



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

FACULTAD DE CIENCIAS

Propiedades físicas de  
nanocúmulos bimetálicos de  
oro y cobre

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Físico

PRESENTA:

Moises Fabián Ramírez Lara

DIRECTOR DE TESIS:  
Dr. Luis Antonio Pérez López



Ciudad Universitaria, México, junio 2015



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

---

# DATOS DEL JURADO

1. Datos de alumno:

Ramírez

Lara

Moises Fabian

55-57452327

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias UNAM

306244331

2. Datos del tutor:

Dr.

Luis Antonio

Pérez

López

3. Datos del sinodal 1:

Dr.

Jorge Ramón

Soto

Mercado

4. Datos del sinodal 2:

Dra.

Vicenta

Sánchez

Morales

5. Datos del sinodal 3:

Dr.

Miguel

Cruz

Irisson

6. Datos del sinodal 4:

Dr.

Fernando

Salazar

Posadas

7. Datos del trabajo escrito:

Propiedades físicas de nanocúmulos  
bimetálicos de oro y cobre

141 p

2015

---

# DEDICATORIA

- A mis padres: Darío Ramírez Montes y Magdalena Lara Coroy.
- A mi hermano: Cuitlahuac Ramírez Lara.
- A mis tías y tíos.
- A la institución UNAM y a la Facultad de Ciencias.

---

# AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis padres y a mi hermano el apoyo incondicional que siempre me dieron, ya que sin ello hubiera sido imposible alcanzar mis metas.

Doy gracias infinitas a dios, quien siempre me inspiro para tener fe y nunca claudicar ante las adversidades.

Agradezco a mi tutor, el Dr. Luis Antonio Pérez López, por el apoyo y paciencia en la realización de este trabajo.

Le agradezco a la UNAM y a la Facultad de Ciencias, su invaluable apoyo para realizarme como físico y tener la inolvidable experiencia de haber realizado un intercambio académico en el extranjero durante un semestre.

Agradezco al Instituto de Física de la UNAM que, el cual me permitió disponer de sus servicios y a mis compañeros de cubículo por su apoyo y sugerencias.

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM IN106714 "Propiedades estructurales y electrónicas de sistemas de baja dimensionalidad". Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida.

Agradezco los recursos de supercómputo otorgados por la DGTIC por medio de los proyectos SC15-1-IR-27 y SC14-1-I-49.

---

# RESUMEN

En años recientes, los cúmulos bimetálicos formados por metales de transición, particularmente de oro (Au), cobre (Cu) y plata (Ag), han sido de gran interés en la ciencia de materiales debido a que sus propiedades físicas y químicas tales como la actividad catalítica y estabilidad, pueden ser mejoradas con respecto a la de los cúmulos monometálicos, potenciando su uso en aplicaciones tecnológicas como química del estado sólido, microelectrónica, catálisis, biología y medicina. Aunque estos elementos presentan propiedades similares en bulto, estos exhiben diferencias considerables a nivel nanométrico.

El objetivo de la presente tesis consiste en llevar a cabo un estudio sistemático de primeros principios de las propiedades estructurales y electrónicas de nanocúmulos bimetálicos neutros y cargados del tipo  $Au_nCu_{N-n}$  para los tamaños  $N = 2,3,\dots,8$  y composiciones  $n = 0,1,\dots,N$ . Para ello, primero se realizó una búsqueda global de los isómeros de mas baja energía usando algoritmos genéticos, modelando la interacción entre átomos con el potencial semiempírico de Gupta. Este método proporciona una distribución de isómeros de menor energía cuya estructura, tanto para los cúmulos neutros como para los aniónicos y catiónicos, fue posteriormente relajada con el procedimiento de gradiente conjugado usando las fuerzas obtenidas a partir de la teoría del funcional de la densidad (DFT), dentro de la aproximación del gradiente generalizado (GGA).

En particular, para cada tamaño, composición y carga se obtuvieron los isómeros cuya energía era la mas baja. La estabilidad de estos cúmulos se midió calculando la energía de exceso, la segunda diferencia de energía, la energía de cohesión para los cúmulos neutros y la brecha HOMO-LUMO, además, se encontró el grupo de simetría al que pertenece cada estructura. El potencial de ionización (vertical y adiabático) y la afinidad electrónica (vertical y adiabática) fue calculado para cada cúmulo comparándolo para ciertos casos con la literatura.

Para los cúmulos neutros se obtuvo que las configuraciones más estables coinciden con las de máxima energía de cohesión. Al comparar las energías de cohesión de los cúmulos monometálicos  $Au'_n$  y  $Cu'_n$  con carga  $\nu = -1,0,1$ , se encontró que en general las de oro tienden a ser mayores que las de cobre como es de esperarse a partir de los valores experimentales de las correspondientes energías de cohesión en bulto. Asimismo se encontró que las energías de cohesión de los cúmulos cargados y neutros satisfacen  $E_{coh}(X_n) < E_{coh}(X_n^-) < E_{coh}(X_n^+)$ , donde  $X = Au,Cu$ .

Se observó que todas configuraciones bimetálicas presentan un patrón de segregación en donde

el núcleo del cúmulo está formado por átomos de cobre mientras que los átomos de oro son segregados hacia la superficie del mismo.

Finalmente se estudiaron las transiciones de estructuras planas a tridimensionales de los cúmulos bimetalicos por medio de la densidad de estados electrónicos total y parcial. Se encontró que, en general, la contribución de la banda  $s$  a los estados ocupados es mayor en las geometrías planas que en las geometrías tridimensionales.

---

# ÍNDICE

<b>1. Introducción</b>	<b>3</b>
1.1. Síntesis	8
1.2. Métodos de caracterización	10
1.2.1. Espectrometría de masas	11
1.2.2. Espectrometría de movilidad iónica	11
1.2.3. Difracción electrónica de iones atrapados	13
1.2.4. Métodos ópticos de caracterización	14
1.2.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	18
1.3. nanocúmulos monometálicos	19
1.3.1. Nanocúmulos de Cobre	20
1.3.2. Nanocúmulos de Oro	21
1.4. Nanocúmulos bimetálicos	24
1.4.1. Nanocúmulos bimetálicos de Oro-Cobre	26
<b>2. Métodos de simulación computacional</b>	<b>29</b>
2.1. Potenciales modelo	29
2.1.1. Potencial de Gupta	29
2.2. Métodos de optimización global	30
2.2.1. Algoritmos Genéticos	31
2.3. Teoría del Funcional de la Densidad	34
2.3.1. Sistemas de muchos electrones	35
2.3.2. Aproximación de Hartree-Fock	37
2.4. Teoremas de Hohenberg-Kohn	40
2.5. Ecuaciones de Kohn-Sham	43
2.6. Aproximación del gradiente generalizado (GGAs)	47
2.7. Resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham	49
2.8. Logrando auto-consistencia	51
2.9. Pseudopotenciales	52
2.10. Conjunto de orbitales para las bases atómicas	54
<b>3. Resultados</b>	<b>57</b>
3.1. Propiedades estructurales	59
3.1.1. Nanocúmulos de $Cu_N^\nu$ con $N = 3, 4, 5, 6, 7, 8$ y carga $\nu = -1, 0, +1$ :	63

3.1.2.	Nanocúmulos de $Au'_N$ con $N = 3, 5, 6, 7, 8$ y carga $\nu = -1, 0, +1$ :	65
3.1.3.	Nanocúmulos bimetalicos $(Au_nCu_m)^\lambda$ con $n + m = 2 - 8$ y carga $\lambda = -1, 0, +1$	68
3.2.	Estabilidad de nanocúmulos de Au-Cu	78
3.3.	Estabilidad de cúmulos bimetalicos	86
3.4.	Cúmulos de la forma $Au_nCu$ y $AuCu_n$ con $n=1-7$	97
3.5.	Transferencia de carga	103
3.6.	Densidad de estados electrónica	106
3.7.	Afinidad electrónica y Potencial de ionización	125
3.8.	Conclusiones	131

---

---

# CAPÍTULO 1

---

## INTRODUCCIÓN

Los nanocúmulos son agregados que se encuentran entre unos cuantos y unos millones de átomos o moléculas. Estas estructuras pueden estar compuestas de átomos o moléculas idénticas, o bien de dos o mas especies diferentes, además de que pueden ser estudiadas en diferentes medios como son en haces moleculares, en fase vapor, en suspensiones coloidales, en aislamiento con matrices inertes o bien en superficies. Estos sistemas constituyen un estado intermedio de la materia entre las moléculas y los sólidos. No existe una definición universalmente aceptada que nos ayude a distinguir a un cúmulo de una nanopartícula, sin embargo todas las definiciones implican hablar de partículas compuestas de un número diferente de átomos  $N$ . En los cúmulos tenemos aglomerados de átomos compuestos de hasta  $N = 100$  átomos con un diámetro de entre 1-10 nm, mientras que para las nanopartículas este de 1-100 nm con un número de átomos en el rango de  $\log_{10} N = 2-7$  en la escala logarítmica [1, 2]. Una de las características mas importantes de estos materiales es que sus propiedades tales como las distancias interatómicas, las propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas se aproximan gradualmente al valor del material en bulto, conforme el numero de átomos que conforman al cúmulo crece [3]. En este trabajo, debido a la baja dimensionalidad de nuestros aglomerados usaremos el termino de nanocúmulo o cúmulo indistintamente.

Según la naturaleza de la superficie, los nanocúmulos puede clasificarse en libres, soportados y pasivados. Los nanocúmulos libres son inherentemente inestables debido a que poseen una energía de superficie alta, que produce que entre ellos se fusionen para producir cúmulos mas grandes o reaccionar con otras especies por lo que se suelen soportar en un sustrato o bien pasivarlos con el ligando mas apropiado. Los cúmulos soportados en un sustrato se encuentran fuertemente enlazados al material solido que normalmente se escoge de tal manera que tenga una área superficial alta. En este tipo de cúmulos, algunos átomos se encuentran enlazados al soporte (usualmente a través de enlaces covalentes fuertes), mientras que los átomos restantes están en la superficie. Los nanocúmulos que no se encuentran soportados en sustratos inorgánicos poseen ventajas en comparación con las que si los están. Por ejemplo las propiedades intrínsecas de estas partículas pueden ser encontradas sin considerar el efecto de interacción entre el soporte y el metal. Con el fin de explotar las propiedades de los cúmulos en diversas aplicaciones y en la creación de nuevos dispositivos, además de evitar la fusión bajo condiciones en donde exista una alta densidad de cúmulos, es necesarios pasivarlos con una capa de ligandos. Uno de los ligandos mas comunes para la pasivación de cúmulos metálicos es el monóxido de carbono (CO), como ejemplo tenemos al nanocúmulo bimetálico  $Ni_{24}Pt_{14}(CO)_{44}^{4-}$ . Para cúmulos bimetálicos o elementales compuestos de metales del grupo 11 ( $Cu, Au, Ag$ ) es necesario usar ligandos mas grandes como los Tioles ( $CH_3 - (CH_2)_n - SH$ ) que son buenos pa-

servidores de estos elementos en la superficie debido a la alta afinidad de enlace con estos metales [1].

