los valores de ambas funciones en la estructura sin tiolatos son, respectivamente, del 87% y el 93% del valor del máximo. El átomo de oro descubierto en  $32 - a_1 - a_2$  tiene los menores índices de reactividad para un oro sin tiolatos, con aproximadamente el 50% del valor del máximo para  $f^-$ , y 60% para  $f^+$ . En 30-p losoros descubiertos son anfifílicos, mientras que en  $31 - a_1$  y  $32 - a_1 - a_2$  son predominantemente electrofílicos (tienden más a ganar electrones que a perderlos), y en  $31 - b_{12}$  el oro descubierto es predominantemente nucleofílico (tiende a perder electrones).

Los mínimos de ambas funciones se encuentran en tiolatos en posición *atop*. El de  $f^+$  se encuentra en el átomo 1 de  $31 - a_1$ , y el de  $f^-$  en los átomos de  $31 - a_1 - a_2$ , con magnitudes, respectivamente, del 0.4% y del 10.4% de los máximos para cada función. El primero es predominantemente nucleofílico y el segundo ligeramente electrofílico.

La reactividad no es uniforme en átomos de oro con tiolatos *bridge*. En  $31 - b_{12}$ , la magnitud de  $f^+$  es comparable a la de los átomos de oro descubiertos (Tiene un valor de 0.28, mientras que  $f^+$  en los oros descubiertos va de 0.21 a 0.35) y la manitud de  $f^-$  es intermedia entre la de los oros con tiolatos *atop* y los descubiertos, con un valor de 0.15, haciendo a estos átomos predominantemente electrofílicos. Como comparación, los oros con tiolatos *atop* tienen valores de  $f^-$  alrededor de 0.05, y los descubiertos tienen valores que van de 0.19 a 0.38, con un promedio de 0.29. En  $33 - b_{12} - b_{13} - b_{23}$  el valor de  $f^-$  es de 0.12, cercano al encontrado en  $31 - b_{12}$ , y  $f^+$  vale menos de la mitad del valor en  $31 - b_{12}$ . El valor de ambas funciones índice de Fukui en  $31 - b_{12} - b_{13} - b_{23}$  es aproximadamente el 30% del valor máximo hallado en oros descubiertos, y al ser cercanos los valores, estos átomos son anfifílicos.

En la figura 3.15 se muestran los orbitales HOMO y LUMO para la estructura 30-p:

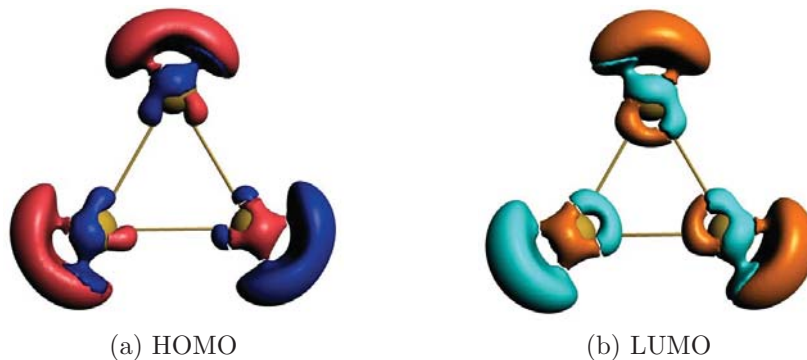


Figura 3.15: HOMO y LUMO para la estructura 30 - p

Ambos orbitales tienen formas similares y se extienden en volúmenes de espacio similares, haciendo que sea igualmente probable quitar o poner un electrón en cualquiera de ellos, lo cual explica su anfifilicidad.

El HOMO y el LUMO de la estructura  $31 - p - a_1$  se muestran en la figura 3.16:

El LUMO se encuentra más concentrado alrededor de los oros descubiertos que el HOMO, explicando que  $f^+$  sea mayor que  $f^-$  en estos átomos. Ninguno de los dos orbitales se concentra alrededor del oro en posición *atop*, y las partes de los orbitales alrededor de este átomo se encuen-

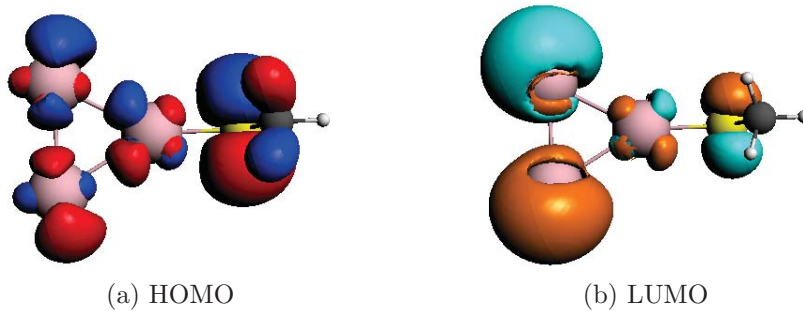


Figura 3.16: HOMO y LUMO para la estructura 31 – p –  $a_1$

tran rodeadas por las que rodean a los átomos restantes, lo cual ofrece una explicación al bajo valor de las funciones índice de Fukui en este átomo.

En la figura 3.17 se muestran el HOMO y el LUMO para la estructura 31 – p –  $b_{12}$ :

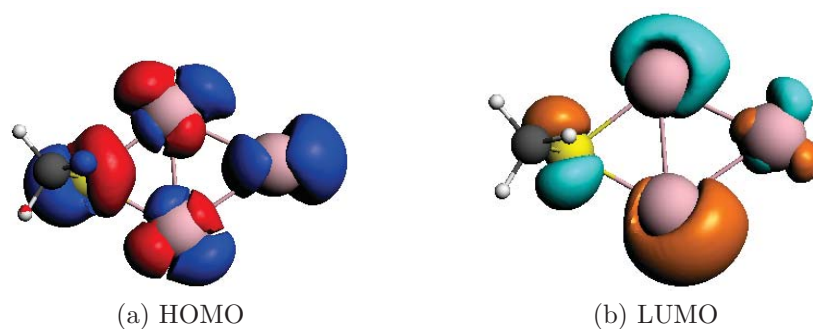


Figura 3.17: HOMO y LUMO para la estructura 31 – p –  $b_{12}$

En el átomo de oro descubierto el HOMO presenta una mayor concentración que el LUMO, y la carga de Mülliken para este átomo es negativa, concordando con una mayor tendencia en este átomo a perder electrones, mientras que en losoros tipo *bridge* el LUMO se concentra más que el HOMO, lo que es consistente con una mayor tendencia en estos átomos a ganar electrones.

El HOMO y el LUMO de la estructura 32 – p –  $a_1 - a_2$  se muestran en la figura 3.18

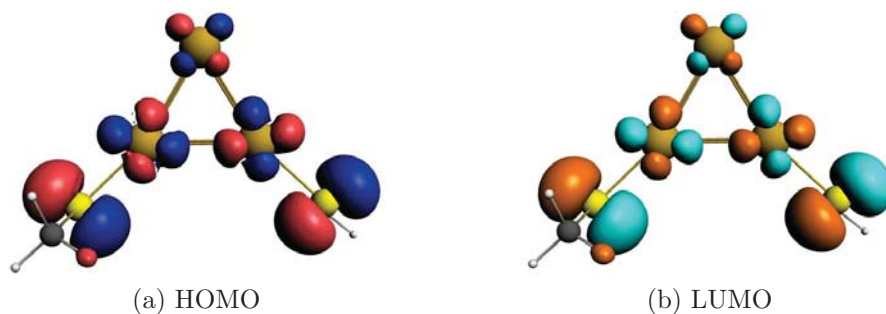


Figura 3.18: HOMO y LUMO para la estructura 32 – p –  $a_1 - a_2$

La interpretación de los orbitales es más compleja en el caso de esta estructura, ya que en esta molécula los orbitales tienen la misma forma. Considerando que el gap HOMO-LUMO es el segundo menor para los cúmulos de oro con tiolatos, es posible que haya degeneración en estos orbitales. Los tres átomos de oro son electrofílicos, una propiedad que coincide con una afinidad electrónica alta comparada con el resto de las estructuras  $Au_3$ , según puede verse en la gráfica 3.13. Estos cambios en la carga no pueden explicarse únicamente a través del HOMO y el LUMO, sugiriendo que en esta molécula la densidad de carga cambia en un mayor número de orbitales al ionizarla.

Por último, los HOMO y LUMO en la estructura  $33 - p - b_{12} - b_{13} - b_{23}$  se presentan en la figura 3.19:

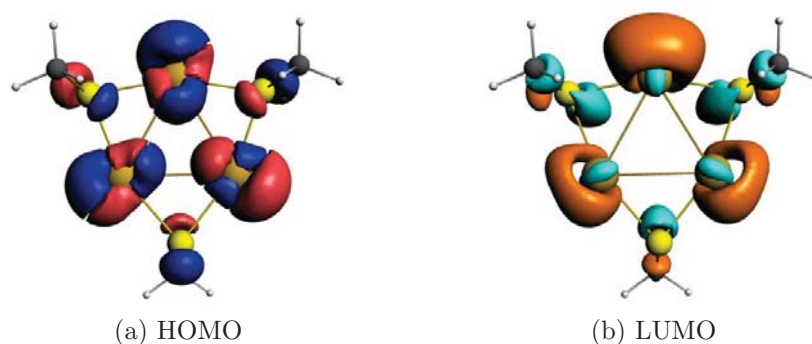


Figura 3.19: HOMO y LUMO para la estructura  $33 - p - b_{12} - b_{13} - b_{23}$

Los dos orbitales tienen concentraciones similares alrededor de los tres átomos de oro, una distribución consistente con el carácter anfifílico de estos átomos. Sin embargo, las cargas de Mülliken en estosoros son menores a las de los demás átomos de oro en estructuras  $Au_3$  (aproximadamente la mitad que el oro descubierto en  $32 - p - a_1 - a_2$ , que es el siguiente átomo con la carga de Mülliken más baja, y menos del 10% de la carga en el oro descubierto en  $31 - p - b_{12}$ , que es el que tiene la mayor carga en todas las estructuras  $Au_3$ ), haciéndolos poco reactivos si se comparan con las demás estructuras.

Todos los indicadores de reactividad sugieren que la menor reactividad se presenta en la estructura  $33 - p - b_{12} - b_{13} - b_{23}$ . El gap HOMO-LUMO y la afinidad electrónica vertical indican que la estructura más reactiva es  $32 - p - a_1 - a_2$ , pero las funciones índice de Fukui sugieren que las dos estructuras 31 tienen al menos un átomo cada una que supera en reactividad a cualquiera de los átomos en  $32 - p - a_1 - a_2$ .

### 3.3.2. Estructuras con carga

No se encontraron estructuras neutras estables en las que el trímero tuviera cuatro tiolatos agregados, sin embargo, sí se encontraron dos estructuras estables ionizadas (una en ion negativo y otra en ion positivo), cuyas imágenes se muestran en 3.20 y cuyas propiedades de energía y geometría se detallan en la tabla 3.7:

Los átomos de oro en ambas estructuras son isósceles, con una diferencia entre los lados del

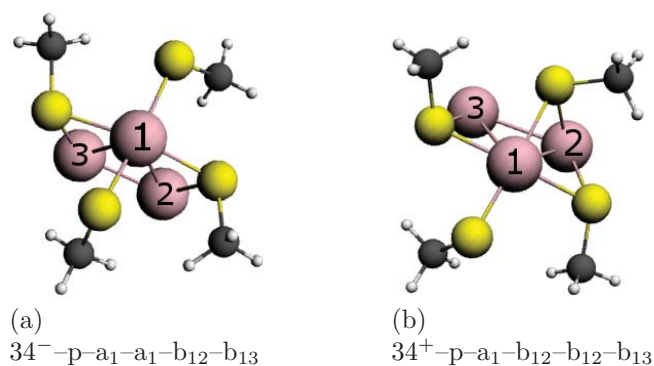


Figura 3.20: Estructuras Au<sub>3</sub> con carga

| Estructura  | Energía de enlace (eV) | Distancias Au-Au (Å)          |
|---|------------------------|-------------------------------|
| $34^-$ -p-a <sub>1</sub> -a <sub>1</sub> -b <sub>12</sub> -b <sub>13</sub>  | -114.2605              | 2,68 <sup>(2-3)</sup><br>3.04 |
| $34^+$ -p-a <sub>1</sub> -b <sub>12</sub> -b <sub>12</sub> -b <sub>13</sub> | -105.1151              | 3,14 <sup>(1-3)</sup><br>2.90 |

Tabla 3.7: Información geométrica y de energía para las estructuras Au<sub>3</sub> con carga

8 % para  $34^+$ -p-a<sub>1</sub>-b<sub>12</sub>-b<sub>12</sub>-b<sub>13</sub> y 13 % para  $34^-$ -p-a<sub>1</sub>-a<sub>1</sub>-b<sub>12</sub>-b<sub>13</sub>. Las dos estructuras tienen dos tiolatos en posición *bridge* enlazando los átomos de oro 2 y 3 con el 1. Ambas podrían ser vistas como teniendo, además, dos tiolatos en posición *atop*, pero en el caso del ion negativo, estos dos tiolatos forman ángulos de 94° y 87° con el plano formado por los tres átomos de oro, mientras que en el ion positivo forman ángulos de 79° y 55°. El átomo de azufre en este tiolato tiene distancias similares a los átomos de oro 1 y 2 como el del otro tiolato en posición *bridge* entre ambos, por lo que es preferible considerarlo como un tiolato en posición *bridge* que *atop*.

## Estudio de reactividad

El estudio de las estructuras cargadas presenta irregularidades que no se encuentran en las estructuras neutras. El potencial de ionización vertical de la estructura 34 en ion positivo es casi el doble del mayor registrado en estructuras con menos de cuatro tiolatos, y su afinidad electrónica supera a cualquier otra por más de 3 eV. En el ion negativo se tiene, por otro lado, un potencial de ionización vertical menor en casi 5 eV a cualquier otro, y una afinidad electrónica vertical negativa.

Uno de los supuestos fundamentales para calcular estas propiedades es que las estructuras, al añadir o quitar un electrón a la estructura, sin permitir que la geometría se acerque a un nuevo punto de equilibrio, se mantienen de todas formas lo bastante cerca del equilibrio como para que el cálculo por medio de la teoría de la Funcional de la Densidad sea una buena aproximación para describir la molécula en este nuevo estado.

La irregularidad de los resultados obtenidos al analizar las estructuras con cuatro tiolatos, en particular la obtención de una afinidad electrónica vertical negativa en uno de los casos, sugiere que este supuesto no es aplicable a estas estructuras ya que, incluso siendo estables, una subsecuente ionización conduce a una estructura demasiado inestable como para considerarla cerca del

equilibrio.

El por qué una ionización extra en estas moléculas lleva a estructuras fuera de equilibrio puede explicarse por medio del modelo de Jellium. La estructura cíclica  $Au_3$  ( $33 - p - b_{12} - b_{13} - b_{23}$ ) tiene 6 electrones con los que llenar niveles energéticos, 3 aportados por los tiolatos y 3 aportados por los átomos de oro, y 6 electrones llenan un nivel para una estructura con simetría triangular. Una estructura con 3 átomos de oro y 4 tiolatos tiene 7 de estos electrones y, por tanto, tiende a ser menos estable, pero al ionizarla el número de electrones cambia a 6 u 8, dependiendo de si la ionización es positiva o negativa, y nuevamente se obtienen capas llenas.

Al ionizar la estructura, sin embargo, se introduce una repulsión electrostática entre los átomos que no se encuentra presente en las estructuras neutras y que tiene un efecto desestabilizador en la molécula. Es por esta inestabilidad añadida que, a diferencia de las estructuras neutras, una estructura ionizada se desestabilice con mayor facilidad al ionizarla nuevamente para calcular la afinidad electrónica vertical y el potencial de ionización vertical.

El mismo supuesto es necesario para calcular las funciones índice de Fukui, por lo que ninguno de estos indicadores es aplicable para estudiar la reactividad en las estructuras cargadas con cuatro tiolatos.

Sin embargo, considerando que una gran proporción del estudio de los nanocúmulos de oro pasivados con moléculas orgánicas implica analizar las partículas cargadas (por ejemplo, cualquier caracterización de su masa que se realice con un espectrógrafo de masas mide la respuesta de las partículas ante un campo magnético, lo que requiere ionizar las partículas ya que una partícula neutra no responde a un campo electromagnético externo), es conveniente ofrecer alguna perspectiva sobre su reactividad.

El gap HOMO-LUMO en la estructura positiva es de 0.51 eV, comparable al de  $32 - p - a_1 - a_2$ , y el de la estructura negativa es de 0.82 eV, comparable al de  $31 - a_1$ . Estos valores se encuentran más cerca del mínimo hallado en  $30 - p$  que del máximo en  $33 - p - b_{12} - b_{13} - b_{23}$ , sugiriendo una reactividad alta comparada con la de  $33 - p - b_{12} - b_{13} - b_{23}$ , pero baja comparada con la del trímero descubierto.

En la figura 3.21 se muestran el HOMO y el LUMO para  $34^- - p - a_1 - a_1 - b_{12} - b_{13}$ :

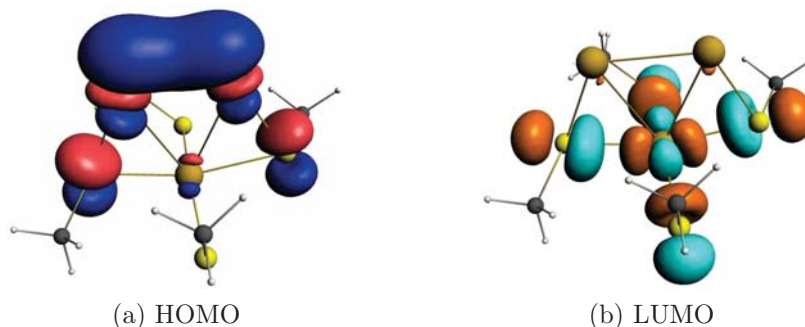


Figura 3.21: HOMO y LUMO para la estructura  $34^- - p - a_1 - a_1 - b_{12} - b_{13}$

El HOMO se encuentra concentrado alrededor de losoros que no presentan ningún tiolato en posición *atop*. Las cargas de Mülliken para ambos átomos son negativas, confirmando que en estos átomos se encuentra localizada una mayor población electrónica. Por tanto, puede esperarse

que estos átomos sean susceptibles a una reacción electrofílica. El LUMO, en cambio, se concentra alrededor de los átomos de azufre, y en consecuencia la reactividad en los oros ante una reacción nucleofílica es baja.