Al igual que en las moléculas y sólidos, en los cúmulos existen cuatro tipos de enlaces: covalente, de van der Waals (o molecular), iónico y metálico [4]. El  $C_{60}$  es un buen ejemplo de lo que es un enlace covalente. Aquí el cúmulo exhibe una estructura atómica bien definida, con los electrones localizados a lo largo de las varias uniones entre los átomos. Los enlaces covalentes se dan usualmente en cúmulos pertenecientes al grupo de carbón y silicio en particular. Para un cúmulo de van der Waals tenemos como ejemplo al  $Ar_{13}$ , aquí cada átomo lleva consigo su propia nube electrónica el cual posee un leve solapamiento con los electrones pertenecientes a los átomos vecinos, este sistema puede ser considerado como una conjunto de átomos que interactúan débilmente. A diferencia del enlace molecular el enlace mas fuerte usualmente se logra a través del enlace iónico, como ejemplo tenemos al cúmulo  $Na_4F_4$ , en este sistema cuatro electrones se mueven del  $Na_a$  al  $F$ , esto produce cuatro cationes  $Na^+$  sin electrones de valencia y cuatro aniones  $F^-$  con la carga electrónica bastante bien localizada, el enlace aquí es debido a la interacción de Coulomb entre entre las cargas positivas y negativas. Por ultimo tenemos a los cúmulos metálicos los cuales constituyen una clase intermedia entre los cúmulos desenlazados de van der Waals y los cúmulos iónicos (o covalentes) que poseen un enlace fuerte. Como ejemplo para el enlace metálico tenemos al  $Na_8$  en donde la densidad electrónica se extiende de una forma mas o menos suave sobre el sistema entero. Es común que en los cúmulos metálicos los electrones de valencia pertenezcan al sistema como un todo y se vuelvan independiente de los iones a lo que pertenecen.

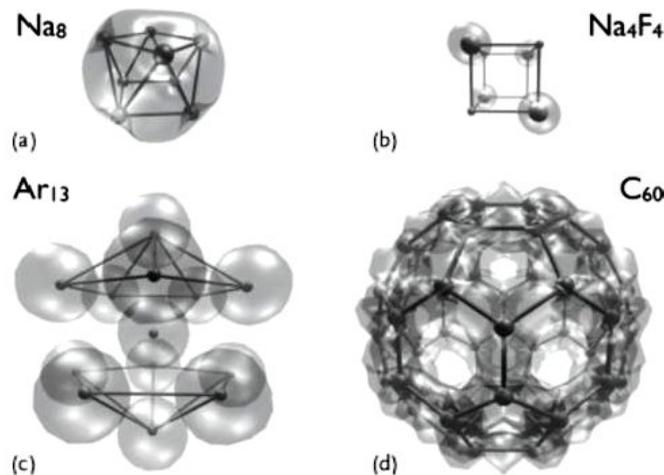


Figura 1.1: Ejemplos de los cuatro tipos de cúmulos de acuerdo al tipo de enlace. Los iones se indican como pequeñas bolas y la nube electrónica por medio de un gris transparente. Los átomos vecinos se conectan por medio de barras para una mejor visualización de la estructura electrónica.

Para este nuevo tipo de materiales se presentan propiedades que difieren de los átomos, moléculas individuales y de la materia en bulto. Una característica de estos materiales es que sus propiedades dependen del tamaño del nanocúmulo. Tenemos ejemplos donde la geometría y la estabilidad energética pueden cambiar de manera drástica modificando el tamaño, como es el caso de los

nanocúmulos metálicos alcalinos con tamaños de hasta miles de átomos (también para pequeños tamaños de *Cu* y *Ag*), donde conforme al modelo de Jellium <sup>1</sup> se tienen ciertas nuclearidades que son relativamente más estables que otras (números mágicos) debido a que poseen capas electrónicas llenas [5, 6]. Por el contrario, para los nanocúmulos compuestos de metales de transición y algunos metales pertenecientes al grupo principal<sup>2</sup> (por ejemplo el *Al*, *Ca* y *Sr*), se poseen números mágicos que corresponden a los nanocúmulos compuestos de una sucesión de capas poliédricas de átomos (capas geométricas) donde la energía relativa de un cúmulo está determinada por los efectos de los átomos en su interior y en la superficie además de la forma en que estos interactúan [7].

Una característica que es importante mencionar para los nanocúmulos es que la estructura de su banda de valencia difiere a la de un cristal infinito. Esto se debe a las siguientes razones:

- Tomando en cuenta que la razón entre el número de átomos en la superficie y en la región en bulto se aproxima a la unidad para los nanocúmulos, el potencial que experimentan los electrones de valencia será diferente al potencial periódico que experimentarían en un cristal infinito debido a que en estos sistemas la porción de átomos en la superficie es pequeña comparada con la del bulto.
- Los estados electrónicos en la superficie generan la mayor contribución a la densidad de estados (DOS).
- Tenemos que la densidad de estados electrónica de los nanocúmulos es afectada al colocarlos en una superficie (sustrato) debido a las interacciones de la superficie con el metal. Es importante determinar para qué tamaños la densidad electrónica de estados empieza a diferir del comportamiento del material en bulto (ver 1.2).

Las nanopartículas son actualmente un campo de intensa investigación y esta abarca una gran variedad de aspectos, por ejemplo en el estudio de las propiedades espectroscópicas y magnéticas de semiconductores de tamaño cuántico, en síntesis y catálisis de nanocúmulos metálicos estabilizadas con ligantes y polímeros, en estudios espectroscópicos de nanocúmulos en estado gaseoso, fotoquímica de nanocúmulos semiconductoras y en el surgimiento de propiedades ópticas no lineales de cristales metálicos dopados con nanocúmulos. Los nanocúmulos metálicos pueden ser producidos por medios físicos y químicos. Los métodos físicos (que comúnmente conllevan a una deposición de vapor) implican en principio una subdivisión de un material en bulto (material cuyas propiedades físicas y químicas son las mismas en todo su volumen), este vendría a ser el precursor de la nanocúmulo. En el procedimiento químico se empieza desde la reducción de los iones metálicos <sup>3</sup> a átomos metálicos seguido por una agregación de átomos en forma controlada [9]. Desde el punto de vista de la producción en masa de los nanocúmulos los métodos químicos han tenido mayor interés debido a su mayor efectividad y sencillez con la que se pueden crear nuevos materiales.

Debido a la inestabilidad de los cúmulos libres estos se suelen controlar estructuralmente por medio de ligantes, como ejemplo tenemos a el nanocúmulo *Au<sub>55</sub>*, el cual puede ser considerado

---

<sup>1</sup>En el modelo del gas de electrones homogéneo (Jellium) se concibe al cúmulo de átomos como a un átomo de mayor tamaño y aislado, donde la distribución de carga de los núcleos iónicos es remplazada por una distribución constante y positiva de carga (densidad de Jellium). A los electrones de valencia en este modelo se les considera sujetos a un potencial efectivo esférico y simétrico que describe la distribución de carga positiva

<sup>2</sup>Los elementos representativos o grupo principal son aquellos en los cuales se basó tempranamente la química y que encabezan la tabla periódica, y son además los que manifiestan el comportamiento de periodicidad más fuerte en la tabla periódica, es decir, que si ordenamos a los elementos en orden ascendente con respecto a su número atómico, sus propiedades se repiten o presentan variaciones periódicas.

<sup>3</sup>Estructura molecular que se encuentra formada por un átomo central entrelazado a un arreglo ordenado de otros grupos de átomos que lo rodean llamados ligandos.

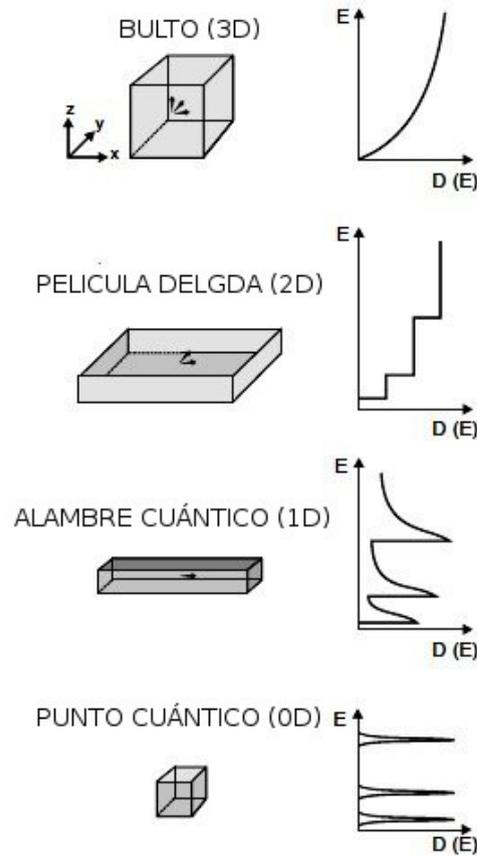


Figura 1.2: Densidad de estados electrónica para puntos cuánticos (0-D), nanoalambres (1-D), película cuántica (2-D) y un material en bulto (3-D) [8]

como una de las estructuras más significativas debido a que el arreglo de los átomos de oro como de las moléculas ligantes está bien definido además de poseer un tamaño ideal ( $\sim 1.4$  nm) para su uso en catálisis y la potencial aplicación en la construcción de sensores químicos como en componentes electrónicos orgánicos [10, 11, 12]. En el caso de los nanocúmulos metálicos estabilizados por medio de polímeros, la estructura y el arreglo de las partes del polímero no se conocen con precisión pero para los átomos del metal sí se pueden analizar con precisión. La producción de estos nanocúmulos metálicos perfectamente mono-dispersados<sup>4</sup> es por supuesto un reto en el sentido experimental, aun así es de esperarse que propiedades especiales surjan a pesar de no existir homogeneidad. Una forma de estabilizarlos además de controlar la dispersión homogénea y el tamaño de los nanocúmulos se logra usando materiales porosos que sirvan como soporte para estas partículas. Los nanocúmulos estabilizados en estos medios porosos se les llama nanocúmulos soportados. Una de las ventajas de usar estos soportes es que se pueden generar centros específicos de adsorción o interacción, controlar el crecimiento, reducir la agregación de los nanocúmulos además de que son fáciles de reciclar y rehusar (propiedad importante en catálisis). El tamaño y forma de los nanocúmulos puede controlarse mediante el manejo de las propiedades estructurales del soporte. Sin embargo es difícil inferir la estructura geométrica y electrónica de un cúmulo libre del correspondiente cúmulo soportado en una superficie debido a que estos son perturbados por el sustrato. En general los nanocúmulos (viniendo de una solución líquida o en fase gaseosa, donde la selección por tamaños es posible) son