El HOMO y LUMO de la estructura  $34^+ - p - a_1 - b_{12} - b_{12} - b_{13}$  se presentan en la figura 3.22

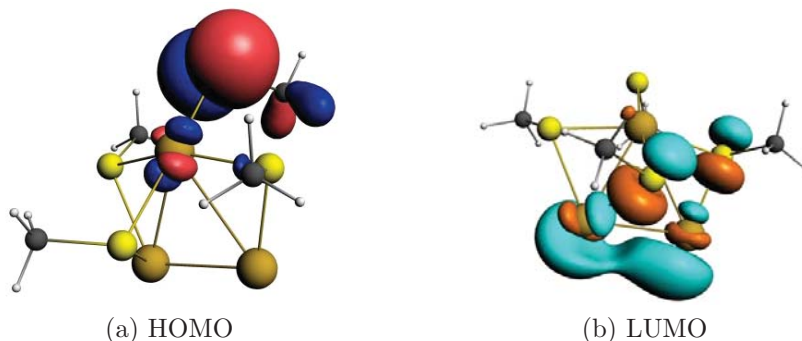


Figura 3.22: HOMO y LUMO para la estructura  $34^+ - p - a_1 - b_{12} - b_{12} - b_{13}$

La situación para esta molécula es completamente contraria: el HOMO se concentra en uno de los átomos de azufre, lo cual hace que los átomos de oro tengan baja reactividad ante un ataque electrofílico. En cambio, el LUMO se concentra en los átomos de oro 2 y 3, en los que la carga de Mülliken es positiva, y ambas condiciones favorecen una alta reactividad en reacciones nucleofílicas.

En resumen, en ambas estructuras el sitio potencialmente más reactivo son los mismos átomos, pero en el ion negativo tenderían a reaccionar perdiendo electrones, y en el ion positivo tenderían a ganarlos.

### 3.4. Estructuras $Au_4$

En las estructuras  $Au_2$  y  $Au_3$ , los átomos de oro se presentan siempre en el mismo arreglo: el único posible para  $Au_2$  y un triángulo casi equilátero para  $Au_3$ . Sin embargo, en las estructuras  $Au_4$  la situación es distinta. Se encontraron cuatro estructuras en las que los oros en el cúmulo pueden acomodarse: un polígono plano, una cadena abierta, un triángulo con un oro adherido a uno de los átomos y una pirámide casi tetraédrica. Adicionalmente, todas las estructuras  $Au_4$  estables, salvo una, se encontraron en estados ionizados. Algunos criterios, como la energía de enlace, sólo tienen sentido si se comparan estructuras con la misma cantidad de átomos y electrones, por lo que no es posible comparar estructuras con distintos estados de ionización. Otros, como la distancia entre los átomos de oro, sólo son útiles para comparar estructuras morfológicamente similares, por lo que se presentarán en tablas separadas.

Se encontró una estructura estable sin carga con tres tiolatos, que se muestra en la figura 3.23:

La energía de enlace para esta estructura es de -94.7597 eV.

Se encontraron dos estructuras estables con tres tiolatos y carga negativa, que se muestran en la figura 3.24:

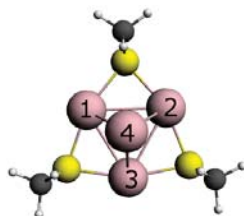


Figura 3.23:  $43\text{-t-b}_{12}\text{-b}_{13}\text{-b}_{23}$

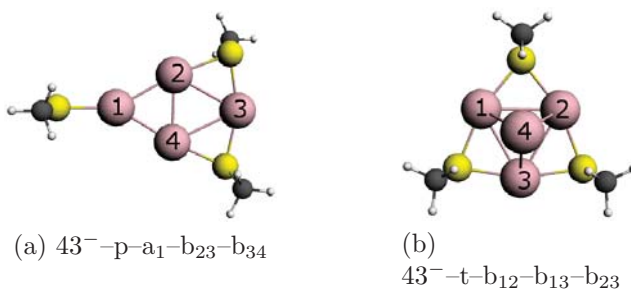


Figura 3.24: Estructuras estables  $\text{Au}_4^-$

Las energías de enlace para estas estructuras se muestran en la tabla 3.8

| Estructura                                       | Energía de enlace (eV) |
|--|------------------------|
| $43\text{-p-a}_1\text{-b}_{23}\text{-b}_{34}$    | -97.7388               |
| $43\text{-t-b}_{12}\text{-b}_{13}\text{-b}_{23}$ | -97.2531               |

Tabla 3.8: Energías de enlace para estructuras  $\text{Au}_4^-$

Con carga positiva se encontraron cinco estructuras, que se muestran en la figura 3.25

Las energías de enlace para estas estructuras se muestran en la tabla 3.9

| Estructura                                       | Energía de enlace (eV) |
|--|------------------------|
| $43\text{-y-b}_{12}\text{-b}_{13}\text{-b}_{23}$ | -88.3284               |
| $43\text{-t-b}_{12}\text{-b}_{13}\text{-b}_{23}$ | -88.1038               |
| $43\text{-p-a}_1\text{-b}_{23}\text{-b}_{34}$    | -87.7849               |
| $43\text{-l-a}_1\text{-b}_{12}\text{-b}_{23}$    | -87.3066               |
| $43\text{-y-a}_4\text{-b}_{13}\text{-b}_{234}$   | -87.1794               |

Tabla 3.9: Energías de enlace para estructuras  $\text{Au}_4^+$

La estructura piramidal con tres tiolatos en la base,  $43\text{-t-b}_{12}\text{-b}_{13}\text{-b}_{23}$  es de especial interés porque se encontró que es estable en estados neutro, catión y anión.

Con cuatro tiolatos, se encontró una estructura estable con carga positiva, que se muestra en la figura 3.26:

La energía de enlace para esta estructura es de -113.0029 eV.



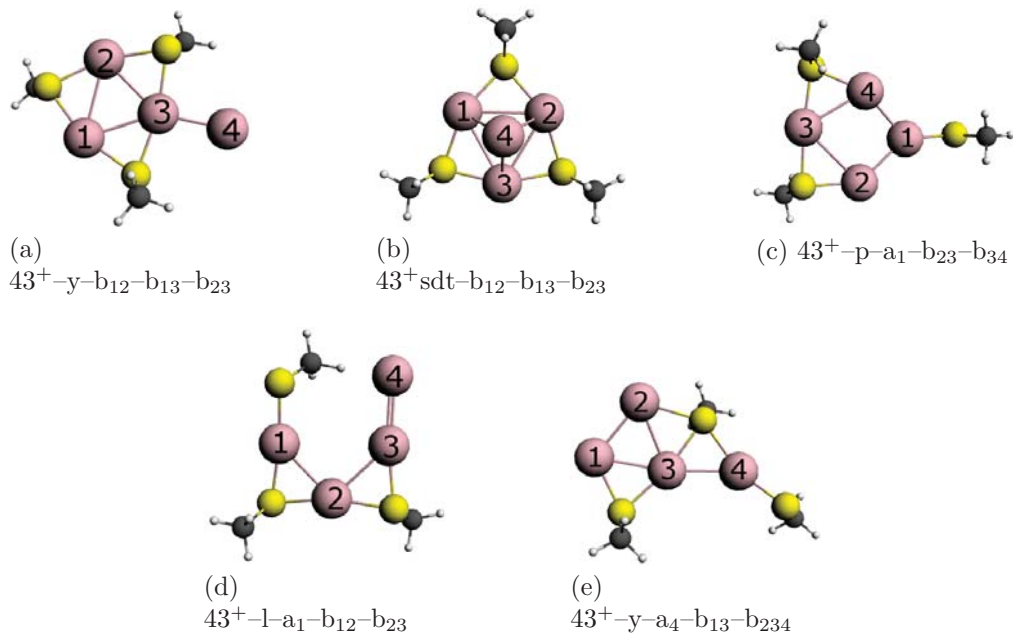


Figura 3.25: Estructuras  $Au_4^+$



Figura 3.26: Estructura  $44^+-t-b_{12}-b_{13}-b_{14}-h_{234}$

### 3.4.1. Gap HOMO-LUMO

En la figura 3.27 se presenta el gap HOMO-LUMO para todas las estructuras  $Au_4$  analizadas:

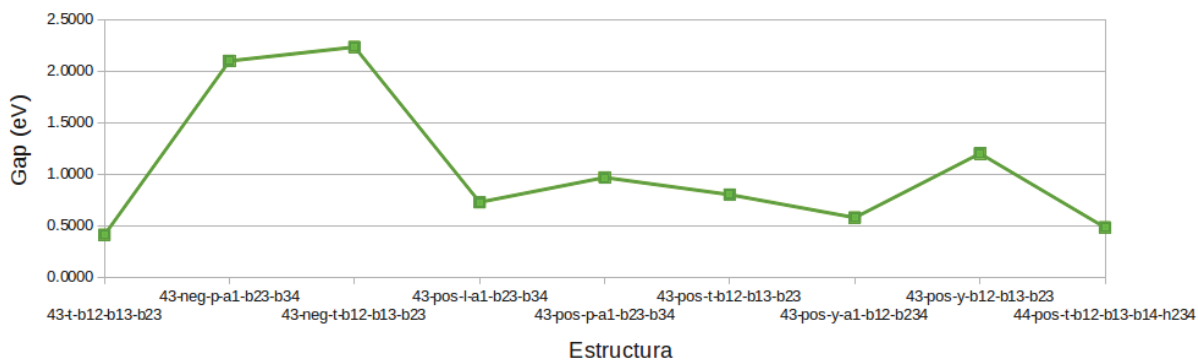


Figura 3.27: Gap HOMO-LUMO en estructuras  $Au_4$

El valor mínimo del gap HOMO-LUMO se encontró en la única estructura neutra, con un gap de 0.41 eV. El valor máximo es de 2.24, encontrado en una de las estructuras negativas. Las dos

estructuras con carga negativa tienen un valor de gap HOMO-LUMO superior a 2, y una con carga positiva tiene un valor superior a 1. En todas las demás estructuras, el valor es menor a 1.

Las estructuras  $\text{Au}_4(\text{SCH}_3)_3$  ionizadas, cuya suma de Oros + Tiolatos + Carga adicional es par, tienen un mayor gap que la estructura neutra o que el tetrámero con cuatro tiolatos y con carga positiva, en los que esta suma es impar. Sin embargo, existen dentro de las propias estructuras ionizadas con tres tiolatos mayores diferencias de las que tienen con el resto de las estructuras, por lo que no puede usarse como un indicio claro de diferencias de reactividad.

### 3.4.2. Indicadores de reactividad

#### VDE, VIP y Funciones Índice de Fukui

La afinidad electrónica vertical y el potencial de ionización vertical de las estructuras  $\text{Au}_4$  se presentan en la figura 3.28:

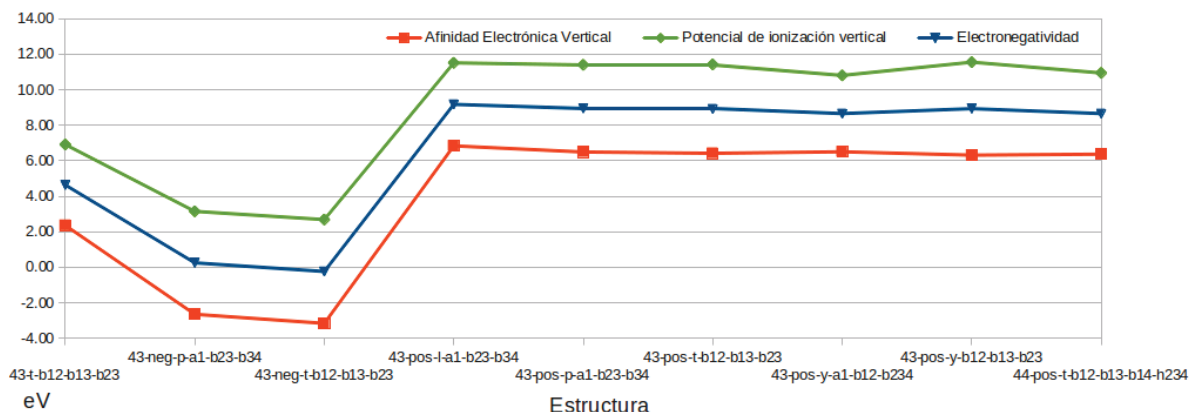


Figura 3.28: VDE y VIP para estructuras  $\text{Au}_4$

La VDE es negativa en las dos estructuras con carga negativa, y el valor del VIP disminuye en la misma proporción. Como se discutió en el caso de las estructuras  $\text{Au}_3$  con cuatro tiolatos ionizadas, un valor negativo para la VDE en una molécula indica que ésta no puede volver ionizarse sin desequilibrarla completamente, por lo que el valor de VDE obtenido para esta molécula carece de significado.

El valor negativo para la VDE en las moléculas con carga negativa indica que si se agrega un electrón extra a la molécula, se obtiene una estructura que está demasiado lejos del equilibrio como para poder aplicar DFT al calcular su distribución de cargas, por lo que tampoco es posible calcular la Función Índice de Fukui  $f^+$  para estas moléculas, por lo que el análisis de índices de Fukui se realizará sólo con  $f^-$ . El hecho de que agregar un electrón lleve fuera del equilibrio las estructuras que tienen carga negativa sugiere la posibilidad de que el quitar un electrón desestabilice las que tienen carga positiva en una forma análoga, por lo que se eligió no usar los valores de  $f^-$  para estas. Por tanto, se compararán únicamente los valores de  $f^-$  en las estructuras con carga negativa, y  $f^+$  en las que tienen cargas positivas.

La única estructura en que es posible calcular los valores para ambas funciones es la tridimensional neutra, por lo que se compararán, adicionalmente, los valores de  $f^-$  y  $f^+$  calculados en ésta

con los valores obtenidos en las estructuras cargadas con la misma forma.

En la figura 3.29 se presentan los valores de  $f^-$  para las estructuras  $Au_4$  en que es posible calcularlo:

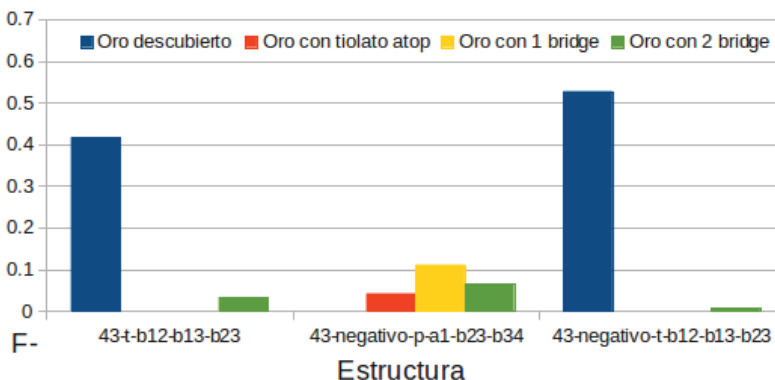


Figura 3.29:  $f^-$  en estructuras  $Au_4^-$

El máximo de  $f^-$  se encuentra en el átomo descubierto de la estructura tridimensional con carga negativa. También se tiene un valor considerable en el átomo descubierto en la estructura neutra, siendo del 79% del máximo. En todos los demás átomos, el valor es menor a una cuarta parte del máximo. El mínimo se encuentra en los átomos con enlaces *bridge* en la base de la estructura tridimensional negativa, en las que  $f^-$  es el 1.2% del máximo.

En la figura 3.30 se presentan los valores de  $f^+$  para las estructuras  $Au_4$  en que es posible calcularlo:

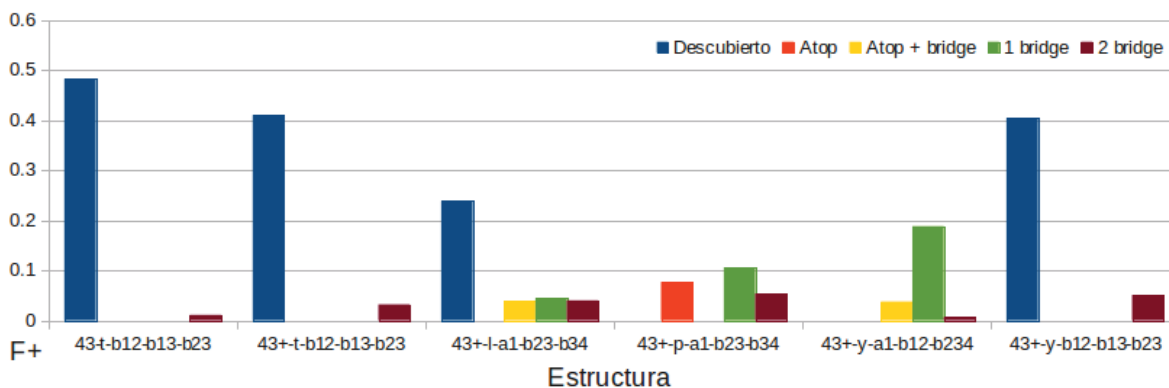


Figura 3.30:  $f^+$  en estructuras  $Au_4^+$

El máximo se encuentra en el átomo descubierto de la estructura tridimensional neutra. En los átomos descubiertos en las estructuras con carga positiva  $43^+-y-b_{12}-b_{13}-b_{23}$  y  $43^+-t-b_{12}-b_{13}-b_{23}$  tiene valores cercanos al 80% del máximo. En el último de los átomos descubiertos, en la cadena abierta, el valor es de 49% del máximo. Sólo en otros dos átomos, los dos unidos a un solo tiolato tipo *bridge*, el valor de  $f^+$  es mayor al 20% del máximo. En los átomos unidos a un tiolato *atop* y uno *bridge* el valor es menor al 9% del máximo, en los unidos a dos tiolatos tipo *bridge* es menor al 12% del máximo, y en el único átomo unido a un solo tiolato tipo *atop* que se encontró es de

15.8% del máximo. El mínimo se encontró en el átomo central de  $43^+ - y - a_4 - b_{13} - b_{234}$ , en el que el valor de  $f^+$  es 1.2% del máximo.

Comparando con las estructuras  $Au_2$  y  $Au_3$ , el máximo de  $f^+$  en las estructuras  $Au_4$  es 1.36 veces mayor que el máximo en  $Au_3$  y 1.21 veces mayor que el máximo en  $Au_2$ . El mínimo en  $Au_4$  es 14% del mínimo en  $Au_2$ , pero 3.75 veces mayor que el mínimo en  $Au_3$ .

En la figura 3.31 se comparan las funciones índice de Fukui para las estructuras  $Au_4$  tridimensionales:

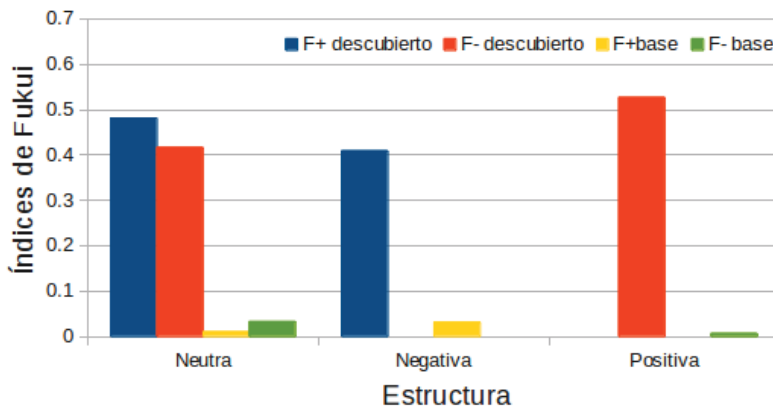


Figura 3.31: Funciones Índice de Fukui en estructuras  $Au_4-t$

La susceptibilidad ante un ataque electrofílico es 1.26 veces mayor en el átomo descubierto en la estructura con carga positiva que en la neutra, pero en los átomos con tiolatos es 4.86 veces menor. La susceptibilidad ante un ataque nucleofílico en el átomo descubierto es mayor, sin embargo, en la estructura neutra que en la cargada positivamente, por un factor de 1.17. En los átomos con tiolatos, sin embargo, es 3 veces mayor en la estructura positiva que en la neutra.

| Cúmulo | $f^+$  |        | $f^-$  |        |
|--------|--------|--------|--------|--------|
|        | Máximo | Mínimo | Máximo | Mínimo |
| $Au_2$ | 0.3981 | 0.0429 | 0.4932 | 0.0469 |
| $Au_3$ | 0.3535 | 0.0016 | 0.3782 | 0.0399 |
| $Au_4$ | 0.4821 | 0.006  | 0.5275 | 0.0068 |

Tabla 3.10: Comparación de los valores extremo de los índices de Fukui entre diferentes tamaños de cúmulo

Los valores máximos y mínimos para los índices de Fukui se comparan en la tabla 3.10. El valor máximo encontrado en el tetrámero es 1.39 veces mayor que el máximo en las estructuras  $Au_3$  y 1.52 veces mayor que el máximo en las estructuras  $Au_2$ . El valor del mínimo es 16% del mínimo en las estructuras  $Au_3$ , y 14% del mínimo en las estructuras  $Au_2$ .

## Orbitales moleculares

A diferencia de los índices de Fukui, las superficies de nivel de los orbitales moleculares se calculan usando únicamente la molécula en su estado de equilibrio, por lo que pueden ser calculados para todas las estructuras sin problemas. Esto permite utilizarlos para comparar estructuras con geometrías similares pero cargas diferentes, que no pueden compararse usando los índices de Fukui.

Se encontraron tres estructuras con geometría  $43-t-b_{12}-b_{13}-b_{23}$ , una con carga positiva, otra neutra y la tercera con carga negativa. Los HOMO y LUMO para estas estructuras se presentan en la figura 3.32:

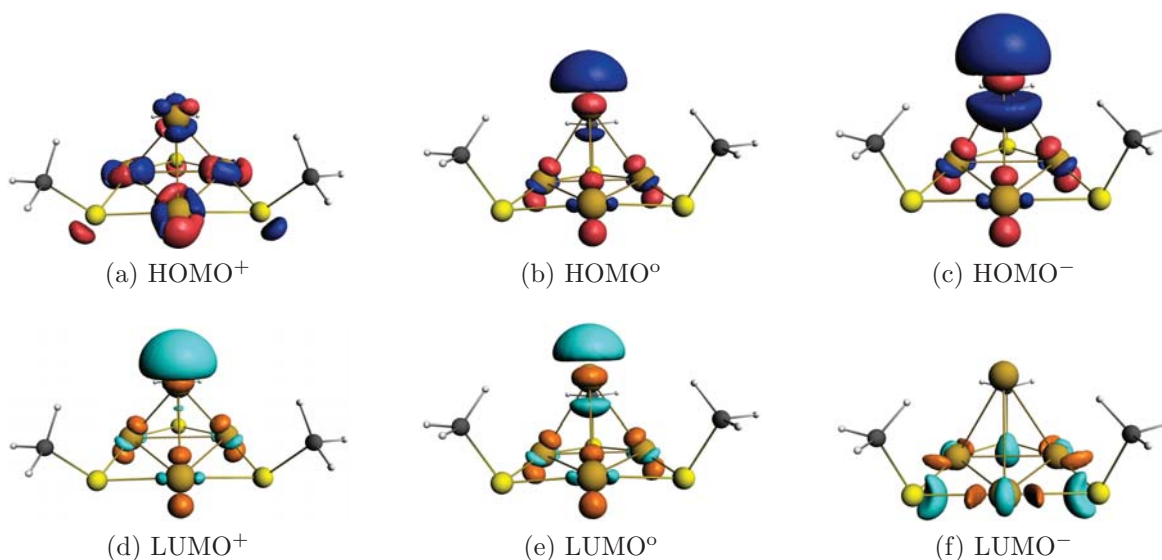


Figura 3.32: HOMO y LUMO para las estructuras  $43-p-a_1-b_{23}-b_{34}$

El HOMO y el LUMO siguen tendencias contrarias. EL HOMO en la estructura positiva se encuentra concentrado en la base de la pirámide, pero al agregar electrones, éstos se concentran en el átomo descubierto. Mientras tanto, el LUMO en la estructura positiva se encuentra concentrado en el átomo descubierto, pero al agregar electrones se reduce, y en la estructura negativa se encuentra casi por completo en la base. Comparando con las funciones índice de Fukui, este resultado es consistente con los altos valores de  $f^-$  en la estructura negativa, y  $f^+$  en la positiva, en el átomo descubierto. El hecho de que tanto el HOMO como el LUMO en la estructura positiva se concentren alrededor de este átomo es consistente con los altos valores de ambas funciones para la estructura neutra.

Si bien no se pudo calcular  $f^-$  para la estructura positiva, ni  $f^+$  para la negativa, del hecho de que el HOMO en la positiva y el LUMO en la negativa se encuentren concentrados en la base indica que en los átomos de oro en la base es más probable quitar un electrón en la estructura positiva, o agregarlo en la negativa, que en el oro descubierto.

Se encontraron dos estructuras con forma de Y, ambas con carga positiva. Los HOMO y LUMO de ambas se presentan en la figura 3.33, con los HOMO en la parte superior y los LUMO en la inferior.

La disposición del LUMO en ambas figuras es consistente con los índices de Fukui, presentando

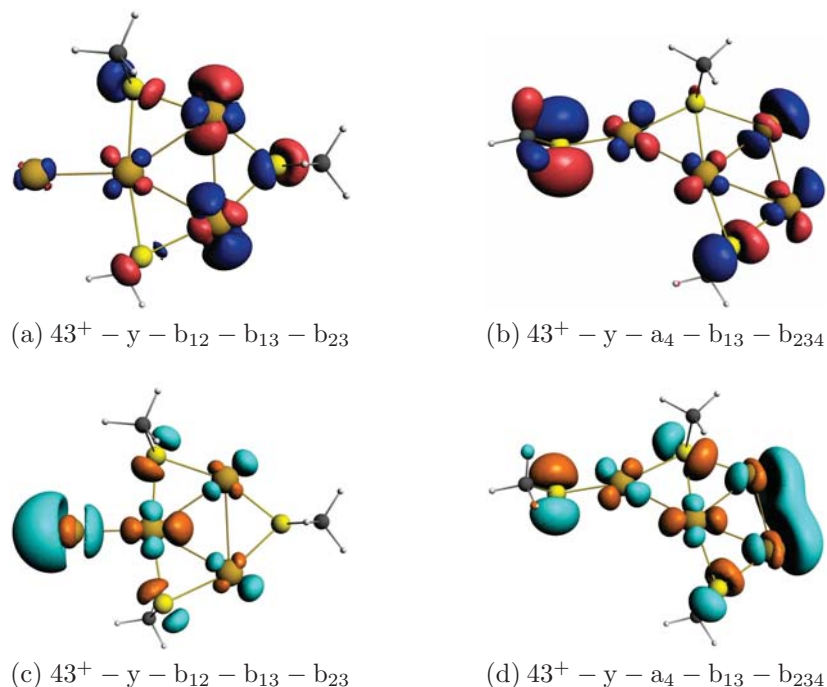


Figura 3.33: HOMO y LUMO para las estructuras  $43^+ - y$

una mayor concentración en los átomos que presentan mayores valores de  $f^+$  (el átomo descubierto en la primera estructura, y los que sólo están unidos a un tiolato *bridge* en la segunda.) El HOMO en  $43^+ - y - b_{12} - b_{13} - b_{23}$  presenta una concentración ligeramente mayor en los átomos de oro opuestos al oro descubierto, por lo que, si es posible quitar un electrón de esta estructura, debe ser más probable quitarlo en esa ubicación. En  $43^+ - y - a_4 - b_{13} - b_{234}$  el HOMO se encuentra concentrado alrededor de uno de los átomos de azufre y, de los cuatrooros, presenta mayor concentración en el oro que no se encuentra sobre la misma línea que todos los demás.

El HOMO y LUMO de la estructura lineal con tres tiolatos se presentan en la figura 3.34.

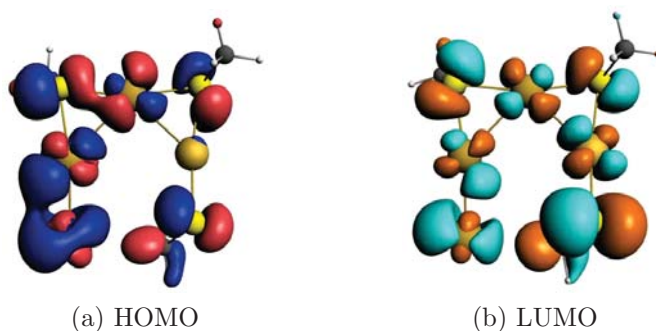


Figura 3.34: HOMO y LUMO de la estructura  $43^+ - l - a_1 - b_{12} - b_{23}$

Nuevamente, el orbital a considerar es el LUMO que, de los cuatro átomos de oro, presenta una mayor concentración en el oro descubierto, lo que es consistente tanto con el hecho de que es el único oro que no se encuentra protegido por un tiolato, como con el hecho de que es el que tiene un mayor valor de  $f^-$ .

Se encontraron dos estructuras, una con carga negativa y una con carga positiva, compuestas por una cadena cerrada con dos tiolatos *bridge* y un tiolato *atop* en la misma disposición. Sus HOMO y LUMO se comparan en la figura 3.35.

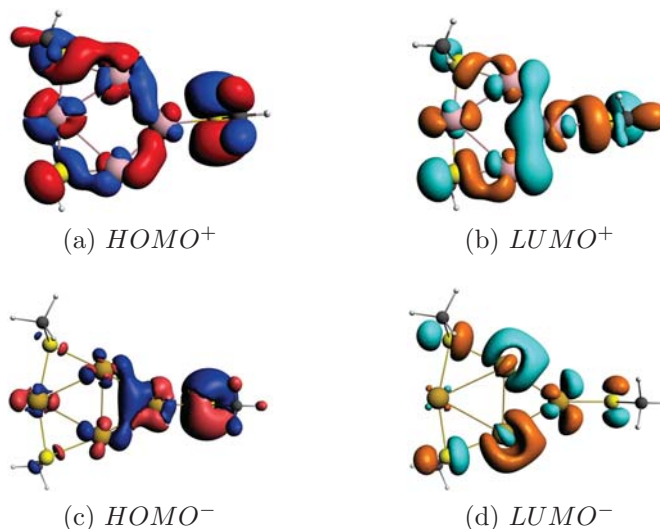


Figura 3.35: HOMO y LUMO para estructuras 43 – p – a<sub>1</sub> – b<sub>23</sub> – b<sub>34</sub>

En la estructura con carga positiva el punto a interpretar es el LUMO, ya que es más probable que capture electrones a que los ceda, y en la estructura con carga negativa lo que es necesario interpretar es el HOMO. El LUMO en la estructura positiva se encuentra distribuido de forma bastante uniforme en el cúmulo, pero presenta una concentración ligeramente mayor en los espacios entre el oro unido al tiolato *atop* y los dosoros contiguos, por lo que es probable que estos puntos sean más susceptibles a un ataque nucleofílico. El HOMO en la estructura negativa presenta su mayor concentración en los mismos puntos, sugiriendo que la susceptibilidad a reacciones en este punto es característica de esta clase de estructuras. Sin embargo, los índices de Fukui para ambas estructuras son bajos en todos los átomos, lo cual, unido al hecho de que, intuitivamente, los átomos de oro que rodean estos puntos tienen sus valencias ocupadas al menos parcialmente, indica que estas estructuras no son, en conjunto, muy activas.

### 3.5. Estructuras homoléticas

Se define como *estructuras homoléticas* aquellas en las que los átomos de oro forman una cadena cerrada, salvo en el caso del dímoro, con un tiolato en posición *bridge* entre cada par de átomos de oro, y sin variaciones considerables en las distancias y ángulos entre los átomos. Se encontraron tres estructuras homoléticas estables, pero dos de ellas pueden ser vistas como variaciones *cis* y *trans* de la estructura 22 – b<sub>12</sub> – b<sub>12</sub>. La tercera es 33 – p – b<sub>12</sub> – b<sub>13</sub> – b<sub>23</sub>, y con fines de comparación, a pesar de haberse encontrado que no es estable, se incluye además la estructura neutra 44 – p – b<sub>12</sub> – b<sub>14</sub> – b<sub>23</sub> – b<sub>34</sub>. Estas cuatro estructuras se muestran en la figura 3.36:

En todas las estructuras se encontró al menos un trabajo previo en el que fueran analizadas.

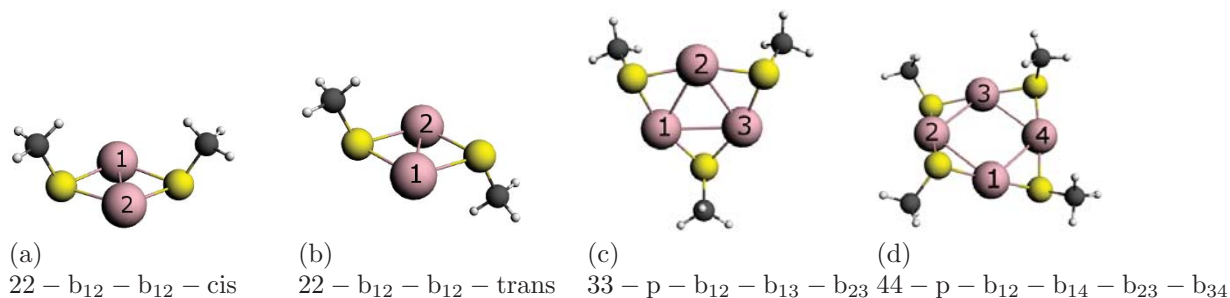


Figura 3.36: Estructuras homolépticas Au<sub>2</sub>, Au<sub>3</sub> y Au<sub>4</sub>

Las propiedades geométricas reportadas en la literatura se comparan con las encontradas en este trabajo en la tabla 3.11.

La diferencia entre los valores encontrados en este trabajo y los encontrados en la literatura es en todos los casos menor al 6 %, encontrándose las mayores discrepancias con respecto al trabajo de Howell. Las diferencias con respecto a los resultados obtenidos por Kacprzac y Grönbeck son menores al 2 %. Un punto oscuro en esta concordancia, que resulta conveniente analizar en futuros trabajos, es la razón de encontrar que el tetrámero cíclico es inestable, dado que es reportado en estos trabajos como estable con la misma geometría y estructuras similares, protegidas con tiopronina ( $C_5H_9NO_3S$ ) en lugar de metanotiolatos han sido sintetizadas experimentalmente [24] [25].