<sup>4</sup>Los sistemas con partículas mono-formes del mismo tamaño se denominan mono-dispersas, y aquellos cuyas partículas son de tamaño desigual se les denomina sistemas hetero-dispersos o poli-dispersos.

depositadas en un sustrato (tal como el grafito, silicio, o un óxido inorgánico) o en una matriz de gas inerte. Mientras existen experimentos en los que es posible estudiar a los cúmulos individuales por medio de técnicas microscópicas, cuando las partículas están soportadas es difícil inferir la estructura geométrica y electrónica del cúmulo individual debido a que estos cúmulos pueden ser perturbados por el sustrato [13, 7]. En la teoría de orbitales moleculares (OM), las propiedades metálicas están asociadas con la diferencia entre la energía del orbital molecular más alto ocupado y el OM desocupado más bajo (brecha HOMO-LUMO) que es cero (o muy pequeño). En cúmulos metálicos pasivados suficientemente grandes, los átomos en el interior no sienten la interacción de los ligandos que pasivan al cúmulo, por lo que presentan estados electrónicos similares al material en bulto con una brecha HOMO-LUMO casi cero, por lo que tienen propiedades metálicas. Sin embargo los átomos presentes en la interfase metal-ligando tienen una densidad local de los estados electrónicos que se parece a la de un semiconductor. En cúmulos metálicos pasivados pequeños, la brecha HOMO-LUMO es grande no solo para los átomos en la superficie sino también para los que se encuentran en el interior de cúmulo.

Una de las propiedades químicas más destacadas de los nanocúmulos metálicos está relacionada con catálisis. Resulta que el tamaño de la partícula no solo afecta la actividad química sino también la selectividad de la catálisis <sup>5</sup>. Dentro de los sistemas modelo más interesantes en el campo de la catálisis se encuentran los nanocúmulos de oro. Aunque el oro en bulto es prácticamente inerte, las partículas de oro de tamaño nanométrico muestran una alta actividad para varias reacciones, por ejemplo, a la oxidación a bajas temperaturas del *CO* o a la oxidación parcial de hidrocarburos [14, 15].

Los nanocúmulos bimetálicos, compuestas de dos o más especies metálicas, han atraído un mayor interés a diferencia de las que están compuestas de una sola especie (monometálicas) tanto en el aspecto científico y tecnológico debido a que mejoran las propiedades catalíticas. Una de las razones en la mejora de las propiedades en los cúmulos bimetálicos es que existe una interacción mutua entre diferentes átomos vecinos. Las propiedades físicas y químicas de estos cúmulos, pueden ser modificadas variando el tamaño, geometría, la fracción de volumen que ocupan además de la distribución y composición. Las aleaciones de oro y cobre forman soluciones sólidas, desde que sus radios atómicos son relativamente similares (1.442 Å para el oro y 1.278 Å para el cobre). Estas además forman facetas ordenadas en bulto en las composiciones  $Au_3Cu$ ,  $AuCu$  y  $AuCu_3$  [7].

Se ha mostrado que por el proceso de enfriamiento térmico en aire de los nanocúmulos de  $Au_3Cu_3$  (generadas por implantación iónica en silicio), se extrae la mayor electronegatividad del cobre que inicialmente se encuentra en el compuesto  $Cu_2O$ . Un enfriamiento prolongado tiene como resultado la extracción del cobre obteniendo un óxido de *CO* que es termodinámicamente más estable [9].

La combinación de metales con electrones de valencia en 3d (por ejemplo Co y Ni) con momentos magnéticos locales grandes con metales en 4d (por ejemplo Rh) con un fuerte acoplamiento de espín órbita podría dar como resultado una forma efectiva de obtener materiales con un momento magnético alto y anisotrópicos que serviría para la producción de grabadoras magnéticas de alta densidad. De igual forma los nanocúmulos bimetálicas Fe-Pt (con capas de valencia 3d y 5d respectivamente) y Co-Pt son candidatas para dispositivos magnéticos de alta densidad utilizadas para almacenar información debido a su anisotropía magnética alta con una susceptibilidad magnética alta [7, 16].

---

<sup>5</sup>La selectividad representa cuanto del producto deseado en una reacción se forma respecto al no deseado

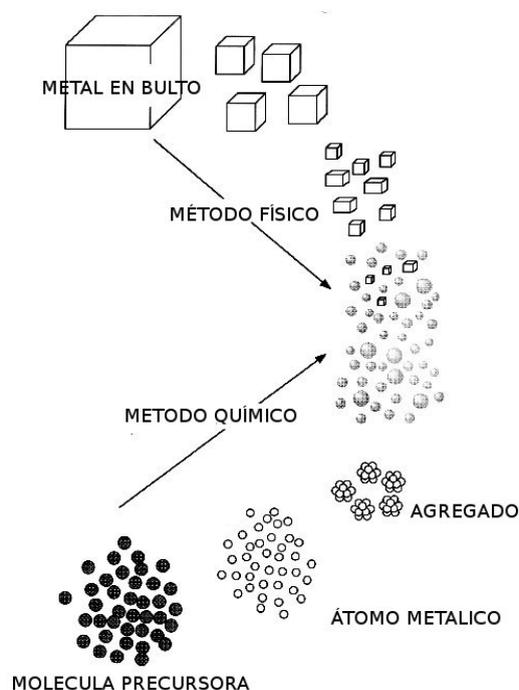


Figura 1.3: Esquema de los métodos usados para la preparación de nanocúmulos metálicas

## SÍNTESIS

1.1

Las nanocúmulos pueden ser preparadas de distintas maneras: por subdivisión de metales en bulto (método físico) y por el crecimiento de partículas partiendo de átomos metálicos (agregación) y por medio de precursores moleculares o iónicos (método químico). El control de la agregación atómica es el paso más importante para controlar el tamaño y la uniformidad de las partículas metálicas y es por eso que el método químico presenta ventajas sobre el físico.

Fue Michael Faraday quien primero propuso un método experimental para producir nanopartículas metálicas dispersados en un medio acuoso (sistema coloidal). Por este método las nanopartículas son producidas por reducción química de sales metálicas en solución, en presencia de los estabilizadores apropiados. En el experimento de Michael Faraday se usan iones de citrato con el fin de reducir iones de  $Au^{(III)}$ , controlar el tamaño y estabilizarlos [17, 18].

La segunda etapa en la investigación de estos nuevos elementos fue llevada a cabo por Nord y Turkevich que introdujeron a las nanopartículas metálicas en el campo de la catálisis. Siguiendo la idea de Faraday de introducir una sustancia gelatinosa en oro coloidal con el fin de protegerlas de la acción de las sales, Nord y colaboradores sofisticaron esta idea usando polímeros sintéticos como un coloide protector de nanocúmulos de Pt y Pd las cuales fueron aplicadas en catálisis.

En la práctica la reducción puede ir precedida o seguida por la interacción entre las especies metálicas y los polímeros. Si la reducción precede a la interacción las propiedades estructurales de

las nanopartículas metálicas están determinadas por las variables involucradas en la reducción. En el caso en que la interacción precede a la reducción las fuerzas de interacción entre los polímeros y los iones metálicos pueden afectar el tamaño como su estructura (ver figura 1.4). En el proceso de interacción del metal con el polímero un complejo de iones metálicos con un polímero estabilizador se forma primero seguido de una reducción de los iones metálicos bajo condiciones templadas. Subsecuentemente los átomos metálicos así producidos siguen manteniendo una interacción con el polímero. Sin embargo si la reducción precede la interacción, la formación de un complejo entre los polímeros con los iones metálicos no podría ocurrir y la agregación de los átomos controlados no podrían ser bien estabilizados por medio de los polímeros [9].

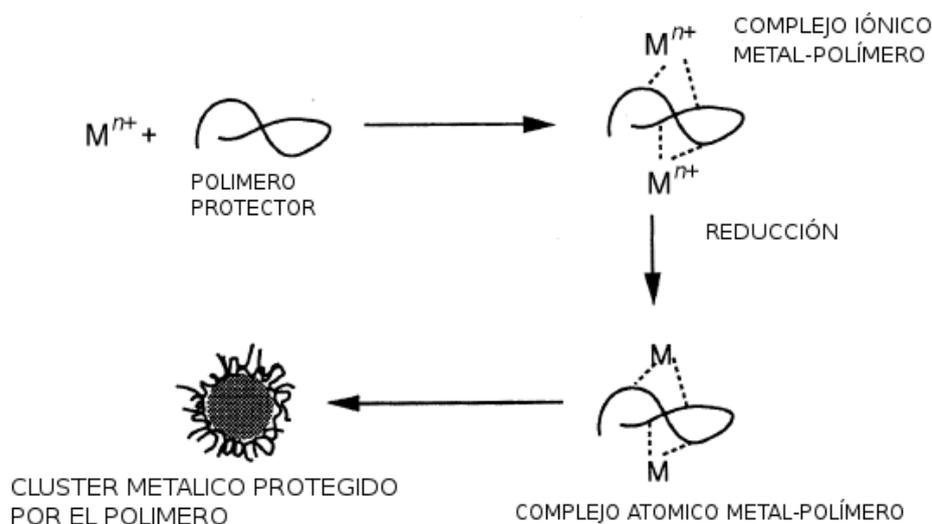


Figura 1.4: Esquema ilustrativo del proceso de reducción de sales metálicas en presencia de un polímero como estabilizador.

Los nanocúmulos libres pueden ser producidos gracias a una fuente de nanocúmulos cuyas etapas para su sintetización contemplan un proceso de vaporización (producción de átomos y moléculas en el estado gaseoso), de nucleación (una condensación inicial de los átomos o moléculas para formar el núcleo del nanocúmulo), de crecimiento (en donde se adhieren mas átomos o moléculas al núcleo anteriormente formado) y por ultimo la fase de agregación o fusión (en donde se mezclan pequeños nanocúmulos para formar unos de tamaño mayor). Además del crecimiento los cúmulos también pueden ser reducidos por medio de fragmentación o evaporación. En muchos experimentos de haces los nanocúmulos inicialmente son sometidas a una expansión supersónica. Una expansión isoentálica y adiabática de los nanocúmulos desde una región de condensación de alta presión dentro de una boquilla estrecha en vacío da como resultado un enfriamiento promoviendo la condensación hasta que un haz estrecho de nanocúmulos se forme. Existe una región libre de interacciones donde donde virtualmente no hay colisiones entre los nanocúmulos por lo que se pueden estudiar sus propiedades de manera aislada [7, 4, 19].