### 3.5.1. Indicadores de reactividad

La VDE, el VIP y la electronegatividad de las estructuras homolépticas se presentan gráficamente en la figura 3.37:

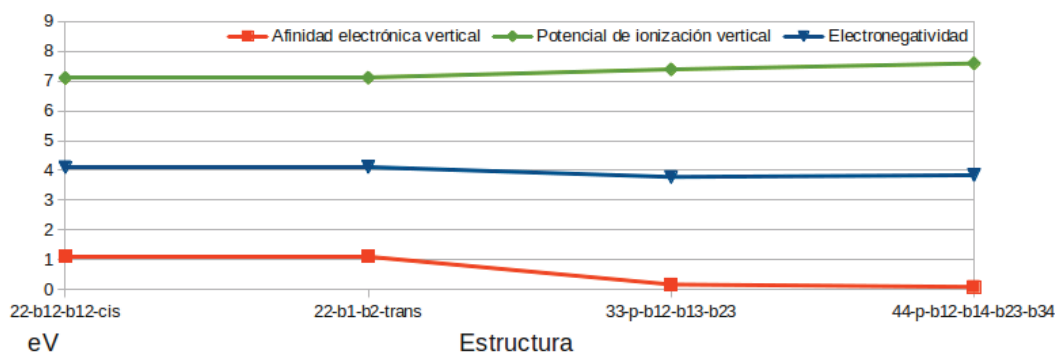


Figura 3.37: VDE, VIP y electronegatividad de las estructuras homolépticas.

A medida que aumenta el número de átomos de oro y tiolatos, la afinidad electrónica vertical disminuye y el potencial de ionización vertical aumenta. Esto significa que la molécula cada vez tiene menos tanto a perder electrones como a ganarlos, manteniendo la electronegatividad constante.

Como todos los átomos en las moléculas homolépticas se unen a dos tiolatos por enlaces tipo



| Molécula  | Propiedad    | Este trabajo | Kacprzac | Grönbeck | Howell  |
|---|--------------|--------------|----------|----------|---------|
| 22-b <sub>12</sub> -b <sub>12</sub> -cis                                | Dist. Au-Au  | 2.71         | 2.73     | 2.76     |         |
|   | Dist. Au-S   | 2.48         | 2.48     | 2.50     |         |
|   | Dist. S-C    | 1.83         | 1.84     | 1.83     |         |
|   | Ang. Au-S-Au | 66.4         | 67       | 67.1     |         |
|   | Ang S-Au-S   | 113.4        | 113      | 112.6    |         |
| 22-b <sub>12</sub> -b <sub>12</sub> -trans                              | Dist. Au-Au  | 2.71         |          |          | 2.8     |
|   | Ang. Au-S-Au | 66.9         |          |          | 65      |
|   | Ang. S-Au-S  | 113.1        |          |          | 115     |
| 33-p-b <sub>12</sub> -b <sub>13</sub> -b <sub>23</sub>                  | Dist. Au-Au  | 2.99         | 3.00     | 3.02     | 3.1     |
|   | Dist. Au-S   | 2.36         | 2.37     | 2.38     |         |
|   | Dist. S-C    | 1.84         | 1.84     | 1.84     |         |
|   | Ang. Au-S-Au | 78.6         | 79       | 78.7     | 76-78   |
|   | Ang. S-Au-S  | 161.0        | 161      | 161.0    | 162-164 |
| 44-p-b <sub>12</sub> -b <sub>14</sub> -b <sub>23</sub> -b <sub>34</sub> | Dist. Au-Au  | 3.29         | 3.32     | 3.32     | 3.1     |
|   | Dist. Au-S   | 2.33         | 2.34     | 2.34     |         |
|   | Dist. S-C    | 1.84         | 1.84     | 1.84     |         |
|   | Ang. Au-S-Au | 90.3         | 90       | 90.2     |         |
|   | Ang. S-Au-S  | 176.7        | 177      | 177.5    |         |

Tabla 3.11: Propiedades geométricas de las estructuras homolépticas. Todas las distancias están dadas en Å y los ángulos en grados.

*bridge*, y dichos enlaces son iguales salvo por la orientación del carbono en el caso del trímero, se consideraron los átomos de oro como indistinguibles y se reporta el promedio de los índices de Fukui obtenidos. Se comparan también los dímeros con enlaces *atop*, por tener las mismas proporciones Oro/Tiolatos que las estructuras homolépticas, y 23 - a<sub>1</sub> - a<sub>2</sub> - b<sub>12</sub> por ser la estructura del dímero con menor reactividad. Los resultados se muestran en la figura 3.38:

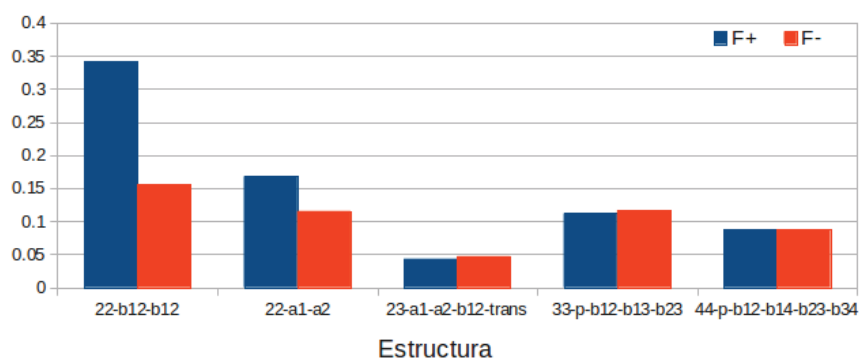


Figura 3.38: Promedio de las funciones índice de Fukui en los átomos de oro de las estructuras homolépticas.

En el dímero con enlaces *bridge* el valor de  $f^+$  es más del doble del de  $f^-$ , indicando una mayor predisposición a ganar electrones. En cambio, en el trímero y el tetrámero los valores de ambas funciones son casi iguales y más bajos que en el dímero, indicando una menor reactividad ante cualquier reacción química. El comportamiento de los dímeros con enlaces *atop* es más semejante

al de las estructuras cíclicas  $Au_3$  y  $Au_4$  que el del dímero con enlaces *bridge*; los valores de ambas funciones son más cercanos entre sí, y también más cercanos a los valores encontrados en el trímero y el tetramero. Los índices de Fukui en  $23 - a_1 - a_2 - b_{12}$  tienen un comportamiento aún más cercano al de las estructuras cíclicas  $Au_3$  y  $Au_4$ , con valores de  $f^+$  y  $f^-$  casi iguales, y más bajos que los de cualquiera de las estructuras  $Au_2$  con dos tiolatos.

# Conclusiones

En este trabajo se utilizó una implementación computacional de la Teoría de la Funcional de la Densidad en la aproximación ZORA para calcular las estructuras estables neutras para los cúmulos  $\text{Au}_2(\text{SCH}_3)_{(0,1,2,3)}$ ,  $\text{Au}_3(\text{SCH}_3)_{(0,1,2,3)}$ , neutras, aniones y cationes en los cúmulos  $\text{Au}_4(\text{SCH}_3)_3$ . Se encontró que las únicas estructuras estables para  $\text{Au}_3(\text{SCH}_3)_4$  y  $\text{Au}_4(\text{SCH}_3)_4$  se encuentran en estados ionizados. La geometría de las estructuras homolépticas  $\text{Au}_2$ ,  $\text{Au}_3$  y  $\text{Au}_4$ , y de las estructuras  $\text{Au}_2$  con un tiolato calculadas en este trabajo es consistente con los resultados encontrados en trabajos previos. La principal diferencia con los resultados previos radica en que no se encontró que la estructura cíclica  $\text{Au}_4$  sea estable, a pesar de que todos sus parámetros geométricos coinciden con los reportados en la literatura. Es necesario un análisis profundo de esta estructura para explicar esta diferencia.

Se encontró que la variación del gap HOMO-LUMO con respecto a la paridad de electrones de valencia en las moléculas, que ha sido reportada para los cúmulos de oro descubiertos, se mantiene para el dímero y el trímero con tiolatos, en los que el gap es mayor cuando la suma de Oros + Tiolatos es par, y menor cuando es impar, y en menor medida, también se mantiene en el tetrámero.

Antes de realizar los cálculos, se esperaba encontrar un mínimo para los índices de Fukui en los dímeros en las estructuras 22, suponiendo que sería suficiente un tiolato por cada átomo de oro para satisfacer completamente a la molécula. De acuerdo con los cálculos, sin embargo, el mínimo de los índices de Fukui se encontró en la estructura 23.

Todos los indicadores de reactividad (VDE, VPI, funciones índice de Fukui, análisis de orbitales atómicos y de cargas de Mülliken) señalan a los dímeros con un tiolato como los más reactivos, en particular 21 –  $a_1$ . Los índices de Fukui indican que las estructuras 22 tienen baja reactividad, en particular las estructuras *atop*. En la estructura 23 la afinidad electrónica es alta si se compara con el resto de las estructuras, pero los índices de Fukui señalan baja reactividad en los átomos de oro.

En el trímero, en cambio, se encontró que en las estructuras sin carga la menor reactividad se encuentra en la estructura 33, bastando un tiolato por cada átomo de oro para satisfacer a la molécula. Se encontró que los trímeros con un tiolato tienen sitios con mayor reactividad que el cúmulo descubierto, y nuevamente, la presencia de múltiples enlaces tipo *atop* disminuye la reactividad del cúmulo. La mayor reactividad global se encontró en la estructura con dos tiolatos, mientras que los sitios con mayor reactividad a nivel local se encontraron en los trímeros con un tiolato.

Las estructuras con menor reactividad promedio son el dímero con tres tiolatos y el trímero con tres tiolatos. Como ventaja adicional, no existe para ninguna de las dos otra estructura estable

con la misma cantidad de oros y tiolatos, por lo que al sintetizarlas no tendrían competencia de otras estructuras que pudieran ser más reactivas. Ambas son las estructuras de máxima saturación para el dímero y el trímero de oro en estado neutro, lo cual indica que, para pasivar lo más posible una partícula, una estrategia eficiente es saturarla con tiolatos. Esta información es útil para los estudios de terapias médicas con nanopartículas de oro, en los que son necesarias partículas con baja reactividad para evitar daños a células sanas. En el tetrámero, las estructuras con menor reactividad son las estructuras planas con un tiolato en posición *atop* opuesto a dos tiolatos en posición *bridge*, tanto en ion positivo como en negativo, y la estructura lineal en ion positivo.

Las estructuras con sitios más reactivas, además de los cúmulos descubiertos, son los oros descubiertos en dímeros y trímeros unidos únicamente a un tiolato, y los ápices de las estructuras tetraédricas  $\text{Au}_4$ . En general, cualquier átomo de oro descubierto presenta alta actividad, independientemente de la estructura en que se encuentre, indicando que cualquier combinación en la que el número de átomos de oro supere al de tiolatos es candidata a presentar sitios altamente reactivos.

Una estructura de particular interés es  $43 - t - b_{12} - b_{13} - b_{23}$ , que fue la única estructura en la que el estado neutro y los iones, tanto positivo como negativo, son todos estables. La capacidad de mantener su forma invariable al ganar o perder carga sugiere que puede tener aplicaciones en catálisis de reacciones químicas. El átomo descubierto en esta estructura es altamente electrofílico en el ion positivo, anfifílico en la estructura neutra y nucleofílico en el ion negativo, lo cual sugiere posibles aplicaciones en catálisis selectiva.

Observando una tendencia en las estructuras con igual cantidad de oros que de tiolatos, se encontró que la reactividad tiende a disminuir al aumentar el número de componentes de la molécula, lo que sugiere la posibilidad de encontrar cúmulos que tengan la reactividad requerida para alguna reacción en particular, aislándolos del resto de cúmulos homolépticos por medio de su masa.

Una de las aplicaciones más prometedoras para los nanocúmulos con tiolatos es en la oxidación de monóxido de carbono, en el que es necesario realizar al mismo tiempo la reducción de  $\text{O}_2$  y la oxidación de  $\text{CO}$ . Uno de los posibles catalizadores para esta reacción es una molécula donde se encuentren contiguos sitios nucleofílicos y electrofílicos, situación que se encuentra en la estructura  $31 - b_{12}$ .

# Apéndice A

## Detalles técnicos del programa Amsterdam Density Functional

ADF es desarrollado por la empresa holandesa Scientific Computing & Modeling, escrito en lenguaje Fortran. Utiliza el sistema MPI desarrollado por HP para realizar cálculos en paralelo en múltiples procesadores.

Las instrucciones para los cálculos en ADF se encuentran dentro de un archivo de texto plano con extensión *.run*, que puede ser escrito a mano o generado en una interfaz gráfica que permite acomodar los átomos en un arreglo tridimensional y elegir las opciones del cálculo.

El archivo de entrada se compone de una serie de bloques:

```
#BSUB -oo salida
#BSUB -eo error
#BSUB -q q_12h_16p
#BSUB -n 16

#! /bin/sh
if test -z "$SCM_TESTOUTPUT" ; then SCM_TESTOUTPUT=31a1.out; fi

$ADFBIN/adf <<eor > $SCM_TESTOUTPUT
TITLE Geo31A1

COMMENT
  Calculo de geometria para Au3T1A1
END
```

Este bloque contiene instrucciones generales para el servidor donde se corre el grabajo, indicando los nombres de archivo en los que se guardarán los reporte del trabajo (salida), de errores (error) y el archivo de resultados generado por ADF (31a1.out) . Se indica también el título con que se

verá el programa mientras corre, la cola de trabajo donde corre y la cantidad de procesadores que se utilizan, y (opcionalmente), se agregan comentarios explicativos.

```
ATOMS
  1.Au      -0.405708    0.806217    0.399130
  2.Au       0.945472   -1.099101   -0.928880
  3.Au      -1.351475   -1.696208    0.207626
  4.S        -0.594152    2.901687    1.190723
  5.C        -1.501965    3.846534   -0.089177
  6.H        -1.607557    4.868447    0.296755
  7.H        -2.495785    3.418618   -0.260480
  8.H        -0.940867    3.869940   -1.030018
END

Charge 0.0 0.0
```

Este bloque incluye información sobre la molécula con la que se trabaja.

- **ATOMS** incluye los tipos de átomos que conforman la molécula y su distribución en el espacio.
- **Charge** indica en el primer número la carga de la molécula, y en el segundo su espín total.

```
GEOMETRY
  optim Cartesian
  converge e=0.0001 grad=0.001
Iterations 60
END

SCF
Iterations 600
End

INTEGRATION 5.0
```

Estas tres instrucciones se refieren a aspectos matemáticos del cálculo:

- **GEOMETRY** indica la clase de cálculo que se realiza. Se utilizaron tres tipos de argumentos: Vacío para los cálculos de estructura electrónica, **optim** para las optimizaciones de

geometría, y **frecuencias** para los cálculos e frecuencias. En este bloque también se indican la clase de coordenadas que se utilizan, los límites de precisión requeridos para asumir que el cálculo es autoconsistente, y el número de pasos máximos en los que se puede buscar el estado de equilibrio en la molécula.

- **SCF** indica el número máximo de iteraciones en que puede buscarse que la función de onda sea autoconsistente.
- **INTEGRATION** indica el número de cifras significativas en que se realiza el cálculo.

```
XC
  gga PBE
END

Basis
  Type TZ2P
  Core None
  Au ZORA/TZ2P/Au.4f
END

RELATIVISTIC Spin-Orbit ZORA

Unrestricted

Noncollinear
```

Estas instrucciones se refieren a aspectos físicos del cálculo:

- **XC** se refiere al formulismo utilizado para describir el potencial de intercambio y correlación (En este caso, PBE en la aproximación GGA)
- **Basis** se refiere al tipo de base utilizada para describir los átomos. Aquí se incluye también si se va a utilizar un *core* para uno o varios átomos, y con qué funciones de onda se describe dicho *core*.
- **RELATIVISTIC** indica el nivel en que se incluye la relatividad en los cálculos, permitiendo no incluirla, incluir únicamente aproximaciones escalares, o incluir el acoplamiento espín-órbita.
- **Unrestricted** indica que no se obliga a los orbitales a tener la misma energía para los estados de espín  $\alpha$  y  $\beta$ . El cálculo restringido no es admitido cuando se incluye acoplamiento espín-órbita.
- **Noncollinear** indica si los vectores de espín están polarizados en una sola dirección (*collinear*) o en direcciones libres (*noncollinear*)

```
End Input  
eor
```

Este bloque indica el fin del archivo de trabajo.

ADF genera cuatro archivos con resultados para el usuario.

- Un archivo de texto plano llamado **error** donde se registran los errores en caso de que el programa se detenga.
- Un archivo de texto plano llamado **logfile** en el que se registran los mensajes de salida de cada tarea que completa ADF, como los pasos de la optimización de geometría y los cálculos de energía para las geometrías deformadas en un cálculo de frecuencias.
- Un archivo con extensión **.out** en el que se encuentran de forma numérica las propiedades de la molécula. Aquí se encuentran, por ejemplo, la energía de enlace, las cargas de Mülliken, y para los cálculos de frecuencias, la lista completa de las frecuencias encontradas por el programa.
- Un archivo con extensión **.t21**, para el que ADF incluye un visualizador, en el que se pueden ver de forma gráfica algunas propiedades de la molécula. Si es resultado de una optimización de geometría, muestra en forma secuencial todos los pasos de la optimización, si es resultado de un cálculo de frecuencias, muestra animaciones de los modos normales de vibración. Para el cálculo de estructura electrónica puede desplegar isosuperficies de los orbitales, y cortes planos para diversas propiedades de la molécula. Se utilizó para obtener las imágenes de los orbitales HOMO y LUMO y para comparar la geometría de las moléculas durante la optimización.



## Apéndice B

### El papel del azufre en el enlace Au-R

Las moléculas analizadas en esta tesis son la base de un tipo más general de moléculas, en el que un nanocúmulo de oro se une a uno o más radicales orgánicos a través de un puente de azufre. Se tomaron los radicales tiolato por ser los más pequeños de esta clase, lo cual minimiza el tiempo de cálculo.

Las configuraciones electrónicas del oro, azufre y carbono son, respectivamente,  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$ ,  $[\text{Ne}]3s^23p^4$  y  $[\text{He}]2s^22p^2$ . Esto significa que el oro tiene un electrón en la capa más externa, el azufre tiene 6 y el carbono tiene 4.

El radical orgánico unido al azufre es un radical metil ( $\text{CH}_3$ ), que con la la adición de un átomo de hidrógeno produce metano. Para formar el radical metiltiolato ( $\text{SCH}_3$ ), un átomo de azufre se une al metil en lugar del hidrógeno, y al tener el azufre dos electrones de valencia, queda un electrón que forma el puente con el cúmulo de oro.