La fuente de nanocúmulos por vaporización láser fue creada por Smalley en 1983. En este dispositivo se combina la generación de un plasma o vapor de un metal determinado por medio de someterlo a un láser pulsante que calienta al metal (ablación), produciéndose una transición a la

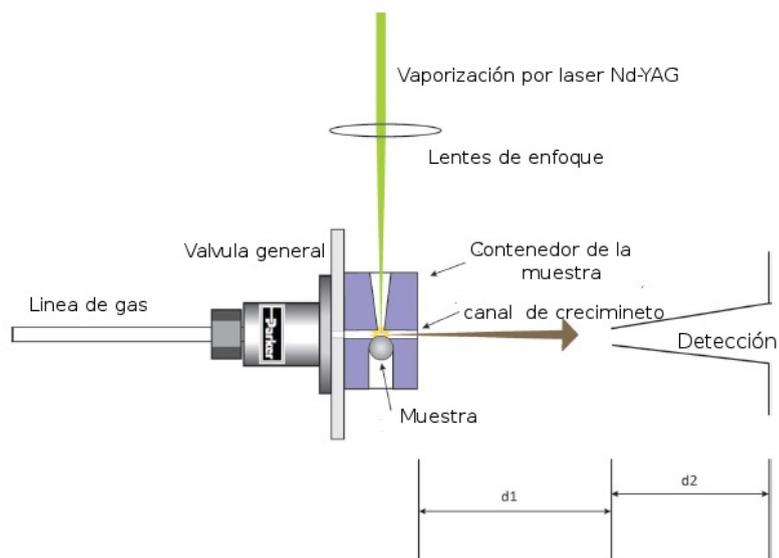


Figura 1.5: Esquema general del diseño estándar de una fuente de cúmulos por vaporización láser.

fase vapor, se sigue el subsecuente enfriamiento por expansión supersónica pulsada de un gas inerte. En el diseño original la salida del láser pulsante es enfocada a una barra metálica que puede rotar y trasladarse a través del láser (foco) para una buena ablación en la superficie y propiciar las condiciones adecuadas para la formación de cúmulos debido a que si el láser impacta de forma continua una misma área de la superficie del blanco se puede producir un desgaste y por lo tanto el láser ya no arrancaría material de la superficie del metal. El vapor metálico es atrapado en una región conteniendo helio frío después de la mezcla se produce una expansión. El rápido enfriamiento (por medio de un proceso adiabático) hace que el vapor forme las nanocúmulos por las múltiples colisiones atómicas [20].

Los cúmulos libres que están compuestos de dos metales distintos pueden ser producido por medio de la ablación de un metal, este puede ser un alambre de aleación, de dos alambres de distintos elementos, o bien de una mezcla de partículas pequeñas del metal (polvo metálico), produciendo una fase gaseosa en el metal. Otra forma de obtenerlos es por medio de la evaporación de dos metales por medio de hacer pasar una descarga eléctrica intensa. Los átomos vaporizados se condensan para formar cúmulos que crecen conforme son transportados desde la fuente por medio de un gas inerte (un gas que no reacciona bajo determinadas condiciones de presión y temperatura). Estos cúmulos libres solo pueden sobrevivir bajo condiciones de baja presión en los haces moleculares, siendo depositadas en superficies o en una matriz.

## MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

1.2

Se pueden distinguir entre métodos directos e indirectos para la determinación de las propiedades estructurales de los nanocúmulos. Los métodos directos se refieren a la medición de secciones transversales de colisión o bien de la medición de patrones de difracción cuyos resultados deben ser comparados con modelos teóricos para la determinación de su estructura. Los métodos indirectos se basan en el análisis de datos espectroscópicos o termoquímicos.

Varias técnicas para el análisis de nanoestructuras han sido usadas para la caracterización de propiedades estructurales, ópticas y catalíticas. Entre las técnicas más aplicadas para el estudio del tamaño, distribución de tamaño, forma y fórmula molecular se suele usar microscopía electrónica de transmisión [Transmission electron microscopy (TEM)], microscopía electrónica de transmisión de alta resolución [high resolution transmission electron microscopy (HRTEM)] y espectrometría de masas. La espectroscopia en el ultravioleta visible (UV-Vis) y de fluorescencia son usadas para estudiar propiedades ópticas.

Debido al efecto del confinamiento cuántico de los nanocúmulos metálicos muy pequeños, las estructuras electrónicas discretas como las moléculas poseen propiedades ópticas que significativamente difieren a su contraparte en bulto. Por medio del espectro de absorción en el ultravioleta visible se puede obtener información valiosa de las propiedades ópticas en el proceso de formación de los nanocúmulos.

---

### 1.2.1. Espectrometría de masas

Por medio de la espectrometría de masas es posible visualizar el espectro de abundancia para un conjunto de cúmulos, es decir que por medio de este método experimental es posible descubrir los cúmulos que son significativamente más estables que otros en una secuencia de diferentes tamaños ya sea para cúmulos monometálicos o bimetálicos. A pesar de la simplicidad que implica este método de caracterización (se mide el número de cúmulos para un tipo y tamaño específico) la espectrometría de masas provee información evaluable acerca de las propiedades estructurales del cúmulo. El problema de encontrar los cúmulos que estén caracterizados por una mayor abundancia es similar en cierto sentido al caso de la abundancia de isótopos nucleares en el universo. En nuestra galaxia, algunos núcleos específicos con un número de neutrones específico son más abundantes que sus núcleos vecinos, esto refleja el hecho de que tenemos capas cerradas para este núcleo en específico dotándolo de mayor estabilidad. El mismo patrón es observado en ensamblajes de cúmulos metálicos, donde los electrones se comportan como fermiones casi libres comportándose como nucleones en el núcleo. La diferencia que existe entre los núcleos y los cúmulos metálicos es que los primeros pueden ser producidos para un tamaño arbitrario.

El típico aparato usado para medir masas es el espectrómetro de tiempo de vuelo (time of flight (TOF) spectrometer) que ciertamente es uno de los espectrómetros más simples y baratos y por lo tanto se suele usar más frecuentemente en el laboratorio. En este experimento es necesario ionizar al cúmulo de tal manera que al acelerar al cúmulo gracias a aplicarle un campo eléctrico estático (capacitor) hasta un potencial  $V$ , podemos medir la relación  $q/m$  por medio de medir la velocidad del cúmulo en una región libre del campo por medio de la relación  $v = \sqrt{2Vq/m}$ . El cúmulo toma un tiempo  $\Delta t$  para alcanzar el final de la región libre de campo (longitud  $D$ ) por lo que usando la relación  $\Delta t = D/v$  es posible medir la masa  $m$  del cúmulo y por medio de métodos computacionales asociarle una estructura específica [4].

---

### 1.2.2. Espectrometría de movilidad iónica

La espectrometría de movilidad iónica (Ion-mobility spectrometry) es un método para obtener información estructural de los nanocúmulos cargados negativamente en una fase gaseosa por medio de su movilidad reducida  $K_0$  en gas de fondo (frecuentemente helio). La movilidad puede ser obtenida midiendo el tiempo de desviación  $t_D$  de los iones jalados por el campo magnético  $E_D$  a

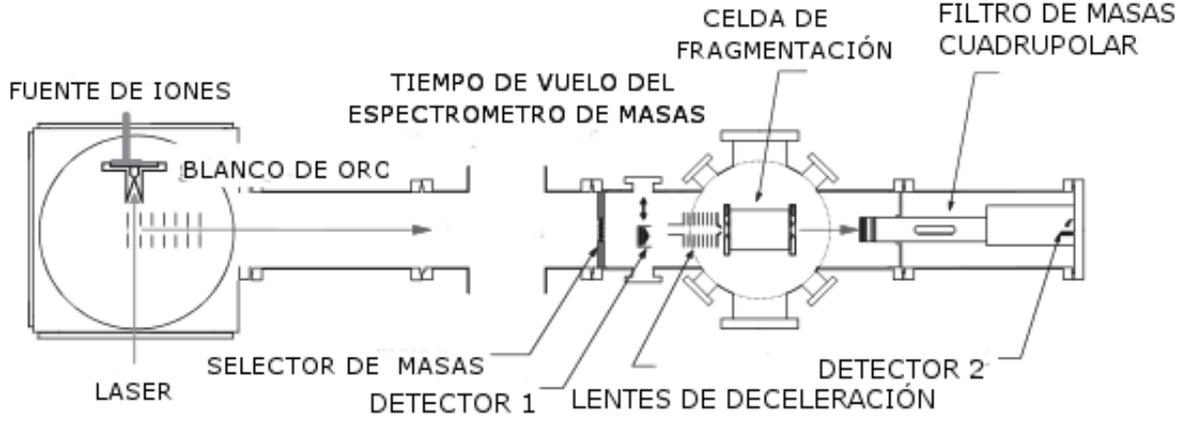


Figura 1.6: Espectrometría de movilidad iónica

través de una celda que es llenada con el gas de fondo a una presión  $p$  y temperatura  $T$ .

$$K_0 = \frac{L}{t_D E_D} \frac{p}{1013 \text{ mbar}} \frac{273,2 \text{ K}}{T} \quad (1.1)$$

De la movilidad, sección transversal de colisión experimental  $\Omega_{exp}$  puede ser obtenido fácilmente.

$$\Omega_{exp} = \frac{3q}{16N_0 K_0} \sqrt{\frac{2\pi}{\mu k_B T}} \quad (1.2)$$

Donde  $q$  es la carga del ion,  $N_0$  es la densidad de número del gas de fondo y  $\mu$  la masa reducida del helio y del ion. La interacción entre la molécula neutra y del ion comprende dos contribuciones: La interacción atractiva ( $\frac{1}{r^4}$ ) dipolar inducida por la carga, que aumenta con la polarización de la molécula neutra, y la repulsiva debida a al radio de Van del Waals del ion y la molécula. Cuando se usa helio como gas de fondo con una polarización extremadamente pequeña, la atracción atractiva puede ser despreciada y la sección transversal de colisión medida corresponde esencialmente a la sección transversal geométrica (esfera dura). Esto facilita la comparación de los datos experimentales con la teoría. Tenemos que de obtener la estructura candidata [por medio de una optimización geométrica con la teoría funcional de la densidad (DFT)], se puede obtener la sección transversal teórica  $\Omega_{teo}$  ya sea por el modelo de aproximación de proyecciones ó por el de dispersión de esferas dura que es un método exacto. Ambos modelos tratan al nanocúmulo cargado compuesto de un conjunto de átomos con la forma de una esfera dura con carga y radio específico. Si las secciones transversales teóricas y experimentales difieren en una cantidad mayor que la incertidumbre experimental en conjunto (comúnmente alrededor del 2%), para una estructura candidata, esta estructura puede ser descartada. Este método como podemos ver no nos puede mostrar que una estructura candidata sea estrictamente valida.