Los electrones de valencia en un enlace entre átomos metálicos, como los del oro, se encuentran delocalizados, es decir, pueden moverse libremente entre los átomos que forman el cúmulo, y su distribución depende fuertemente de la geometría de la molécula. Por tanto, es conveniente considerar a todos los electrones de valencia como asociados con el cúmulo, en lugar de con átomos en particular. Cada átomo de oro aporta uno de los electrones de valencia del cúmulo, y cada puente de azufre que se forma aporta el electrón que queda libre en el átomo de azufre.

Sin embargo, dado que el azufre no es un metal, los electrones que aporta no se encuentran delocalizados como los aportados por el oro, y los enlaces Au-S se forman entre un átomo de azufre y uno o más átomos específicos de oro. En la tabla B.1 se muestra la clasificación de los enlaces de acuerdo con su ubicación respecto a los átomos de oro más cercanos.

En el apéndice C se analizan los valores típicos y extremos en los enlaces Au-S y S-C, así como los ángulos Au-Au-S en los enlaces *atop* y los ángulos Au-S-Au en los enlaces *bridge* y *hollow*, y en el apéndice D se incluye un análisis de la polarización en los enlaces Au-Au, Au-S, S-C y C-H, basado en las diferencias de electronegatividad en los átomos que los componen.

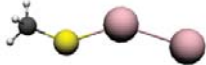
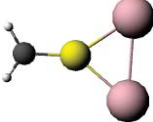

| Imagen  | Descripción  | Nombre |
|---|--|--------|
|    | Tiolato ligado a un átomo de oro                                   | Atop   |
|   | Tiolato formando un puente entre dos átomos de oro                 | Bridge |
|  | Tiolato dentro de un polígono formado por tres o más átomos de oro | Hollow |

Tabla B.1: Tipos de uniones entre tiolatos y átomos de oro

## Apéndice C

### Propiedades geométricas del puente de azufre

El puente formado por el azufre, conectando al oro y al carbono, es una de las características fundamentales de las moléculas en que los cúmulos de oro son pasivados con radicales orgánicos, uniéndose a ellos a través de un puente de azufre. Bajo la suposición de que la estructura del resto del radical orgánico no afecta significativamente las propiedades del puente, los resultados de la tabla C.1 pueden considerarse como una primera aproximación a las distancias y ángulos en los puentes Au-S-C en toda esta clase de moléculas <sup>1</sup>

| Parámetro                                 | Valor promedio | Valor máximo | Valor mínimo |
|---|----------------|--------------|--------------|
| Distancia Au-S <i>atop</i>                | 2.28 Å         | 2.41 Å       | 2.22 Å       |
| Ángulo Au-Au-S <i>atop</i>                | 134.3°         | 175.9°       | 95.9°        |
| Distancia Au-S <i>bridge</i>              | 2.40 Å         | 2.69 Å       | 2.30 Å       |
| Ángulo Au-S-Au <i>bridge</i>              | 77.4°          | 90.5°        | 66.4°        |
| Distancia S-C                             | 1.836 Å        | 1.842 Å      | 1.756 Å      |
| Ángulo Au-S-C <i>atop</i> y <i>bridge</i> | 107.9°         | 117.9°       | 100.4°       |

Tabla C.1: Parámetros geométricos relacionados con los enlaces Au-S y Au-C

En la única unión tipo *hollow* encontrada en estructuras estables, la distancia promedio entre el átomo de azufre y los de oro fue de 2.39 Å, dos de los ángulos Au-S-Au fueron de 77.1° y el tercero de 88.4°. El ángulo Au-S-C promedio en esta unión fue 131.2°.

Todos los valores del ángulo Au-Au-S en uniones tipo *atop*, con excepción de cuatro (presentes en las moléculas  $21-a_1$ ,  $34^-p-a_1-a_1-b_{12}-b_{13}$  y  $34^+p-a_1-b_{12}-b_{12}-b_{13}$ ), se encuentran a menos de 8° del valor 141.2°. Todas las distancias S-C, con excepción de una, en el enlace *atop* de la molécula  $43+-l-a_1-b_{23}-b_{34}$ , se encuentran entre los valores 1.84 Å y 1.82 Å.

---

<sup>1</sup>Los ángulos Au-Au-S en *atop* fueron medidos a partir de los átomos de oro contiguos a aquel en que se une el azufre. Los ángulos Au-S-Au en *bridge* fueron medidos a partir de los dos átomos de oro con los que se une el azufre. Los ángulos Au-S-C en los enlaces tipo *bridge* fueron medidos dos veces para cada átomo de azufre, considerando los dos átomos de oro a los que se une.



Es necesario tomar estos números con precaución, por dos razones: La primera es que la electronegatividad no es una propiedad que pueda ser medida, sino que es deducida a partir de diversas propiedades atómicas, como la energía de ionización, el comportamiento de los elementos al formar compuestos o la forma y energía de los orbitales atómicos, y los valores que se obtienen varían de acuerdo con la forma en que es calculada. La segunda es que el comportamiento químico de un elemento al formar compuestos depende de los restantes elementos que forman el compuesto. Por tanto, los números I y C deben considerarse únicamente como guías para estimar las propiedades de un enlace, no como determinantes absolutos de éstas.

Se utilizaron dos definiciones distintas de electronegatividad para calcular I y C: La de Pauling, que se basa en la energía de disociación de los compuestos formados por los elementos, y la de Allred-Rochow, que se basa en la carga efectiva experimentada por los electrones de valencia:

| Enlace | Pauling |      | Allred-Rochow |      |
|--------|---------|------|---------------|------|
|        | I       | C    | I             | C    |
| Au-Au  | 0       | 2.54 | 0             | 1.42 |
| Au-S   | 0.04    | 2.56 | 1.02          | 1.93 |
| S-C    | 0.03    | 2.57 | 0.06          | 2.47 |
| C-H    | 0.45    | 2.33 | 0.3           | 2.35 |

Tabla D.1: Valores de I y C para los enlaces Au-Au, Au-S, S-C y C-H

Usando las dos definiciones de electronegatividad, el enlace C-H tiene una ionicidad significativa y los cuatro tipos de enlace tienen un carácter claramente localizado. El único enlace cuyos resultados varían de forma notoria entre las dos definiciones es el Au-S, que tiene una ionicidad muy pequeña si se usa la electronegatividad de Pauli, pero no si se emplea la de Allred-Rochow.

La forma más sencilla de establecer cuál de los dos casos se ajusta mejor a los cúmulos de oro con tiolatos es el estudio de las cargas de Mülliken. Para evitar en la medida de lo posible efectos introducidos por la geometría de la molécula, se estudiaron las cargas en las moléculas más sencillas, formadas por dos átomos de oro y uno o dos tiolatos, y se analizaron los enlaces formados únicamente por dos átomos (es decir, los enlaces Au-S se consideraron de tipo *atop*. Las cargas se presentan en la tabla D.2.

| Molécula            | $Au_1$ | $Au_2$  | $S_1$   | $S_2$   | $C_1$  | $C_2$  | Promedio H |
|---------------------|--------|---------|---------|---------|--------|--------|------------|
| 21- $a_1$           | 0.0515 | -0.1438 | -0.0134 |         | 0.4381 |        | -0.1108    |
| 22- $a_1-a_2-cis$   | 0.0330 | 0.0313  | -0.1096 | -0.1112 | 0.4379 | 0.4384 | -0.1200    |
| 22- $a_1-a_2-trans$ | 0.0309 | 0.0331  | -0.1135 | -0.1120 | 0.4391 | 0.4385 | -0.1193    |

Tabla D.2: Poblaciones de Mülliken en las moléculas  $Au_2$

Existen dos razones para considerar que la electronegatividad de Allred-Rochow se ajusta más claramente a las estructuras analizadas que la de Pauling. La primera es que en el enlace Au-S la carga centrada en el átomo de azufre es negativa, mientras que la del átomo de oro al que se une es positiva, lo cual apunta a un enlace con un comportamiento iónico. En segundo lugar, el valor de C calculado para el enlace Au-Au usando la electronegatividad de Allred-Rochow es más consistente con el carácter metálico del oro.

## Apéndice E

### Estructuras obtenidas a partir de la optimización de geometría

Se listan a continuación todas las estructuras obtenidas a partir del proceso de optimización de geometría. Son ordenadas descendientemente de acuerdo con la magnitud de la energía de enlace  $E$ , mostrando la diferencia de energía  $\Delta E$  con la energía de la estructura con energía de enlace mínima. El número  $\Xi$  en la última columna indica la cantidad de estructuras iniciales que, sujetas a la optimización de geometría, convergieron a la estructura mostrada. Las estructuras que durante el cálculo de frecuencias no mostraron frecuencias imaginarias aparecen resaltadas en negritas.



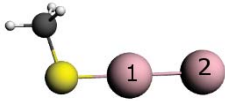
| Imagen  | Nomenclatura | $E$ (eV)        | Frecuencias imaginarias |
|---|--------------|-----------------|-------------------------|
|  | <b>20</b>    | <b>-8.7164</b>  | <b>0</b>                |
|  | <b>30-p</b>  | <b>-13.0378</b> | <b>0</b>                |

Tabla E.1: Cúmulos sin tiolatos

Tabla E.2: Estructuras  $\text{Au}_2(\text{SCH}_3)_1$

| Imagen  | Nomenclatura            | $E$ (eV)        | $\Delta E$ (eV) | Frecuencias imaginarias | $\Xi$    |
|---|-------------------------|-----------------|-----------------|-------------------------|----------|
|  | <b>21-a<sub>1</sub></b> | <b>-33.3356</b> | <b>0.0000</b>   | <b>0</b>                | <b>1</b> |

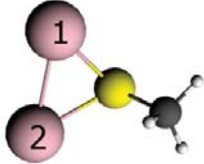
| Imagen  | Nomenclatura       | Energía de enlace(eV) | Diferencia en la energía de enlace (eV) | Frecuencias imaginarias | $\Xi$ |
|---|--------------------|-----------------------|---|-------------------------|-------|
|  | 21-b <sub>12</sub> | -32.7058              | 0.6298                                  | 0                       | 1     |

Tabla E.3: Estructuras Au<sub>2</sub>(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

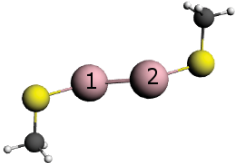
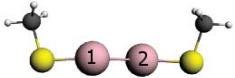

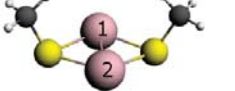
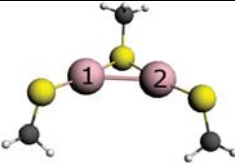
| Imagen  | Nomenclatura                               | E (eV)   | $\Delta E$ (eV) | Frecuencias imaginarias | $\Xi$ |
|---|--|----------|-----------------|-------------------------|-------|
|   | 22-a <sub>1</sub> -a <sub>2</sub> -trans   | -58.1122 | 0.0000          | 0                       | 1     |
|  | 22-a <sub>1</sub> -a <sub>2</sub> -cis     | -58.1097 | 0.0025          | 0                       | 1     |
|  | 22-b <sub>12</sub> -b <sub>12</sub> -trans | -57.8955 | 0.2167          | 0                       | 1     |
|  | 22-b <sub>12</sub> -b <sub>12</sub> -cis   | -57.8748 | 0.2374          | 0                       | 1     |

Tabla E.4: Estructuras Au<sub>2</sub>(SCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

| Imagen  | Nomenclatura  | E (eV)  | $\Delta E$ (eV) | Frecuencias imaginarias | $\Xi$ |
|---|---|---------|-----------------|-------------------------|-------|
|  | 23-a <sub>1</sub> -a <sub>2</sub> -b <sub>12</sub> -cis | -83.803 | 0.0000          | 1                       | 2     |

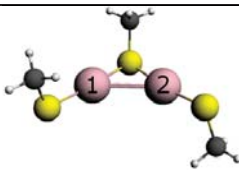
| Imagen  | Nomenclatura   | E (eV)          | $\Delta E$ (eV) | Frecuencias imaginarias | $\Xi$    |
|---|--|-----------------|-----------------|-------------------------|----------|
|  | <b>23-a<sub>1</sub>-a<sub>2</sub>-b<sub>12</sub>-trans</b> | <b>-83.8024</b> | <b>0.0006</b>   | <b>0</b>                | <b>4</b> |

Tabla E.5: Estructuras Au<sub>3</sub>(SCH<sub>3</sub>)<sub>1</sub>

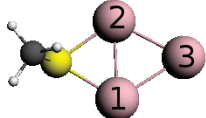
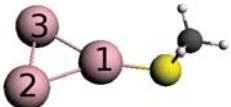
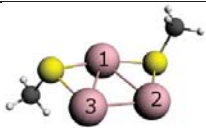
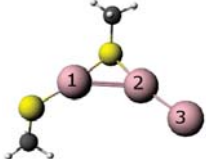
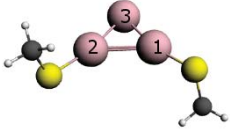
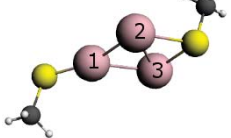
| Imagen  | Nomenclatura             | E (eV)          | $\Delta E$ (eV) | Frecuencias imaginarias | $\Xi$    |
|---|--------------------------|-----------------|-----------------|-------------------------|----------|
|  | <b>31-b<sub>12</sub></b> | <b>-38.5816</b> | <b>0.6298</b>   | <b>0</b>                | <b>1</b> |
|  | <b>31-a<sub>1</sub></b>  | <b>-38.8804</b> | <b>0.0000</b>   | <b>0</b>                | <b>1</b> |

Tabla E.6: Estructuras Au<sub>3</sub>(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

| Imagen  | Nomenclatura                              | E (eV)          | $\Delta E$ (eV) | Frecuencias imaginarias | $\Xi$    |
|---|---|-----------------|-----------------|-------------------------|----------|
|  | <b>32-p-b<sub>12</sub>-b<sub>13</sub></b> | <b>-63.9437</b> | <b>0.0000</b>   | <b>1</b>                | <b>3</b> |
|  | <b>32-l-a<sub>1</sub>-b<sub>12</sub></b>  | <b>-63.8889</b> | <b>0.0548</b>   | <b>1</b>                | <b>3</b> |
|  | <b>32-p-a<sub>1</sub>-a<sub>2</sub></b>   | <b>-63.8812</b> | <b>0.0625</b>   | <b>0</b>                | <b>3</b> |
|  | <b>32-p-a<sub>1</sub>-b<sub>23</sub></b>  | <b>-63.2255</b> | <b>0.7182</b>   | <b>1</b>                | <b>1</b> |



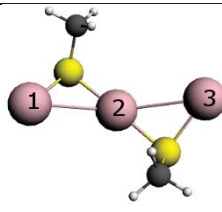
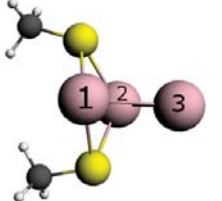
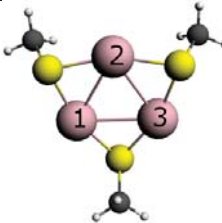
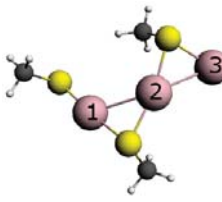
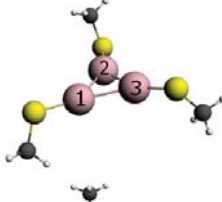
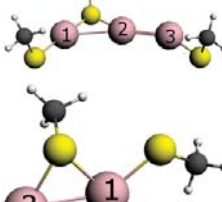
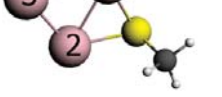
| Imagen  | Nomenclatura                          | E (eV)   | $\Delta E$ (eV) | Frecuencias imaginarias | $\Xi$ |
|---|---------------------------------------|----------|-----------------|-------------------------|-------|
|  | 32-l-b <sub>12</sub> -b <sub>13</sub> | -63.0232 | 0.9205          | 1                       | 3     |
|  | 32-p-b <sub>12</sub> -b <sub>12</sub> | -62.0622 | 1.8815          | 1                       | 1     |

Tabla E.7: Estructuras Au<sub>3</sub>(SCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

| Imagen  | Nomenclatura   | E (eV)          | $\Delta E$ (eV) | Frecuencias imaginarias | $\Xi$     |
|---|--|-----------------|-----------------|-------------------------|-----------|
|   | 33-p-b <sub>12</sub> -b <sub>13</sub> -b <sub>23</sub> | <b>-90.5377</b> | <b>0.0000</b>   | <b>0</b>                | <b>11</b> |
|  | 33-l-a <sub>1</sub> -b <sub>12</sub> -b <sub>23</sub>  | -88.7611        | 1.7765          | 1                       | 7         |
|  | 33-p-a <sub>1</sub> -a <sub>2</sub> -a <sub>3</sub>    | -88.6185        | 1.9192          | 4                       | 3         |
|  | 33-l-a <sub>1</sub> -a <sub>3</sub> -b <sub>12</sub>   | -88.4197        | 2.1180          | 2                       | 3         |
|  | 33-p-a <sub>1</sub> -b <sub>12</sub> -b <sub>13</sub>  | -87.9752        | 2.5625          | 1                       | 1         |

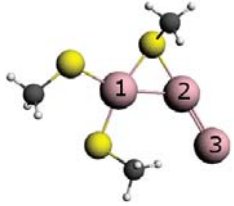
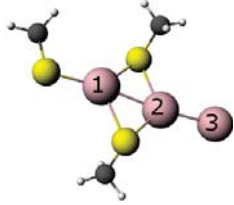

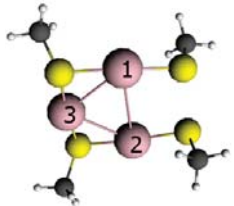
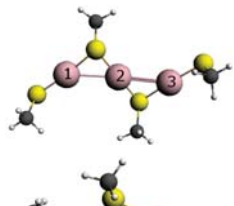
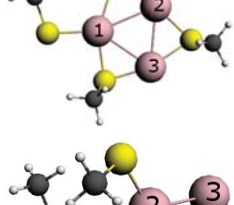
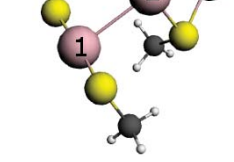
| Imagen  | Nomenclatura  | E (eV)   | $\Delta E$ (eV) | Frecuencias imaginarias | $\Xi$ |
|---|---|----------|-----------------|-------------------------|-------|
|  | 33-l-a <sub>1</sub> -a <sub>1</sub> -b <sub>12</sub>  | -87.8448 | 2.6929          | 1                       | 1     |
|  | 33-l-a <sub>1</sub> -b <sub>12</sub> -b <sub>12</sub> | -87.5961 | 2.9415          | 2                       | 1     |
|  | 33-p-a <sub>1</sub> -a <sub>1</sub> -a <sub>2</sub>   | -87.5252 | 3.0124          | 4                       | 1     |

Tabla E.8: Estructuras Au<sub>3</sub>(SCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

| Imagen  | Nomenclatura   | E (eV)    | $\Delta E$ (eV) | Frecuencias imaginarias | $\Xi$ |
|---|--|-----------|-----------------|-------------------------|-------|
|  | 34-p-a <sub>1</sub> -a <sub>2</sub> -b <sub>13</sub> -b <sub>23</sub>  | -114.3787 | 0.0000          | 1                       | 9     |
|  | 34-l-a <sub>1</sub> -a <sub>3</sub> -b <sub>12</sub> -b <sub>23</sub>  | -114.1457 | 0.2330          | 3                       | 11    |
|  | 34-p-a <sub>1</sub> -b <sub>12</sub> -b <sub>13</sub> -b <sub>23</sub> | -114.0183 | 0.3604          | 1                       | 11    |
|  | 34-l-a <sub>1</sub> -a <sub>1</sub> -a <sub>2</sub> -b <sub>23</sub>   | -112.1281 | 2.2506          | 2                       | 2     |

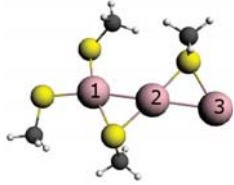
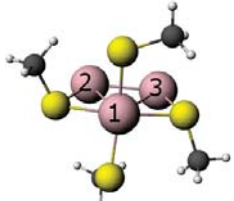

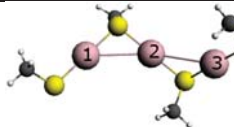
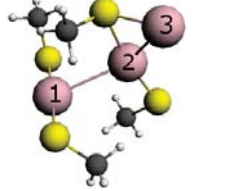

| Imagen  | Nomenclatura  | E (eV)    | $\Delta E$ (eV) | Frecuencias imaginarias | $\Xi$ |
|---|---|-----------|-----------------|-------------------------|-------|
|  | 34-l-a <sub>1</sub> -a <sub>1</sub> -b <sub>12</sub> -b <sub>23</sub> | -112.1258 | 2.2529          | 1                       | 2     |
|  | 34-p-a <sub>1</sub> -a <sub>1</sub> -b <sub>12</sub> -b <sub>13</sub> | -111.5743 | 2.8044          | 1                       | 2     |
|  | 34-l-a <sub>2</sub> -a <sub>2</sub> -b <sub>12</sub> -b <sub>23</sub> | -110.6715 | 3.7072          | 2                       | 1     |

Tabla E.9: Estructuras Au<sub>3</sub>(SCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>

| Imagen  | Nomenclatura  | E (eV)    | $\Delta E$ (eV) | Frecuencias imaginarias | $\Xi$ |
|---|---|-----------|-----------------|-------------------------|-------|
|  | 34 <sup>-</sup> -l-a <sub>1</sub> -a <sub>3</sub> -b <sub>12</sub> -b <sub>23</sub> | -117.2714 | 0.0000          | 3                       | 11    |
|  | 34 <sup>-</sup> -l-a <sub>1</sub> -a <sub>1</sub> -a <sub>2</sub> -b <sub>23</sub>  | -115.0367 | 2.2347          | NA <sup>1</sup>         | 2     |
|  | 34 <sup>-</sup> -l-a <sub>1</sub> -a <sub>1</sub> -b <sub>12</sub> -b <sub>23</sub> | -114.5960 | 2.6754          | 7                       | 2     |

<sup>1</sup>En esta estructura el cálculo de frecuencias se interrumpió por falta de convergencia al calcular la energía en uno de los desplazamientos.

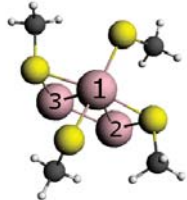
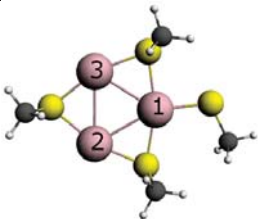
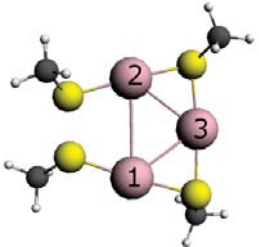

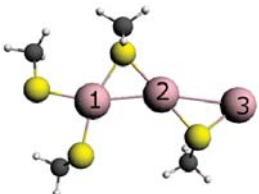
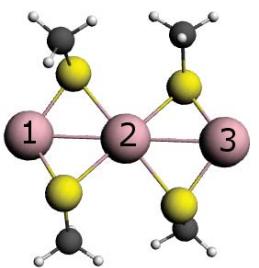
| Imagen  | Nomenclatura                             | E (eV)    | $\Delta E$ (eV) | Frecuencias imaginarias | $\Xi$ |
|---|--|-----------|-----------------|-------------------------|-------|
|  | $34^- - p - a_1 - a_1 - b_{12} - b_{13}$ | -114.2605 | 3.0109          | 0                       | 2     |

Tabla E.10: Estructuras  $Au_3(SCH_3)_4^+$

| Imagen  | Nomenclatura                                   | E (eV)    | $\Delta E$ (eV) | Frecuencias imaginarias | $\Xi$ |
|---|--|-----------|-----------------|-------------------------|-------|
|    | $34^+ - p - a_1 - b_{12} - b_{13} - b_{23}$    | -107.7382 | 0.000           | 1                       | 11    |
|  | $34^+ - p - a_1 - a_2 - b_{13} - b_{23}$       | -107.4366 | 0.3016          | 1                       | 10    |
|  | $34^+ - l - a_1 - a_3 - b_{12} - b_{23}$       | -107.2568 | 0.4814          | 3                       | 11    |
|  | $34^+ - l - a_1 - a_1 - b_{12} - b_{12}$       | -106.0532 | 1.685           | 3                       | 2     |
|  | $34^+ - l - b_{12} - b_{12} - b_{23} - b_{23}$ | -105.8174 | 1.9208          | 1                       | 1     |

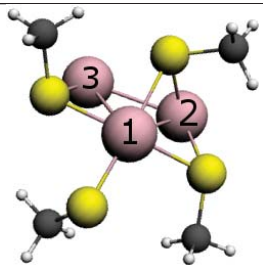
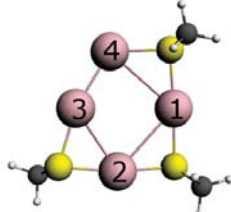
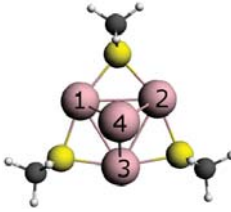
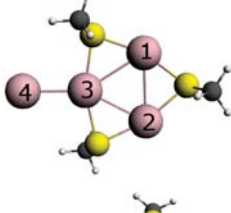
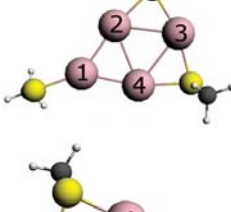

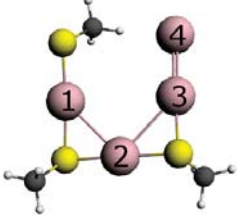
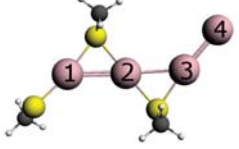
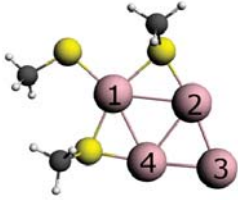
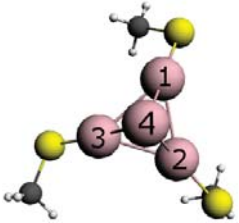
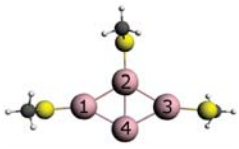
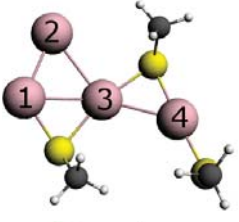
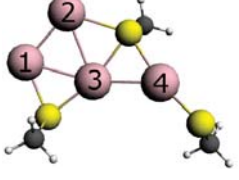
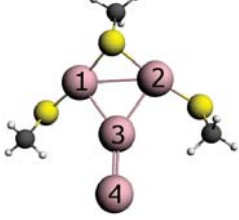
| Imagen  | Nomenclatura                                | E (eV)    | $\Delta E$ (eV) | Frecuencias imaginarias | $\Xi$ |
|---|---|-----------|-----------------|-------------------------|-------|
|  | $34^+ - p - a_1 - b_{12} - b_{12} - b_{23}$ | -105.1151 | 2.6231          | 0                       | 2     |

Tabla E.11: Estructuras  $Au_4(SCH_3)_3$

| Imagen  | Nomenclatura                        | E (eV)   | $\Delta E$ (eV) | Frecuencias imaginarias | $\Xi$ |
|---|-------------------------------------|----------|-----------------|-------------------------|-------|
|   | $43 - p - b_{12} - b_{14} - b_{23}$ | -95.0694 | 0.0000          | 1                       | 21    |
|  | $43 - t - b_{12} - b_{13} - b_{23}$ | -94.7597 | 0.3097          | 0                       | 2     |
|  | $43 - y - b_{12} - b_{13} - b_{23}$ | -94.7192 | 0.3502          | 1                       | 13    |
|  | $43 - p - a_1 - b_{23} - b_{34}$    | -94.6911 | 0.3783          | 1                       | 16    |
|  | $43 - y - a_1 - a_4 - b_{34}$       | -94.4398 | 0.6296          | 1                       | 23    |

| Imagen  | Nomenclatura   | E (eV)   | $\Delta E$ (eV) | Frecuencias imaginarias | $\Xi$ |
|---|--|----------|-----------------|-------------------------|-------|
|    | 43-l-a <sub>1</sub> -b <sub>12</sub> -b <sub>23</sub>        | -94.2975 | 0.7719          | 1                       | 4     |
|    | 43-l-a <sub>1</sub> -b <sub>12</sub> -b <sub>23</sub> -trans | -94.2545 | 0.8149          | 2                       | 19    |
|    | 43-p-a <sub>1</sub> -b <sub>12</sub> -b <sub>14</sub>        | -94.1917 | 0.8777          | 1                       | 5     |
|   | 43-t-a <sub>1</sub> -a <sub>2</sub> -a <sub>3</sub>          | -93.8986 | 1.1708          | 2                       | 7     |
|  | 43-p-a <sub>1</sub> -a <sub>2</sub> -a <sub>3</sub>          | -93.8722 | 1.1972          | 2                       | 3     |
|  | 43-y-a <sub>1</sub> -b <sub>13</sub> -b <sub>34</sub>        | -93.8033 | 1.2661          | 2                       | 3     |
|  | 43-y-a <sub>4</sub> -b <sub>13</sub> -b <sub>234</sub>       | -93.7487 | 1.3207          | 2                       | 2     |
|  | 43-y-a <sub>1</sub> -a <sub>2</sub> -b <sub>21</sub>         | -93.6927 | 1.3767          | 2                       | 4     |

| Imagen | Nomenclatura  | E (eV)   | $\Delta E$ (eV) | Frecuencias imaginarias | $\Xi$ |
|--------|---|----------|-----------------|-------------------------|-------|
|        | 43-y-a <sub>4</sub> -b <sub>12</sub> -b <sub>34</sub> | -93.4984 | 1.5710          | 1                       | 1     |
|        | 43-y-a <sub>1</sub> -a <sub>2</sub> -b <sub>34</sub>  | -93.3767 | 1.6927          | 2                       | 5     |
|        | 43-t-a <sub>1</sub> -a <sub>2</sub> -b <sub>34</sub>  | -93.2318 | 1.8376          | 2                       | 2     |
|        | 43-l-a <sub>1</sub> -b <sub>12</sub> -b <sub>34</sub> | -93.2119 | 1.8575          | 2                       | 1     |
|        | 43-y-a <sub>1</sub> -b <sub>23</sub> -b <sub>34</sub> | -93.0935 | 1.9759          | 1                       | 4     |
|        | 43-y-a <sub>1</sub> -b <sub>12</sub> -b <sub>14</sub> | -92.7517 | 2.3177          | 1                       | 1     |
|        | 43-l-a <sub>2</sub> -b <sub>12</sub> -b <sub>23</sub> | -92.3951 | 2.6743          | 2                       | 2     |

Tabla E.12: Estructuras  $\text{Au}_4(\text{SCH}_3)_3^-$

| Imagen | Nomenclatura  | E (eV)          | $\Delta E$ (eV) | Frecuencias imaginarias | $\Xi$     |
|--------|---|-----------------|-----------------|-------------------------|-----------|
|        | $43^- \text{-p-b}_{12}\text{-b}_{14}\text{-b}_{23}$ | -97.7457        | 0.0000          | 1                       | 21        |
|        | $43^- \text{-p-a}_1\text{-b}_{23}\text{-b}_{34}$    | <b>-97.7388</b> | <b>0.0069</b>   | <b>0</b>                | <b>16</b> |
|        | $43^- \text{-t-b}_{12}\text{-b}_{13}\text{-b}_{23}$ | <b>-97.2531</b> | <b>0.4926</b>   | <b>0</b>                | <b>2</b>  |
|        | $43^- \text{-t-a}_1\text{-a}_2\text{-a}_3$          | -97.1255        | 0.6202          | 3                       | 7         |
|        | $43^- \text{-p-a}_1\text{-a}_2\text{-a}_3$          | -97.0929        | 0.6528          | 3                       | 3         |
|        | $43^- \text{-y-a}_1\text{-a}_2\text{-b}_{12}$       | -96.9952        | 0.7505          | 2                       | 4         |
|        | $43^- \text{-p-a}_1\text{-b}_{12}\text{-b}_{14}$    | -96.6409        | 1.1048          | 1                       | 6         |
|        | $43^- \text{-t-a}_1\text{-a}_2\text{-b}_{34}$       | -96.1324        | 1.6133          | 3                       | 2         |



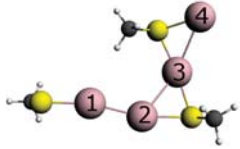
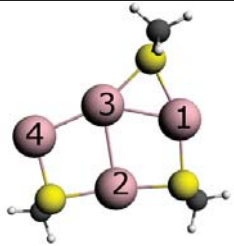

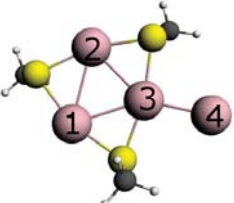
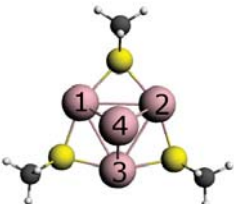
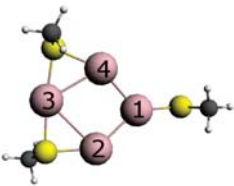
| Imagen  | Nomenclatura                       | E (eV)   | $\Delta E$ (eV) | Frecuencias imaginarias | $\Xi$ |
|---|------------------------------------|----------|-----------------|-------------------------|-------|
|  | $43^- - l - a_1 - b_{23} - b_{34}$ | -95.8648 | 1.8809          | 2                       | 4     |

Tabla E.13: Estructuras  $Au_4(SCH_3)_3^+$

| Imagen  | Nomenclatura                          | E (eV)   | $\Delta E$ (eV) | Frecuencias imaginarias | $\Xi$ |
|---|---------------------------------------|----------|-----------------|-------------------------|-------|
|    | $43^+ - y - b_{12} - b_{13} - b_{24}$ | -88.5485 | 0.0000          | 1                       |       |
|   | $43^+ - p - a_1 - a_2 - b_{14}$       | -88.4096 | 0.1389          | 1                       | 2     |
|  | $43^+ - y - b_{12} - b_{13} - b_{23}$ | -88.3284 | 0.2201          | 0                       | 13    |
|  | $43^+ - t - b_{12} - b_{13} - b_{23}$ | -88.1038 | 0.4447          | 0                       | 2     |
|  | $43^+ - p - a_1 - b_{23} - b_{34}$    | -87.7849 | 0.7636          | 0                       | 16    |

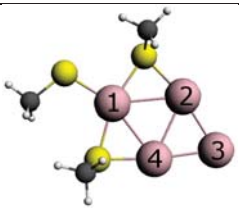
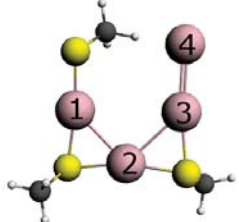
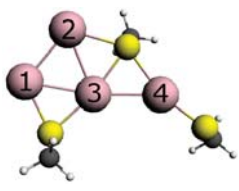
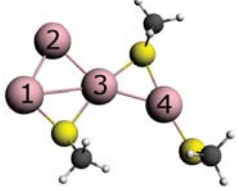
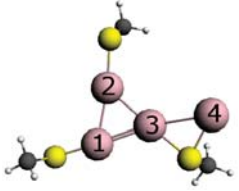