El instrumento usado para determinar las movilidades iónicas esta compuesto por una fuente de vaporización láser, un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo, un filtro de masas pulsado cuyo finalidad es dejar pasar los nanocúmulos con una masa específica, unos lentes de desaceleración que permiten ajustar la energía de inyección o sea la energía de los iones entrando en la celda de

fragmentación (típicamente de 100-300 eV en el marco de referencia del laboratorio), una celda de fragmentación de helio y un filtro de masas cuadrupolar para remover los productos de fragmentación [20].

### 1.2.3. Difracción electrónica de iones atrapados

La difracción de electrones en fase gaseosa es un método bien establecido para obtener las estructuras de moléculas neutras. Una variación de este enfoque fue desarrollado para la medición de masas de  $10^5$  iones con una masa específica almacenados en una trampa (de Paul) de iones cuadrupolar a temperatura variable. El dispositivo de difracción electrónica de iones atrapados (TIED) esta basado en este diseño. Los cúmulos iónicos (obtenidos por medio de una fuente de cúmulos basado en el magnetrón) son inyectados dentro de la trampa de Paul, que a la ves esta contenida en una cámara de difracción en ultra alto vacío (UHV). Dentro de esta cámara, todos los componentes (detector de iones, trampa de iones y detector de electrones) de UHV están montadas en un sistema de tres varillas centradas en la salida las pistola de electrones colineal, con el fin de mantener una simetría cilíndrica. Los iones que salen de la fuente de iones (MCS) son guiados por un mecanismo de dirección electrostático, enfocando los elementos entre un radio frecuencia (de 300 kHz de RF) de la trampa de iones cuadrupolar. La trampa de iones es usada para la captura de iones, selección de masas, almacenamiento de iones y detección. La temperatura de la trampa puede ser regulada entre 100 y 650 K. Los electrones que sale con una energía alta (de 40 keV, aproximadamente d  $2\mu A$ ) de la pistola de electrones con una longitud focal grande pueden cruzar la nube de iones atrapados. Los electrones dispersados son detectados por un ensamble compuesto por una pantalla de fósforo, ajustada para detectar electrones este rango de energía. El haz de electrones principal no dispersado es capturado por una copa de Faraday de un eje.

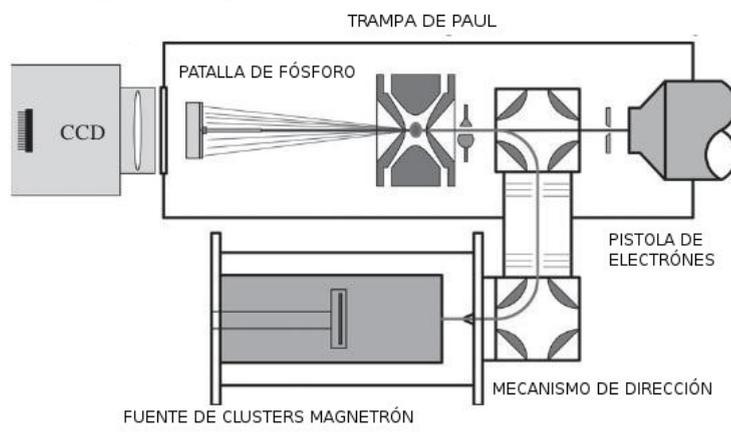


Figura 1.7: Difracción electrónica de iones atrapados

El ciclo experimental para el TIED comprende una secuencia de pasos individuales. Se empieza por capturar los nanocúmulos aniónicos que surgen del haz de iones. Con el fin de maximizar la razón de captura, la trampa de iones es llenada simultáneamente con helio a una presión de  $10^{-3}$  mbar. Alrededor de  $10^5 - 10^6$  nanocúmulos aniónicos son capturados, seleccionados por masa, y enfriados (gracias a las colisiones con las partículas de  $He$ ) hasta alcanzar la temperatura de la trampa. Después de bombear bajo las condiciones de ultra alto vacío, el haz de electrones es apagado, y un patrón de difracción se forma por la pantalla de fósforo que se integra a una cámara

del dispositivo de doble carga cámara por aproximadamente 30 s. Después de la lectura de salida de la cámara los cúmulos restantes en la trampa son detectados. Con el fin de remover el fondo experimental, la misma secuencia se repite pero sin los cúmulos en la trampa. esto genera una medida de referencia. Este proceso se repite hasta tener un signo de que la razón de ruido es alcanzado. El tiempo de medición de todo el proceso es típicamente de 14 a 16 horas. Después de todo esto se realiza un ajuste a la función de dispersión molecular teórica (con los parámetros dados por el número de átomos, las distancias  $r_{ij}$  entre los átomos y otros factores de escala) con la función de dispersión experimental .

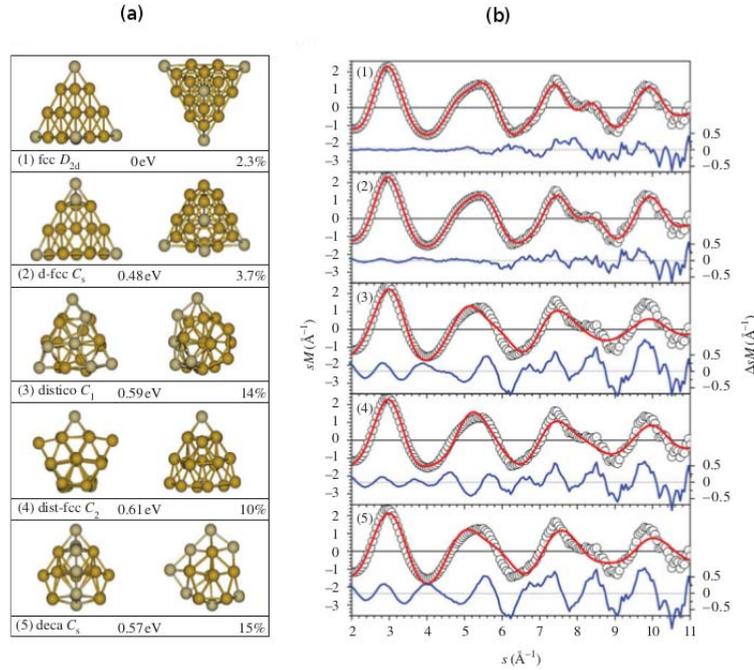


Figura 1.8: Estructuras de mínima energía propuestas para  $Au_{20}^-$ , en donde se compara los datos para la dispersión sM obtenida experimentalmente (círculos) y los obtenidos por medio de simulación (líneas rojas) obtenidas de las estructuras de (1)-(5) por medio de DFT. Los trazos en azul son los residuos.

La gran reproducibilidad de los datos obtenidos por este método ha sido demostrada para diversos experimentos que estudian nanocúmulos con una estructura similar pero de diferente carga (como es el caso de  $Ag_{55}^+$  y  $Ag_{55}^-$ ) donde los parámetros de ajuste son idénticos dentro del error experimental. Las siguientes figuras muestran los resultados experimentales obtenidos por Detlef Schoss y colaboradores para nanocúmulos de oro ionizados libres de ligantes [20].

#### 1.2.4. Métodos ópticos de caracterización

Cuando la materia es expuesta a la luz un número de procesos posibles pueden ocurrir dependiendo de la frecuencia e intensidad de la onda.

- La luz puede ser absorbida.

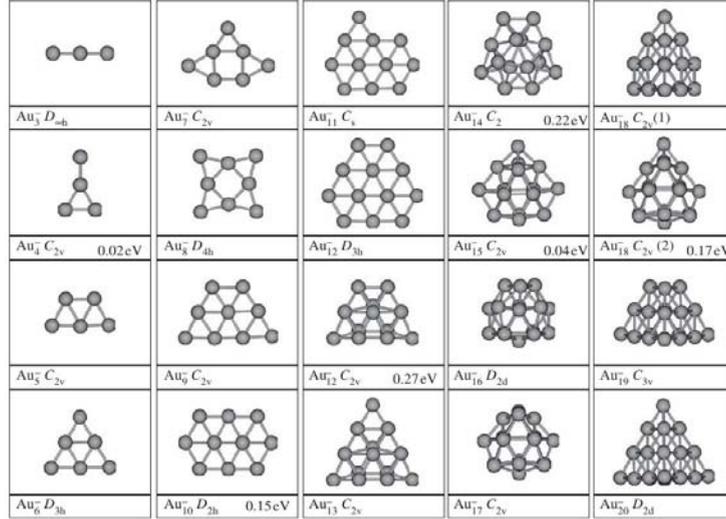


Figura 1.9: Estructuras de mínima energía obtenidas por movilidad iónica y difracción electrónica de iones atrapados para nanocúmulos de oro cargados negativamente.

- La luz puede ser dispersada a la misma frecuencia (Dispersión de Mie o Rayleigh).
- La luz absorbida puede ser remitida (Fluorescencia).
- El campo electromagnético local de la luz incidente es mejorada, por consiguiente se mejora cualquier señal espectroscópica de las moléculas en la superficie del material por lo que se logra una resolución espectroscópica en la superficie del material, como es el caso de la dispersión de Raman mejorada en la superficie [surface-enhanced Raman Scattering (SERS)].

En el caso de los nanocúmulos, todos estos procesos son mejorados apreciablemente debido a la interacción de la luz con los electrones libres de las partículas metálicas. Cuando los nanocúmulos metálicas de oro son expuestas a la radiación de la luz, el campo eléctrico de la luz produce la oscilación colectiva de los electrones de la banda de conducción en la superficie del nanocúmulo, con respecto a su núcleo iónico. La oscilación coherente de los electrones libres del metal en resonancia con el campo electromagnético se le llama resonancia plasmónica de superficie [Surface Plasmon Resonance (SRP)]. Para nano-esferas de oro, la resonancia ocurre en la región del espectro visible de aproximadamente 520 nm, que es la causa por la que se observa un color rojo en nanocúmulos en soluciones acuosas [21]. La siguiente figura resume los procesos ópticos que pueden ocurrir cuando se produce la interacción de la luz con las nanocúmulos de oro (AuNCs).

**Espectroscopia fotoelectrónica (PES):** El proceso fundamental en espectroscopia fotoelectrónica es el efecto fotoeléctrico que consiste en la absorción de un fotón de suficiente energía por un átomo o un ensamble de átomos produciendo la emisión de un electrón. Dependiendo del estado de la carga inicial del sistema, este proceso es llamado fotoionización (sistemas cargados positivamente) o foto-separación (sistemas cargados negativamente). Para cúmulos aniónicos este proceso puede ser descrito como.

$$M_n^- + h\nu \longrightarrow M_n^* + e^- \quad (1.3)$$

En donde la estrella en el cúmulo neutro  $M_n^*$  no es necesariamente su estado base. La energía cinética de esta dada por (donde EA es la afinidad electrónica adiabática).