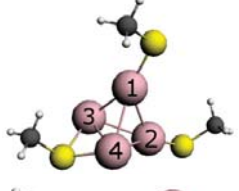
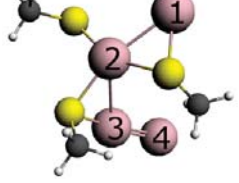
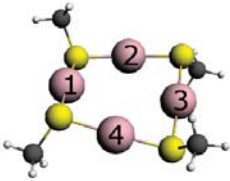

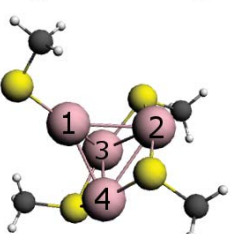
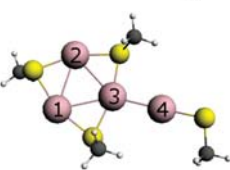
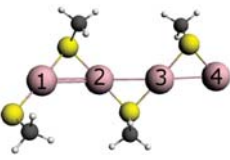
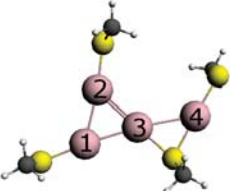
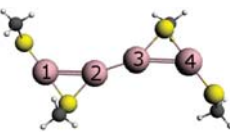

| Imagen  | Nomenclatura                        | E (eV)   | $\Delta E$ (eV) | Frecuencias imaginarias | $\Xi$ |
|---|-------------------------------------|----------|-----------------|-------------------------|-------|
|    | $43^+ - p - a_1 - b_{12} - b_{14}$  | -87.7445 | 0.8040          | 1                       | 5     |
|    | $43^+ - l - a_1 - b_{12} - b_{23}$  | -87.3066 | 1.2419          | 0                       | 4     |
|    | $43^+ - y - a_4 - b_{13} - b_{234}$ | -87.1794 | 1.3691          | 0                       | 2     |
|   | $43^+ - y - a_4 - b_{13} - b_{34}$  | -87.1560 | 1.3925          | 1                       | 3     |
|  | $43^+ - y - a_1 - a_2 - b_{34}$     | -86.7627 | 1.7858          | 1                       | 5     |
|  | $43^+ - y - a_2 - b_{12} - b_{24}$  | -86.4623 | 2.0862          | 1                       | 1     |
|  | $43^+ - t - a_1 - a_2 - b_{34}$     | -86.4404 | 2.1081          | 2                       | 2     |
|  | $43^+ - p - a_2 - b_{12} - b_{23}$  | -85.5235 | 3.0250          | 2                       | 2     |

Tabla E.14: Estructuras  $\text{Au}_4(\text{SCH}_3)_4$

| Imagen  | Nomenclatura   | E (eV)    | $\Delta E$ (eV) | Frecuencias imaginarias | $\Xi$ |
|---|--|-----------|-----------------|-------------------------|-------|
|    | 44-p-b <sub>12</sub> -b <sub>14</sub> -b <sub>23</sub> -b <sub>34</sub> -trans | -121.527  | 0.0000          | 1                       | 13    |
|    | 44-p-b <sub>12</sub> -b <sub>14</sub> -b <sub>23</sub> -b <sub>34</sub> -cis   | -121.4934 | 0.0336          | 1                       | 1     |
|   | 44-t-a <sub>1</sub> -b <sub>23</sub> -b <sub>24</sub> -b <sub>34</sub>         | -120.1569 | 1.3701          | 1                       | 1     |
|  | 44-y-a <sub>4</sub> -b <sub>12</sub> -b <sub>13</sub> -b <sub>23</sub>         | -119.9513 | 1.5757          | 4                       | 1     |
|  | 44-l-a <sub>1</sub> -b <sub>12</sub> -b <sub>23</sub> -b <sub>34</sub>         | -118.9667 | 2.5603          | NA                      | 3     |
|  | 44-y-a <sub>1</sub> -a <sub>2</sub> -a <sub>4</sub> -b <sub>34</sub>           | -118.9338 | 2.5932          | 2                       | 3     |
|  | 44-l-a <sub>1</sub> -a <sub>4</sub> -b <sub>12</sub> -b <sub>34</sub>          | -118.6995 | 2.8275          | 3                       | 1     |
|  | 44-t-a <sub>1</sub> -a <sub>2</sub> -a <sub>3</sub> -a <sub>4</sub>            | -118.5262 | 3.0008          | 3                       | 1     |

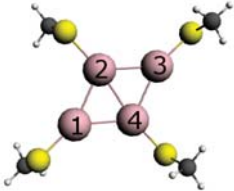
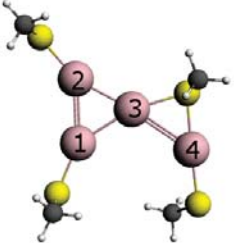
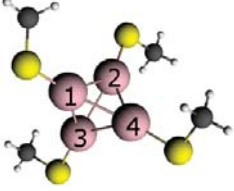
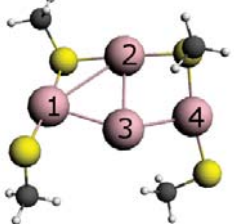
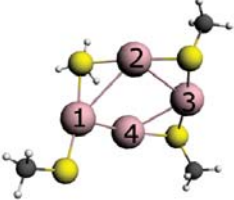
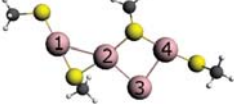
| Imagen  | Nomenclatura  | E (eV)    | $\Delta E$ (eV) | Frecuencias imaginarias | $\Xi$ |
|---|---|-----------|-----------------|-------------------------|-------|
|  | 44-p-a <sub>1</sub> -a <sub>2</sub> -a <sub>3</sub> -a <sub>4</sub> | -118.1995 | 3.3275          | 4                       | 1     |

Tabla E.15: Estructuras Au<sub>4</sub>(SCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>

| Imagen  | Nomenclatura   | E (eV)    | $\Delta E$ (eV) | Frecuencias imaginarias | $\Xi$ |
|---|--|-----------|-----------------|-------------------------|-------|
|   | 44 <sup>-</sup> -y-a <sub>1</sub> -a <sub>2</sub> -a <sub>4</sub> -b <sub>34</sub>   | -122.0632 | 0.0000          | 4                       | 3     |
|  | 44 <sup>-</sup> -t-a <sub>1</sub> -a <sub>2</sub> -a <sub>3</sub> -a <sub>4</sub>    | -122.0573 | 0.0059          | 2                       | 1     |
|  | 44 <sup>-</sup> -y-a <sub>1</sub> -a <sub>4</sub> -b <sub>12</sub> -b <sub>24</sub>  | -121.9795 | 0.0837          | 2                       | 2     |
|  | 44 <sup>-</sup> -p-a <sub>1</sub> -b <sub>12</sub> -b <sub>23</sub> -b <sub>34</sub> | -121.8801 | 0.1831          | 2                       | 1     |
|  | 44 <sup>-</sup> -l-a <sub>1</sub> -a <sub>4</sub> -b <sub>12</sub> -b <sub>24</sub>  | -121.7980 | 0.2652          | 4                       | 1     |


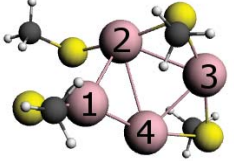

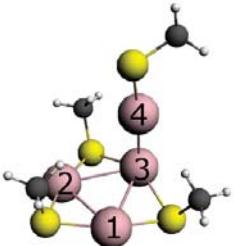
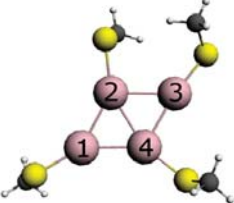

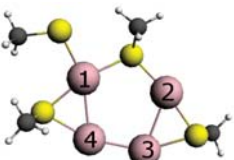
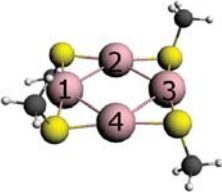
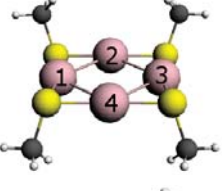
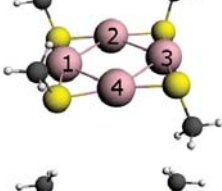
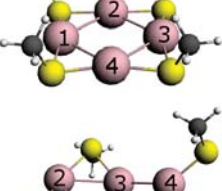
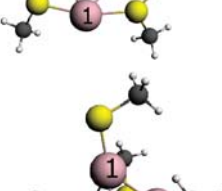
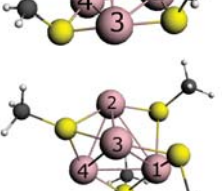


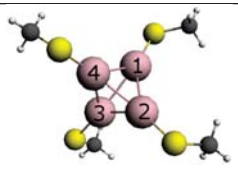

| Imagen  | Nomenclatura                                | E (eV)    | $\Delta E$ (eV) | Frecuencias imaginarias | $\Xi$ |
|---|---|-----------|-----------------|-------------------------|-------|
|    | $44^- - y - a_1 - a_2 - b_{14} - b_{34}$    | -121.7854 | 0.2778          | 2                       | 1     |
|    | $44^- - p - a_1 - a_2 - b_{23} - b_{34}$    | -121.6909 | 0.3723          | NA                      | 1     |
|    | $44^- - p - a_1 - a_3 - b_{12} - b_{14}$    | -121.6323 | 0.4309          | NA                      | 1     |
|   | $44^- - y - a_4 - b_{12} - b_{13} - b_{23}$ | -121.6055 | 0.4577          | 2                       | 1     |
|  | $44^- - p - a_1 - a_2 - a_3 - a_4$          | -121.5797 | 0.4835          | NA                      | 1     |
|  | $44^- - y - a_1 - a_2 - a_4 - b_{12}$       | -121.4822 | 0.5810          | NA                      | 1     |
|  | $44^- - p - a_1 - b_{12} - b_{14} - b_{23}$ | -121.4799 | 0.5833          | 1                       | 3     |

Tabla E.16: Estructuras  $\text{Au}_4(\text{SCH}_3)_4^+$

| Imagen  | Nomenclatura   | E (eV)           | $\Delta E$ (eV) | Frecuencias imaginarias | $\Xi$    |
|---|--|------------------|-----------------|-------------------------|----------|
|    | $44^+ - p - b_{12} - b_{14} - b_{23} - b_{34} - \text{trans} - c - 114.6203$ | 0.0000           | 0.0000          | 1                       | 1        |
|    | $44^+ - p - b_{12} - b_{14} - b_{23} - b_{34} - \text{trans} - b - 114.5891$ | -114.5891        | 0.0312          | 1                       | 1        |
|    | $44^+ - p - b_{12} - b_{14} - b_{23} - b_{34} - \text{trans}$                | -114.5846        | 0.0357          | 1                       | 3        |
|   | $44^+ - p - b_{12} - b_{14} - b_{23} - b_{34} - \text{cis}$                  | -114.5395        | 0.0808          | 1                       | 1        |
|  | $44^+ - y - a_4 - b_{12} - b_{14} - b_{23}$                                  | -113.5381        | 1.0822          | 1                       | 5        |
|  | $44^+ - t - a_1 - b_{23} - b_{24} - b_{34}$                                  | -113.2899        | <b>1.3304</b>   | 2                       | 1        |
|  | $44^+ - t - b_{12} - b_{13} - b_{14} - h_{234}$                              | <b>-113.0029</b> | <b>1.6174</b>   | <b>0</b>                | <b>2</b> |
|  | $44^+ - y - a_1 - b_{12} - b_{13} - b_{24}$                                  | -112.3264        | 2.2939          | NA                      | 1        |

| Imagen  | Nomenclatura                                | E (eV)    | $\Delta E$ (eV) | Frecuencias imaginarias | $\Xi$ |
|---|---|-----------|-----------------|-------------------------|-------|
|  | $44^+ - t - a_1 - a_2 - a_3 - a_4$          | -111.4096 | 3.2107          | 4                       | 1     |
|  | $44^+ - y - a_4 - b_{12} - b_{13} - b_{23}$ | -111.3151 | 3.3052          | 2                       | 1     |

## Apéndice F

### Coordenadas de los átomos en las estructuras estables

Se listan a continuación las estructuras cuyo cálculo de frecuencias mostró únicamente frecuencias estables, indicando las coordenadas cartesianas de los átomos de oro, azufre y carbono, obtenidas en la optimización de geometría. Cada molécula incluye, además, tres átomos de hidrógeno enlazados a cada átomos de carbono, a una distancia  $\approx 1.1$  Å, y con ángulos S-C-H  $\approx$  H-C-H  $\approx 110^\circ$ .

| No. | Átomo | X         | Y         | Z         |
|-----|-------|-----------|-----------|-----------|
| 1   | Au    | -0.497457 | 0.325360  | -4.144793 |
| 2   | Au    | 0.142755  | -0.644130 | -1.903633 |
| 3   | S     | 0.571342  | -1.587184 | 0.095428  |
| 4   | C     | 0.030724  | -0.385434 | 1.353187  |

Tabla F.1: Estructura 21 –  $a_1$

| No. | Átomo | X         | Y         | Z         |
|-----|-------|-----------|-----------|-----------|
| 1   | Au    | -0.911034 | 0.883157  | 0.218719  |
| 2   | Au    | 1.217834  | -0.871081 | -0.003084 |
| 3   | S     | -1.087462 | -1.520653 | 0.352139  |
| 4   | C     | -1.731371 | -2.069272 | -1.275375 |

Tabla F.2: Estructura 21 –  $b_{12}$



| No. | Átomo | X         | Y         | Z         |
|-----|-------|-----------|-----------|-----------|
| 1   | Au    | -1.476055 | 1.989341  | 1.018425  |
| 2   | Au    | 0.153078  | 1.032327  | -0.714541 |
| 3   | S     | 1.960826  | -0.284825 | -0.917042 |
| 4   | S     | -3.387454 | 3.164936  | 1.138373  |
| 5   | C     | -2.890108 | 4.923319  | 1.133080  |
| 6   | C     | 3.398880  | 0.807144  | -0.642367 |

Tabla F.3: Estructura 22 –  $a_1 - a_2 - cis$

| No. | Átomo | X         | Y         | Z         |
|-----|-------|-----------|-----------|-----------|
| 1   | Au    | -1.532646 | -0.651232 | 1.031311  |
| 2   | Au    | 0.082122  | -1.714901 | -0.652337 |
| 3   | S     | 1.963319  | -2.938378 | -0.743469 |
| 4   | S     | -3.418942 | 0.561845  | 1.160107  |
| 5   | C     | -2.889286 | 2.308976  | 1.084857  |
| 6   | C     | 1.425332  | -4.679911 | -0.616983 |

Tabla F.4: Estructura 22 –  $a_1 - a_2 - trans$

| No. | Átomo | X         | Y         | Z         |
|-----|-------|-----------|-----------|-----------|
| 1   | Au    | -1.315838 | 0.632629  | -0.027545 |
| 2   | Au    | 0.948944  | -0.800602 | -0.449182 |
| 3   | S     | 0.843445  | 1.662271  | -0.658305 |
| 4   | S     | -1.149826 | -1.794778 | 0.428215  |
| 5   | C     | 0.797662  | 2.121700  | -2.432870 |
| 6   | C     | -1.985521 | -2.704623 | -0.927014 |

Tabla F.5: Estructura 22 –  $b_{12} - b_{12} - cis$

| No. | Átomo | X         | Y         | Z         |
|-----|-------|-----------|-----------|-----------|
| 1   | Au    | -1.939030 | -0.584949 | 0.471299  |
| 2   | Au    | 0.574805  | -1.593225 | 0.184441  |
| 3   | S     | -0.103944 | 0.648329  | -0.617017 |
| 4   | S     | -1.260766 | -2.824642 | 1.280860  |
| 5   | C     | -0.317693 | 0.644929  | -2.440388 |
| 6   | C     | -1.057213 | -2.812178 | 3.105096  |

Tabla F.6: Estructura 22 –  $b_{12} - b_{12} - trans$

| No. | Átomo | X         | Y         | Z         |
|-----|-------|-----------|-----------|-----------|
| 1   | Au    | -1.260773 | 0.479934  | 0.686270  |
| 2   | Au    | 0.318433  | -0.841539 | -1.353359 |
| 3   | S     | -1.589084 | -1.647282 | -0.251467 |
| 4   | S     | 2.085983  | -0.331062 | -2.679534 |
| 5   | S     | -1.195234 | 2.441634  | 1.820977  |
| 6   | C     | 3.579810  | -0.692700 | -1.685759 |
| 7   | C     | -0.975771 | -2.848062 | 1.001536  |
| 8   | C     | -2.333488 | 3.570355  | 0.934894  |

Tabla F.7: Estructura 23 –  $a_1$  –  $a_2$  –  $b_{12}$  – *trans*

| No. | Átomo | X         | Y         | Z        |
|-----|-------|-----------|-----------|----------|
| 1   | Au    | 0.773780  | 1.340227  | 0.000000 |
| 2   | Au    | -1.547561 | 0.000000  | 0.000000 |
| 3   | Au    | 0.773780  | -1.340227 | 0.000000 |

Tabla F.8: Estructura 30 –  $p$

| No. | Átomo | X         | Y         | Z         |
|-----|-------|-----------|-----------|-----------|
| 1   | Au    | -0.405708 | 0.806217  | 0.399130  |
| 2   | Au    | 0.945472  | -1.099101 | -0.92888  |
| 3   | Au    | -1.351475 | -1.696208 | 0.207626  |
| 4   | S     | -0.594152 | 2.901687  | 1.190723  |
| 5   | C     | -1.501965 | 3.846534  | -0.089177 |

Tabla F.9: Estructura 31 –  $p$  –  $a_1$

| No. | Átomo | X         | Y         | Z         |
|-----|-------|-----------|-----------|-----------|
| 1   | Au    | 0.070183  | 0.057790  | -0.08641  |
| 2   | Au    | 1.370278  | -2.336713 | -0.093297 |
| 3   | Au    | -1.338333 | -2.263401 | 0.130442  |
| 4   | S     | 2.501547  | -0.165272 | -0.363044 |
| 5   | C     | 3.253660  | 0.241772  | 1.270768  |