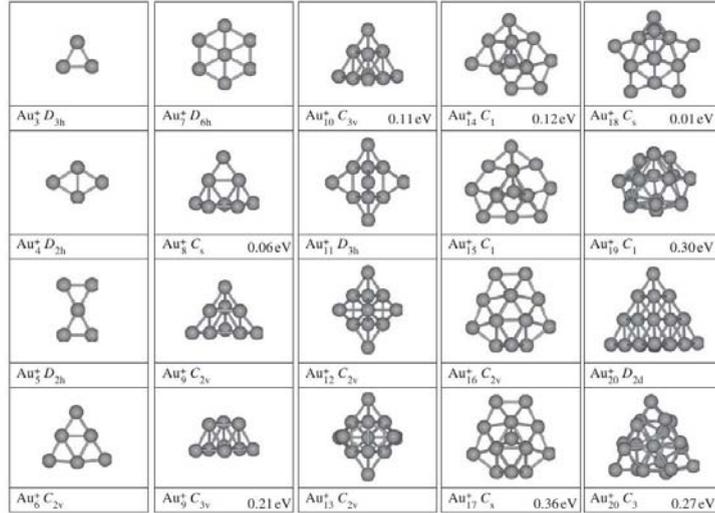


Figura 1.10: Estructuras de mínima energía obtenidas por movilidad iónica y difracción electrónica de iones atrapados para nanocúmulos de oro con carga positiva.

$$E_{kin} = h\nu - EA - E(M^*) \quad (1.4)$$

La espectroscopia por fotoemisión (PES) es una herramienta que ha permitido la medición de la estructura electrónica de diversos nanomateriales metálicos por medio de obtener la densidad de estados electrónica en la región de la banda de valencia, en el umbral de ionización y en la región donde se encuentran los electrones ligados al núcleo (que no participan directamente en los enlaces). La fotoemisión transforma la distribución de energía de los electrones (enlazados a la región que se quiere estudiar de la muestra) en una distribución de energía cinética de los electrones.

La espectroscopia por fotoemisión de electrones utiliza fotones ultravioletas o rayos X. Esta técnica se basa en la irradiación con fotones monocromáticos de energía  $h\nu$  en un sólido, produciendo la excitación de sus electrones, al recorrer pocos caminos libres medios del material, algunos son capaces de pasar a la espectro de energía continua (escapan al vacío), estos electrones son analizados por medio de un analizador de energía que mide la energía cinética de los foto-electrones. Por medio de conocer la energía cinética KE y la energía del fotón incidente podemos conocer la energía de enlace del sólido (los estados de valencia o del núcleo dependiendo del valor de  $h\nu$ ) mediante la relación:

$$h\nu = KE + BE + \phi \quad (1.5)$$

Donde KE es la energía cinética de los electrones después de dejar al sólido,  $h\nu$  es la energía del fotón con el que se bombardea a la muestra,  $BE$  es la energía de enlace en el sólido y  $\phi$  es la función de trabajo del espectrómetro, este último término surge como consecuencia de que la muestra metálica en estudio se pone en contacto con el espectrómetro, uniendo a la muestra y al instrumento a tierra. Esto produce que el nivel de Fermi (el nivel más alto de energía ocupada) de ambos tenga el mismo nivel de energía además de que la suma de energía cinética y de enlace no sea igual a la de radiación sino que se adhiere un término extra que es la función de trabajo.

La espectroscopia fotoelectrónica de alta resolución de cúmulos aniónicos con una cierta masa nos puede revelar muchas de sus propiedades características. Este método nos permite determinar

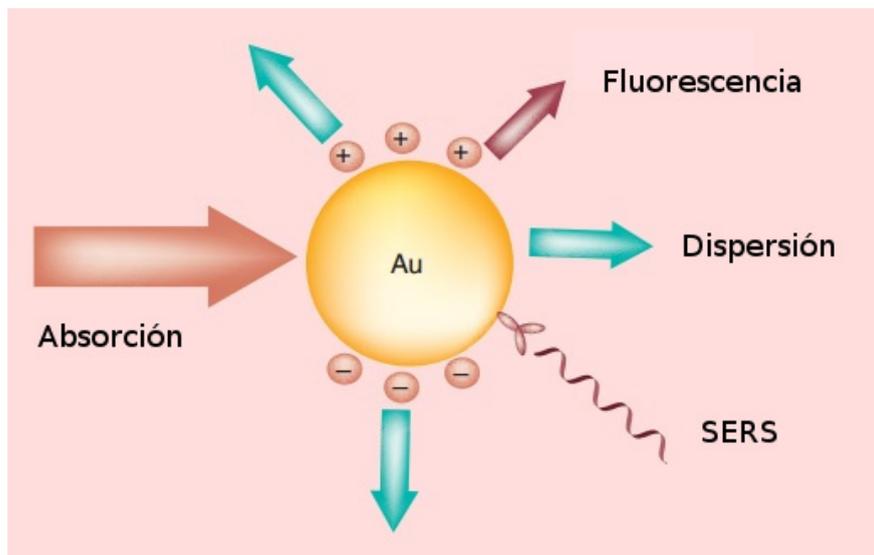


Figura 1.11: Mecanismos de excitación para cúmulos de oro

la estructura electrónica, tomando en cuenta que el espectro nos muestran todas las transiciones desde el estado base del anión al estado base del estado excitado (configuración del sistema neutro). Además la espectroscopia de alta resolución nos puede determinar la estructura final debido a la excitación de los estados vibracionales del cúmulo neutro. Tenemos que las frecuencias de vibración son características de la geometría de la partícula. El arreglo experimental para la realización de la espectroscopia foto-electrónica para aniones seleccionados por masa se muestra esquemáticamente en la siguiente figura.

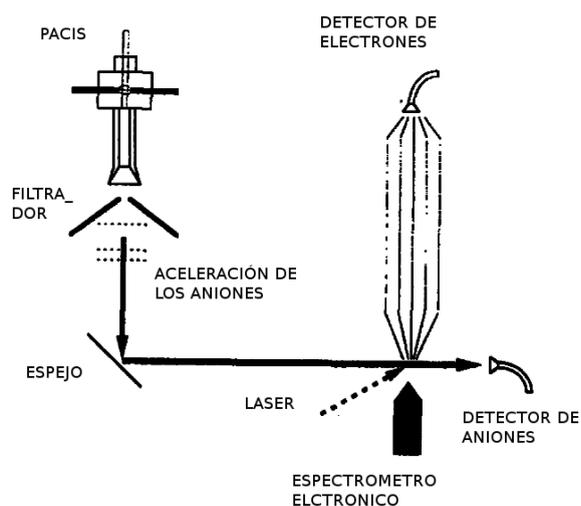


Figura 1.12: Dispositivo para la espectroscopia por foto-emisión electrónica

Los cúmulos seleccionados por masa son producidos por una fuente de iones de cúmulos pulsante (pulsed arc cluster ion source). La muestra de interés es vaporizada por este dispositivo formando un plasma donde los átomos e iones de este son condensados en pequeños agregados de átomos por medio de someter al plasma a un estado de alta presión con un gas inerte. El haz molecular es formado por medio de realizar una expansión adiabática. Los cúmulos iónicos dentro de este haz son acelerados y desviados por medio de un espejo. El haz es sometido a un láser pulsante produciendo el efecto foto-eléctrico en los cúmulos.

La existencia de una brecha de energía finita nos da una idea del comportamiento metálico que presentan los cúmulos debido a que ninguno de los cúmulos presenta una brecha HOMO-LUMO cero. Otra indicación que nos muestra el comportamiento metálico es la existencia de estados deslocalizados. Podemos ver la siguientes gráficas los resultados experimentales hechos con espectroscopia foto-electrónica de los naocúmulos de cobre donde cada una de estas estructuras presentan estados deslocalizados.

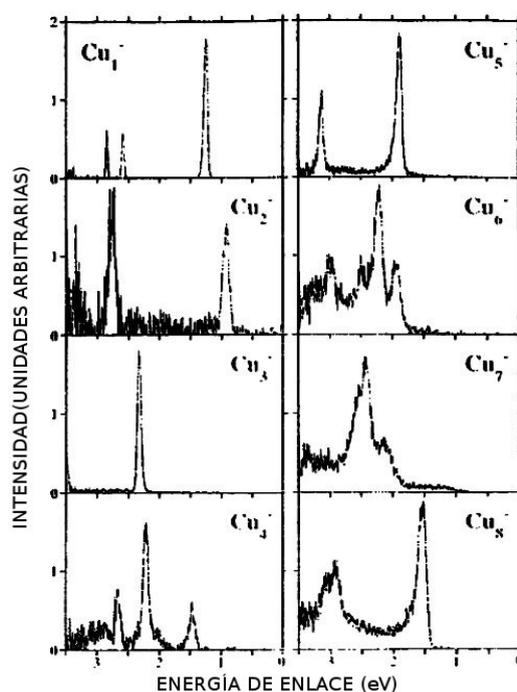


Figura 1.13: Espectro foto-electrónico de nanocúmulos negativamente cargados de Cu tomando una radiación láser de nitrógeno  $N_2$  [22]

### 1.2.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Entre las técnicas mas usadas se encuentra la microscopía electrónica de transmisión (TEM) que es una herramienta indispensable para el estudio de nanocúmulos, especialmente los que consisten de elementos metálicos pesados (preciosos), que dan un alto contraste cuando las partículas están dispersas en películas de carbono delgadas soportadas por rejillas metálicas.

La preparación de las muestras de las dispersiones coloidales de los nanocúmulos metálicos para

la observación en TEM es muy sencillo, involucrando un proceso en el que se evaporan pequeñas gotas de la dispersión sobre una micro rejilla revestida por carbón. Sin embargo el revestimiento de carbón debe de ser lo suficientemente delgado para obtener un buen contraste. Es mas, si la dispersión contiene muchos aditivos como estabilizadores o ligantes, estos pueden ser diluidos o filtrados para obtener una imagen clara.

Gracias a las recientes mejoras en la técnicas experimentales para producir haces electrónicos de alto voltaje, la resolución del TEM es suficiente para obtener una imagen clara de las nanocúmulos metálicas en escalas de Amstrongs. La microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) puede proveer información no solo en el tamaño de las nanocúmulos y la forma sino también en la cristalografía de nanocristales monometálicas y bimetálicas además en el caso de partículas metálicas soportadas.