Tabla F.10: Estructura 31 –  $p$  –  $b_{12}$

| No. | Átomo | X        | Y         | Z         |
|-----|-------|----------|-----------|-----------|
| 1   | Au    | 2.270589 | 0.163880  | 0.041419  |
| 2   | Au    | 0.519677 | 0.018754  | -1.924113 |
| 3   | Au    | 3.052612 | 0.307224  | -2.560989 |
| 4   | S     | 3.262439 | 0.188057  | 2.067735  |
| 5   | S     | 4.986817 | 0.594018  | -3.686904 |
| 6   | C     | 3.387143 | 1.950426  | 2.538363  |
| 7   | C     | 5.645553 | -1.085764 | -3.980878 |

Tabla F.11: Estructura  $32 - p - a_1 - a_2$

| No. | Átomo | X         | Y         | Z         |
|-----|-------|-----------|-----------|-----------|
| 1   | Au    | -0.040712 | -0.151816 | 2.110693  |
| 2   | Au    | 1.650889  | -2.136766 | 0.647506  |
| 3   | Au    | -1.335226 | -2.433463 | 0.675224  |
| 4   | S     | 2.317634  | -0.296255 | 1.969913  |
| 5   | S     | -2.325900 | -0.759068 | 2.017115  |
| 6   | S     | 0.289886  | -3.713815 | -0.463553 |
| 7   | C     | 0.463184  | -5.320129 | 0.415744  |
| 8   | C     | -3.168921 | 0.424196  | 0.889753  |
| 9   | C     | 2.890615  | 1.025186  | 0.826313  |

Tabla F.12: Estructura  $33 - p - b_{12} - b_{13} - b_{23}$

| No. | Átomo | X        | Y         | Z         |
|-----|-------|----------|-----------|-----------|
| 1   | Au    | 1.564401 | 0.851053  | 0.091070  |
| 2   | Au    | 2.961187 | -1.785694 | -0.681504 |
| 3   | Au    | 0.041630 | -1.119223 | -0.711997 |
| 4   | S     | 4.070094 | 0.222418  | 0.108076  |
| 5   | S     | 1.139261 | -3.243175 | -1.418517 |
| 6   | S     | 3.334841 | -1.370211 | -3.032354 |
| 7   | S     | 3.053406 | -2.722435 | 1.538031  |
| 8   | C     | 2.068585 | -0.147773 | -3.512874 |
| 9   | C     | 2.981547 | -1.334805 | 2.717971  |
| 10  | C     | 4.899645 | 1.063697  | -1.282362 |
| 11  | C     | 0.705032 | -4.447595 | -0.111128 |

Tabla F.13: Estructura  $34^- - p - a_1 - a_1 - b_{12} - b_{13}$

| No. | Átomo | X        | Y         | Z         |
|-----|-------|----------|-----------|-----------|
| 1   | Au    | 1.564401 | 0.851053  | 0.091070  |
| 2   | Au    | 2.961187 | -1.785694 | -0.681504 |
| 3   | Au    | 0.041630 | -1.119223 | -0.711997 |
| 4   | S     | 4.070094 | 0.222418  | 0.108076  |
| 5   | S     | 1.139261 | -3.243175 | -1.418517 |
| 6   | S     | 3.334841 | -1.370211 | -3.032354 |
| 7   | S     | 3.053406 | -2.722435 | 1.538031  |
| 8   | C     | 2.068585 | -0.147773 | -3.512874 |
| 9   | C     | 2.981547 | -1.334805 | 2.717971  |
| 10  | C     | 4.899645 | 1.063697  | -1.282362 |
| 11  | C     | 0.705032 | -4.447595 | -0.111128 |

Tabla F.14: Estructura  $34^+ - p - a_1 - b_{12} - b_{12} - b_{13}$

| No. | Átomo | X         | Y         | Z         |
|-----|-------|-----------|-----------|-----------|
| 1   | Au    | 2.225977  | -0.817216 | -0.217340 |
| 2   | Au    | -0.418805 | -0.907466 | -0.644265 |
| 3   | Au    | 0.985244  | -3.190076 | -0.122598 |
| 4   | Au    | -1.968399 | -3.451973 | -0.592330 |
| 5   | S     | 4.172935  | 0.465999  | -0.112556 |
| 6   | S     | -2.787596 | -1.294855 | -1.055804 |
| 7   | S     | -0.449641 | -5.170292 | -0.069486 |
| 8   | C     | -3.686757 | -0.732400 | 0.447625  |
| 9   | C     | 4.321251  | 0.968760  | 1.651275  |
| 10  | C     | -0.135145 | -6.082983 | -1.635814 |

Tabla F.15: Estructura  $43^- - p - a_1 - b_{23} - b_{34}$

| No. | Átomo | X         | Y         | Z         |
|-----|-------|-----------|-----------|-----------|
| 1   | Au    | -2.275618 | 3.160819  | 1.387078  |
| 2   | Au    | -3.835634 | 0.648335  | 1.338151  |
| 3   | Au    | -0.775150 | 0.468922  | 1.682049  |
| 4   | Au    | -2.135829 | 1.373500  | -0.972791 |
| 5   | S     | -1.144494 | 3.525632  | -0.684514 |
| 6   | S     | -3.637755 | -0.469816 | -0.763808 |
| 7   | S     | -3.877332 | 2.384546  | 2.979748  |
| 8   | C     | 0.620250  | 3.174115  | -0.311956 |
| 9   | C     | -2.554515 | -1.913208 | -0.416188 |
| 10  | C     | -2.869842 | 1.734412  | 4.371605  |

Tabla F.16: Estructura  $43^- - t - b_{12} - b_{13} - b_{23}$

| No. | Átomo | X         | Y         | Z         |
|-----|-------|-----------|-----------|-----------|
| 1   | Au    | -0.750937 | 0.784509  | 2.411465  |
| 2   | Au    | 1.027323  | 1.413962  | 4.148134  |
| 3   | Au    | 1.879916  | -1.399699 | 0.305359  |
| 4   | Au    | -0.889762 | -1.020381 | 0.178876  |
| 5   | S     | 0.349147  | -2.693822 | -0.904432 |
| 6   | S     | 3.550133  | -0.306165 | 1.346585  |
| 7   | S     | -2.552884 | 0.390767  | 1.003075  |
| 8   | C     | -3.722646 | -0.615757 | 1.996253  |
| 9   | C     | 0.586853  | -2.223830 | -2.664620 |
| 10  | C     | 3.287358  | -0.422368 | 3.079168  |

Tabla F.17: Estructura  $43^+ - l - a_1 - b_{12} - b_{23}$

| No. | Átomo | X         | Y         | Z         |
|-----|-------|-----------|-----------|-----------|
| 1   | Au    | 2.114659  | -1.134521 | -0.159379 |
| 2   | Au    | -0.395495 | -0.586569 | -0.574192 |
| 3   | Au    | 1.473582  | -3.641047 | 0.163765  |
| 4   | Au    | -1.585247 | -3.182721 | -0.577434 |
| 5   | S     | 3.853759  | 0.246809  | -0.108809 |
| 6   | S     | -2.638095 | -1.126604 | -1.013372 |
| 7   | S     | -0.339624 | -5.075515 | -0.101625 |
| 8   | C     | -3.634802 | -0.690659 | 0.468343  |
| 9   | C     | 4.039757  | 0.874329  | 1.587939  |
| 10  | C     | -0.068805 | -5.994299 | -1.666233 |

Tabla F.18: Estructura  $43^+ - p - a_1 - b_{23} - b_{34}$

| No. | Átomo | X         | Y         | Z         |
|-----|-------|-----------|-----------|-----------|
| 1   | Au    | -1.951434 | 3.050574  | 1.595166  |
| 2   | Au    | -3.602365 | 0.396127  | 1.548158  |
| 3   | Au    | -0.864914 | 0.531867  | 1.605258  |
| 4   | Au    | -1.801763 | 1.163846  | -0.887778 |
| 5   | S     | -0.975210 | 3.372015  | -0.553547 |
| 6   | S     | -3.427097 | -0.557033 | -0.627193 |
| 7   | S     | -3.658967 | 2.245911  | 3.045704  |
| 8   | C     | 0.855184  | 3.514343  | -0.553662 |
| 9   | C     | -2.754795 | -2.264656 | -0.671407 |
| 10  | C     | -3.110889 | 1.876535  | 4.757970  |

Tabla F.19: Estructura  $43^{+t} - b_{12} - b_{13} - b_{23}$

| No. | Átomo | X         | Y         | Z         |
|-----|-------|-----------|-----------|-----------|
| 1   | Au    | 0.452380  | 1.040652  | -0.484430 |
| 2   | Au    | 2.591016  | -0.489025 | 0.347544  |
| 3   | Au    | 0.166609  | 3.341755  | 1.168746  |
| 4   | Au    | -1.806706 | 2.714353  | -0.606548 |
| 5   | S     | 3.457774  | -2.553159 | 0.274529  |
| 6   | S     | -1.480068 | 0.708604  | -1.833892 |
| 7   | C     | -2.473087 | -0.617375 | -1.044190 |
| 8   | C     | 4.557977  | -2.632806 | -1.179367 |
| 9   | S     | 2.178992  | 1.793617  | 0.994256  |
| 10  | C     | 3.371158  | 2.782087  | -0.004386 |

Tabla F.20: Estructura  $43^+ - y - a4 - b13 - b234$

| No. | Átomo | X         | Y         | Z         |
|-----|-------|-----------|-----------|-----------|
| 1   | Au    | -0.208012 | 0.154942  | -0.382305 |
| 2   | Au    | 0.684471  | -1.059547 | 1.703491  |
| 3   | Au    | -2.271348 | 1.810290  | -1.510982 |
| 4   | Au    | 0.067039  | 0.830260  | -3.154570 |
| 5   | S     | 1.587611  | -0.405523 | -1.849921 |
| 6   | S     | -2.202730 | 0.933642  | 0.672852  |
| 7   | S     | -1.812283 | 2.094261  | -3.804179 |
| 8   | C     | -1.255037 | 3.827715  | -4.067185 |
| 9   | C     | 1.389897  | -2.178951 | -2.284110 |
| 10  | C     | -1.735532 | 2.295378  | 1.813078  |

Tabla F.21: Estructura  $43^+ - y - b_{12} - b_{13} - b_{23}$

| No. | Átomo | X         | Y         | Z         |
|-----|-------|-----------|-----------|-----------|
| 1   | Au    | -2.182132 | 3.130244  | 1.446192  |
| 2   | Au    | -3.769996 | 0.563507  | 1.405868  |
| 3   | Au    | -0.902623 | 0.555505  | 1.614907  |
| 4   | Au    | -2.030820 | 1.304500  | -0.947133 |
| 5   | S     | -1.094956 | 3.474241  | -0.646701 |
| 6   | S     | -3.576740 | -0.496848 | -0.718403 |
| 7   | S     | -3.811936 | 2.340796  | 2.993447  |
| 8   | C     | 0.715813  | 3.291376  | -0.385999 |
| 9   | C     | -2.618462 | -2.051288 | -0.506816 |
| 10  | C     | -2.939750 | 1.782821  | 4.513165  |

Tabla F.22: Estructura  $43 - t - b_{12} - b_{13} - b_{23}$

| No. | Átomo | X         | Y         | Z         |
|-----|-------|-----------|-----------|-----------|
| 1   | Au    | 1.539044  | -1.137151 | 1.087520  |
| 2   | Au    | 0.345370  | 1.960741  | 1.278335  |
| 3   | Au    | 1.087961  | 0.620924  | -1.278953 |
| 4   | Au    | -1.356163 | -0.489138 | 0.574898  |
| 5   | S     | -0.965745 | -0.061721 | -2.059344 |
| 6   | S     | 2.448480  | 1.023410  | 0.657807  |
| 7   | S     | -0.240882 | -2.626625 | 0.806581  |
| 8   | S     | -1.976896 | 1.716101  | 1.293632  |
| 9   | C     | 4.162510  | 1.667487  | 0.790338  |
| 10  | C     | -2.654261 | 2.736072  | -0.068653 |
| 11  | C     | -0.753594 | -1.681144 | -2.870757 |
| 12  | C     | -0.790174 | -3.271849 | 2.436711  |

Tabla F.23: Estructura  $44^+ - t - b_{12} - b_{13} - b_{14} - h_{234}$

# Bibliografía

- [1] Roduner, Emil.  
*Size matters: why nanomaterials are different*  
Chemical Society Reviews, Vol. 35, 583-592, 2006.
- [2] Jiang, De-en, Robert L. Whetten, Weidong Luo y Sheng Dai  
*The Smallest Thiolated Gold Superatom Complexes*  
Journal of Physical Chemistry, Vol. 113, 1729117295, 2009.
- [3] Yan Zhu, Huifeng Qian, Manzhou Zhu, y Rongchao Jin.  
*Thiolate-Protected AuN Nanoclusters as Catalysts for Selective Oxidation and Hydrogenation Processes*  
Advanced Materials, Vol. 22, 19151920, 2010.
- [4] G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, S.J.A. van Gisbergen, C. Fonseca Guerra, E.J. Baerends, J.G. Snijders y T. Ziegler.  
*Chemistry with ADF.*  
Journal of Computational Chemistry Volumen 22, 931, 2001)
- [5] C. Fonseca Guerra, J.G. Snijders, G. te Velde y E.J. Baerends.  
*Towards an order-N DFT method.*  
Theoretical Chemistry Accounts Volumen 99, 391, 1998
- [6] ADF2012, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, Países Bajos.  
<http://www.scm.com>
- [7] Pielak, Lucjan.  
*Ideas of Quantum Chemistry.*  
Elsevier Publications, Amsterdam. Primera edición, 2007.
- [8] Perdew, John P, Kieron Burke y Matthias Ernzerhof.  
*Generalized Gradient Approximation made simple.*  
Physical Review Letters, Volumen 77, Número 18, 1996.
- [9] Pina, Romaniello.  
*Time-Dependent Current-Density-Functional Theory for Metals.*  
Universidad de Groningen, Holanda. Primera edición, 2006.



- [10] Janssens, Edwald, Hiromasa Tanaka, Sven Neukermans, Roger E. Silverans y Peter Lievens  
*Two-dimensional magic numbers in mass abundances of photofragmented bimetallic clusters* .  
New Journal of Physics, 2003.
- [11] Van Lenthe, Erik, J. G. Snijders y E. J. Baerends.  
*The zero-order regular approximation for relativistic effects: The effect of spinorbit coupling in closed shell molecules*  
Journal of Chemical Physics, Volumen 105, 1996.
- [12] Dai, Yu-Hong.  
*Convergence properties of the BFGS algorithm*.  
Society for Industrial and Applied Mathematics, China, 2002.
- [13] Cioslowski, Jerzy, Martin Martinov y Stacey T. Nixon.  
*Atomic Fukui indices from the topological theory of atoms in molecules applied to Hartree-Fock and correlated electron densities*.  
Journal of Physical Chemistry, Volumen 97, 10948-10951, 1993.
- [14] Sekhar De, Himadri, Sailaja Krishnamurty y Sourav Pal.  
*Understanding the reactivity properties of  $Au_n$  ( $6 \leq n \leq 13$ ) clusters using Density Functional Theory based reactivity descriptors*.  
Journal of Physical Chemistry, Volumen 114, 6690-6703, 2010.
- [15] Saha, Soumen, Ram Kinkar Roy y Paul W. Ayers.  
*Are the Hirshfeld and Mulliken population analysis schemes consistent with chemical intuition?*.  
International Journal of Quantum Chemistry, Volumen 109, 1790-1806, 2009.
- [16] Savin, Andreas, Reinhard Nesper, Steffen Wengert, and Thomas E. Fässler.  
*ELF: The Electron Localization Function*  
Angewante Chemie, Edición en inglés Vol. 36, 1808-1832. Wiley, 1997.
- [17] Jensen, William.  
*A Quantitative van Arkel Diagram*.  
Journal of Chemical Education, Volumen 72, Número 5, 1995.
- [18] Scientific Computing & Modelling NV.  
*ADF User's Guide*.  
Vrije Universiteit, Theoretical Chemistry. Holanda, 2010.
- [19] Krüger, Daniel, et al.  
*Interaction of short-chain alkanethiols and thiolates with small gold clusters: Adsorption structures and energetics*.  
Journal of Chemical Physics, Volumen 115, Número 10, 2001.
- [20] Howell, James  
*Structure and bonding in cyclic thiolate complexes of copper, silver and gold*.  
Polyhedron, volumen 25, 2993-3005, 2006.

- [21] Kacprzak, Katarzyna, Olga López-Acevedo, Hannu Häkkinen y Henrik Grönbeck.  
*Theoretical Characterization of Cyclic Thiolated Copper, Silver, and Gold Clusters*  
Journal of Physical Chemistry, volumen 114, 13571-13576, 2010.
- [22] Grönbeck, Henrik, Michael Walter y Hannu Häkkinen.  
*Theoretical characterization of cyclic thiolated gold clusters*  
Journal of the American Chemical Society, Volumen 128, 10268-10275, 2006.
- [23] Ning, Chuan-Gang, Xiao-Gen Xiong, Yi-Lei Wang, Jun Li y Lai-Sheng Wang.  
*Probing the electronic structure and chemical bonding of the staple motifs of thiolate gold nanoparticles:  $Au(SCH_3)_2^-$  and  $Au_2(SCH_3)_3^-$ .*  
Physical Chemistry Chemical Physics, Volumen 14, 93239329, 2012.
- [24] Simpson, Carrie, et al.  
*Tiopronin Gold Nanoparticle Precursor Forms Auophilic Ring Tetramer*  
Inorganic Chemistry, Vol. 49, 10858-10866, 2010
- [25] Harkness, Kellen, Larissa S. Fenn, David E. Cliffler y John A. McLean.  
*Surface Fragmentation of Complexes from Thiolate Protected Gold Nanoparticles by Ion Mobility-Mass Spectrometry*  
Analytical Chemistry, Vol. 82, Número 7, 2010.