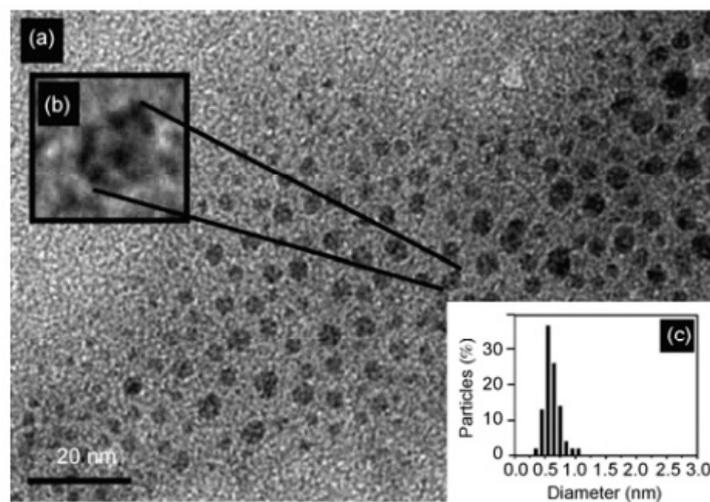


Figura 1.14: (a) Imagenes obtenidas por medio de TEM. (b) Amplificación hecha para un cúmulo de Cu. (c) historiograma de los cúmulos individuales mostrados en (a) con una media para el tamaño de  $0.61 \pm 0.13$  nm.

## NANOCÚMULOS MONOMETÁLICOS

1.3

Los metales de transición son los elementos que incluyen en su configuración electrónica el orbital d, parcialmente lleno de electrones en cualquier estado de oxidación. Los elementos tales como el oro, cobre y plata pertenecen a este grupo. Las propiedades de este tipo de metales son su elevada dureza, el tener puntos de ebullición y fusión elevados y ser buenos conductores de la electricidad y el calor.

Uno de los principales intereses que despiertan los nanocúmulos formadas de metales de transición son sus propiedades magnéticas que juegan un papel muy importante en la comprensión de las interacciones fundamentales responsables de los estados magnéticos además de presentar una aplicación en dispositivos de almacenamiento de información avanzados. Con la ayuda de los

avances experimentales en síntesis y desarrollos teóricos relacionados con los cálculos, los metales ferromagnéticos típicos como Fe, Co y Ni así como los materiales no magnéticos como Sc, Y, Cr, Rh y Pt han probado tener una mejor comportamiento magnéticos a nivel nanométrico.

A pesar de que se ha alcanzado a entender el por qué del comportamiento magnético de las nanocúmulos, se presenta un problema que es en cierta medida complicado de resolver y esto se debe a las diferencias que existen entre las mediciones obtenidas de predicciones teóricas y resultados experimentales. Uno de los principales problema radica en que se asumen solo contribuciones de espín al momento magnético y una posibilidad de corregir esta discrepancia es la de considerar la contribución orbital a esta cantidad.

---

### 1.3.1. Nanocúmulos de Cobre

El cobre es ampliamente usado en la industria debido a su alta conductividad, propiedades similares a las de oro, además de un costo menor. Comparado con los extensos estudios para las nanocúmulos de oro y plata, los estudios para el cobre son todavía escasos debido principalmente a su susceptibilidad de oxidación y a la dificultad de hacer partículas diminutas. Recientemente varios métodos han sido exitosamente desarrollados para sintetizar nanocúmulos de cobre y protegidas por monocapas, con propiedades ópticas y catalíticas únicas.

Muchos métodos para la síntesis de nanocúmulos de cobre has sido reportadas. En este trabajo solo se reportaran tres métodos (para mas información ver [23]). Estos métodos incluyen síntesis basado en plantillas, técnicas electroquímicas y la técnica de microemulsión de agua en lubricante.

Debido a su pequeño tamaño y a sus niveles de energía discretos al igual que para las brechas de energía, los nanocúmulos metálicos exhiben propiedades electrónicas, ópticas y catalíticas únicas. Dentro de estas propiedades se incluyen la fuerte luminiscencia, buena actividad catalítica, capacidad de carga cuantizada. Las nuevas propiedades de estos materiales presentan aplicaciones para el análisis de fluorescencia, biosensores químicos, dispositivos optoelectrónicos, etc. A continuación se dará una breve explicación de las propiedades ópticas (absorción en el UV-Vis y fluorescencia) y catalíticas, que han sido estudiadas en los últimos años.

**Absorción en UV-vis:** Los picos característicos de resonancia de los plasmones de superficie [Surface plasmon resonance (SRP)] son usualmente observados para nanocúmulos metálicos grandes durante las mediciones de absorción en el ultravioleta visible (UV-vis). Por ejemplo, los picos en SRP (dependientes del tamaño de la partícula) de *Au*, *Ag* y *Cu* pueden ser observados para longitudes de onda alrededor de 520, 420 y 600 nm respectivamente. La siguiente figura 1.15 se muestra el espectro de absorción en el UV-vis de nanocúmulos de  $Cu_n (n \leq 8)$  cubiertos con un monomérico MPP (2-mercapto-5-n-propilpiperimidina). Comparada esta gráfica con la del MPP, se presentan tres picos de absorción bien definidos en 285, 364, 443 en el espectro de Cu-MPP.

**Propiedades de fotoluminiscencia:** Debido a las transiciones interbanda en la brecha HOMO-LUMO, los cúmulos metálicos pueden exhibir propiedades de fotoluminiscencia. Por ejemplo, nanocúmulos de cobre obtenidos por medio de síntesis de polyol asistido por microondas muestra una emisión en el azul en 475 nm y una excitación en 350 nm <sup>6</sup>. Para  $Cu_n (n \leq 8)$  sintetizados por

---

<sup>6</sup>Para el espectro de emisión se selecciona una longitud de onda de excitación ( $\lambda_{ext}$ ) mediante un monocromador, y se observa la luminiscencia a través de un segundo monocromador colocado a  $90^\circ$  respecto a la luz incidente. Si se mantiene la longitud de onda de excitación fija, y se registra la radiación emitida, se obtiene el espectro de emisión. El espectro de excitación se obtiene variando la longitud de onda de excitación y midiendo la luz emitida a

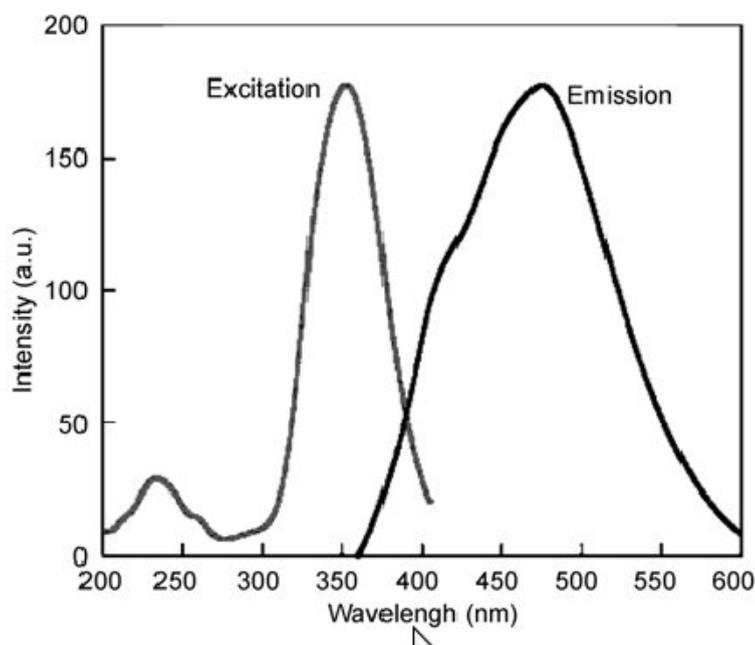


Figura 1.15: Espectro de excitación ( $\lambda_{cm} = 475nm$ ) y emisión ( $\lambda_{ext} = 355nm$ ) de nanocúmulos de Cu sintetizados con poliol asistido con microondas.

reducción química las únicas emisiones son observada para 423 y 593 nm. Como se ha observado para el nanocúmulo de oro, la emisión en 423 nm podría ser resultado de una transición interbanda de los estados excitados en las bandas *sp* a la banda *d* y la emisión en 593 nm podría ser resultado de transiciones interbanda HOMO-LUMO con la banda *sp*.

**Propiedades catalíticas:** Estudios anteriores han mostrado que cúmulos de oro de tamaño nanométrico exhiben altas actividades catalíticas y electrocatalíticas comparadas con el oro metálico inerte en bulto. Recientemente, se ha realizado una reducción química con oxígeno<sup>7</sup> usando una serie de nanocúmulos de oro con tamaños por debajo de los 2 nm (0.9 a 1.7 nm). Con esta reducción por oxígeno los nanocúmulos de oro exhiben una actividad electrocatalítica mucho mayor, además de que un comportamiento catalítico es mayor con forme el tamaño de las nanocúmulos es menor. La actividad electrocatalítica con relación a la reacción de reducción por oxígeno [oxygen reduction reaction (ORR)] ha sido también estudiado usando nanocúmulos de cobre y plata. Los resultados muestran que  $Cu_n$  ( $n \leq 8$ ) y  $Ag_7$  nanocúmulos exhiben actividad catalítica alta por la electro-reducción de oxígeno.

### 1.3.2. Nanocúmulos de Oro

Los nanocúmulos de oro constituyen un campo interesante de investigación debido a sus aplicaciones potenciales en nanociencia debido a sus propiedades catalíticas, electrónicas y ópticas. Los fuertes efecto relativistas originan que los cúmulos de  $Au_n$  exhiban una estructura geométrica única una longitud de onda determinada ( $\lambda_{em}$ ) [24].

<sup>7</sup>Una reacción de reducción-oxidación es aquella en el que están involucrado dos compuestos en el que uno de los compuestos químicos se oxida (pierde electrones) y el otro se reduce (gana los electrones del compuesto oxidado).

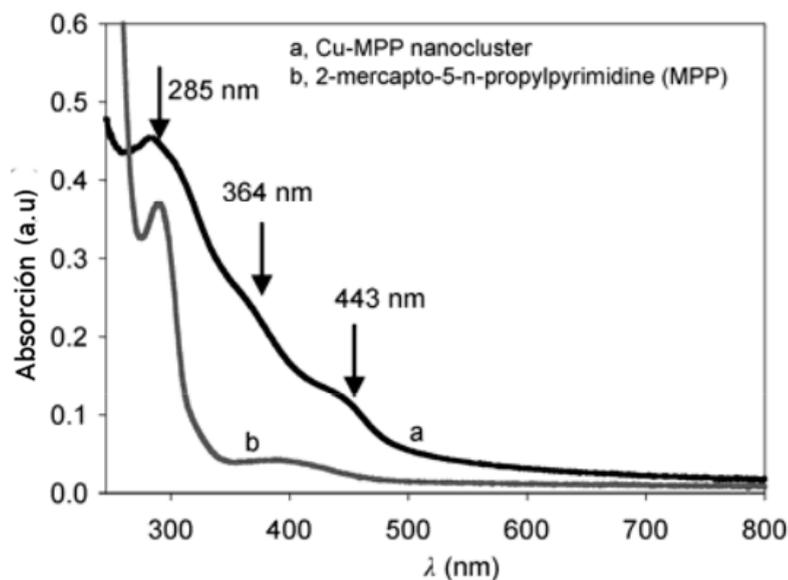


Figura 1.16: Espectro de absorción en UV-vis protegido con un ligante de base de 2-mercapto-5-n-propylpyrimidine (MPP) y con el monomérico de MPP.

que los diferencian de otros cúmulos metálicas.

En las últimas dos décadas nanocúmulos de oro puro han sido identificados a través de estudios experimentales y teóricos en el rango de pequeños a medianos tamaños (De unos cuantos átomos a miles de cúmulos con cientos de átomos). En 2008, Gruene y colaboradores determinaron las estructuras neutras de  $Au_7$ ,  $Au_{19}$  y  $Au_{20}$  por medio de comparar el espectro experimental (obtenido con espectroscopia de disociación de fotones múltiples en el infrarrojo lejano (FIR-MPD) en fase gaseosa) con el espectro vibracional, calculado para una gran cantidad de isómeros. Huang y Wang probaron experimentalmente la existencia de una transición de dos dimensiones (2D) a tres dimensiones (3D) cúmulos de oro aniónicos. Assadollahzadeh y Schwerdtfeger realizaron una investigación sistemática para las estructuras de mínima energía de pequeños nanocúmulos de oro  $Au_n$  ( $n=2,20$ ) usando teoría funcional de la densidad con un pseudopotencial relativista.

Con el fin de determinar las propiedades electrónicas y estructurales de los nanocúmulos, primero deben de ser generados en forma de muestras monodispersadas<sup>8</sup>. Esto involucraría por supuesto una distribución por tamaños de los nanocúmulos producidos por un haz de iones, además de la selección por masa en cada uno. Estas muestras deben de ser caracterizadas bajo ciertas condiciones que aseguren la mínima perturbación del entorno (por lo menos uniforme) que rodea la estructura electrónica y geométrica del cúmulo.

Los primeros experimentos con haces moleculares de nanocúmulos de oro fueron realizados usando una fuente ionizada de metal líquido con el fin de generar pequeños cúmulos cargados positivamente que son detectados por medio de espectroscopia de masas. Nanocúmulos significativamente grandes de  $Au_n^+$  fueron encontrados años después experimentalmente usando una fuente de cúmulos ionizados.

<sup>8</sup>La generación de nanocúmulos de oro monodispersados que son sistemas en donde las partículas poseen la misma forma y tamaño con menos de 1000 átomos de oro se ha convertido en un tema importante de investigación para campos que abarcan desde la química sintética hasta la física de estado sólido y nanotecnología.

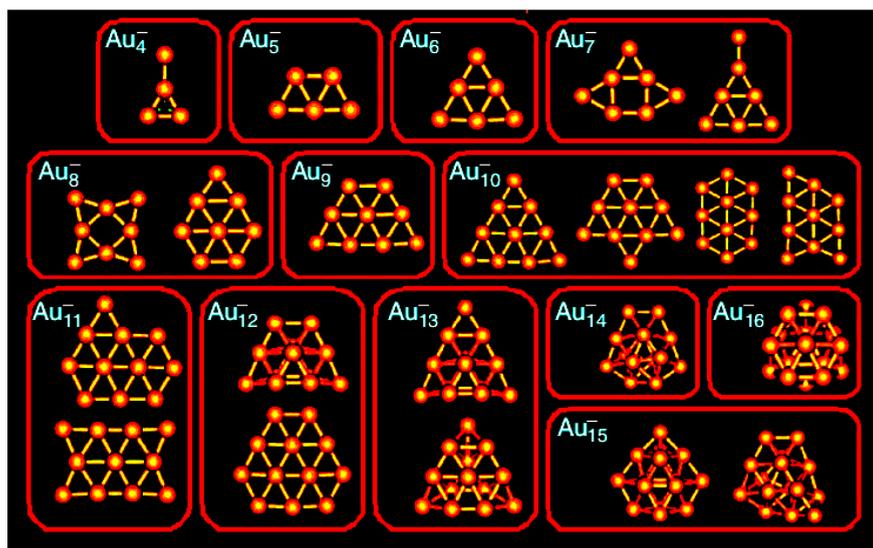


Figura 1.17: Nanocúmulos de oro.

Una amplia gama de enfoques se han desarrollado en décadas pasadas con el fin de controlar el tamaño, la forma, como la funcionalidad en la superficie de las AuNPs. Turkevich y colaboradores desarrollaron un método sintético para la creación de AuNPs, por medio de tratar tetracloroaurato de hidrógeno ( $HAuCl_4$ ) con ácido cítrico en agua hirviendo, donde el citrato actúa como agente estabilizador y reductor. Frens refinó este método gracias a cambiar la concentración de oro en el citrato con el fin de controlar el tamaño de la partícula. Este método ha sido usado ampliamente para preparar soluciones diluidas de AuNPs esféricas estables con diámetros de 10 a 20 nm. Sin embargo las AuNPs pueden experimentar agregación durante el proceso de funcionalización <sup>9</sup> con ligandos de tiolato por lo que varias estrategias han sido usadas para superar este problema como el uso de surfactantes.

Brust y Schiffrin lograron un avance en la síntesis de AuNPs, en 1994 por medio de crear AuNPs orgánicas y solubles estabilizadas con alcano tiol a través de un protocolo de reducción bifásico, usando bromuro de tetraoctilamonio (TOAB) como el agente de transferencia de fase <sup>10</sup> y Borohidruro de sodio ( $NaBH_4$ ) como agente reductor. Estas AuNPs poseen una alta estabilidad además de una baja dispersión de tamaños [26].

Las AuNPs presentan la propiedad de luminiscencia para tamaños menores a 2 nm y típicamente compuestos de alrededor de 100 átomos de oro. Comparado con otro tipo de materiales luminiscentes tales como tintes moleculares pequeños, proteínas fluorescentes, puntos cuánticos semiconductores y nano-puntos de carbono, las AuNPs poseen ventajas tales como: fáciles de preparar, poseen buena solubilidad en el agua, baja toxicidad, biocompatibilidad, de tal manera tienen un gran potencial en estudios teóricos y aplicaciones prácticas [27].

<sup>9</sup>Después de la producción y purificación de las NPs es necesario funcionalizarlas, esto quiere decir que se van a preparar para ser utilizadas en diversas aplicaciones. Las nanocúmulos pueden ser funcionalizadas de diversas maneras. La mayoría de los métodos usados contemplan recubrimiento y modificación química [25].

<sup>10</sup>Para que una reacción tenga lugar es necesario el suministro de un agente de transferencia, este se asocia al reactivo en la fase acuosa y los transfiere a la fase orgánica. Estas sustancias suelen ser orgánicas, como sales de amonio o fosfonio, que no solo facilitan la reacción sino que aumentan la velocidad de reacción.

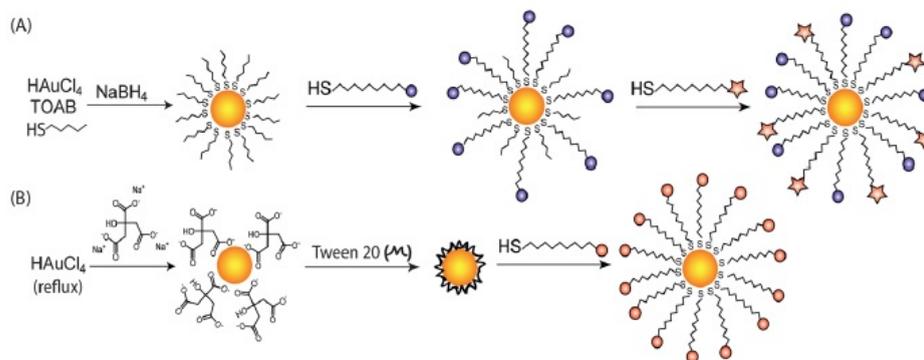


Figura 1.18: Síntesis de AuNPs estabilizadas con alcanotiol usando bromuro de tetraoctilamonio (TOAB) como el agente de transferencia de fase.

## NANOCÚMULOS BIMETÁLICOS

1.4

La mezcla de dos o tres elementos para la formación de compuestos intermetálicos o nanoaleaciones ha tenido un gran interés en ciencia de materiales ya que el número de propiedades puede ser extendido o mejorada. Los nanocúmulos bimetálicos o trimetálicos recientemente han tenido un gran interés en aplicaciones como electrónica, medicina, ingeniería y catálisis dado que estos compuestos presentan propiedades bien definidas y controlables.

Al igual que las aleaciones en bulto, un amplio rango de combinaciones y composiciones son posibles para las nanoaleaciones. Las nanoaleaciones bimetálicas de ( $A_mB_n$ ) pueden generarse con un tamaño más o menos controlado ( $m+n = \text{constante}$ ) y composición ( $m/n$ ). La forma de las estructuras, el grado de segregación y mezcla entre los elementos que la conforman dependerá de las condiciones en que se genera el nanocúmulo bimetálico como el tipo de fuente que genera los nanocúmulos, la temperatura, presión, etc.). Las nanoaleaciones pueden ser generadas en múltiples formas ya sea por medio de haces de cúmulos, en soluciones coloidales, en una superficie, dentro de poros. Las nanoaleaciones además de presentar tamaños mágicos también presentan composiciones mágicas o bien composiciones para las cuales las aleaciones de nanocúmulos presentan una estabilidad especial. Las propiedades que presentan difieren en muchos casos a las de las aleaciones en bulto por ejemplo existen pares de elementos (como la plata y el hierro) que son inmiscibles en bulto pero se pueden mezclar en nanocúmulos finitos.

Los nanocúmulos bimetálicos pueden ser clasificados de acuerdo a sus patrones que forman al mezclarse (orden químico) y su estructura geométrica.

**Nanocúmulos segregados por capas y núcleos:** Estos se forman por una capa conformada de un tipo de átomos rodeando a un conjunto núcleo de otro tipo de átomos. Aunque se puede presentar algún tipo de mezcla entre los átomos de las capas. Este patrón de mezcla es común para una gran variedad de sistemas.

**Nanocúmulos segregados por subcúmulos:** Este se forma por dos subcúmulos A y B que pueden mezclarse en la superficie o bien solo tener un pequeño número de enlaces de átomos A y B en la interfase. Este tipo de formación en principio es posible pero no se han encontrado

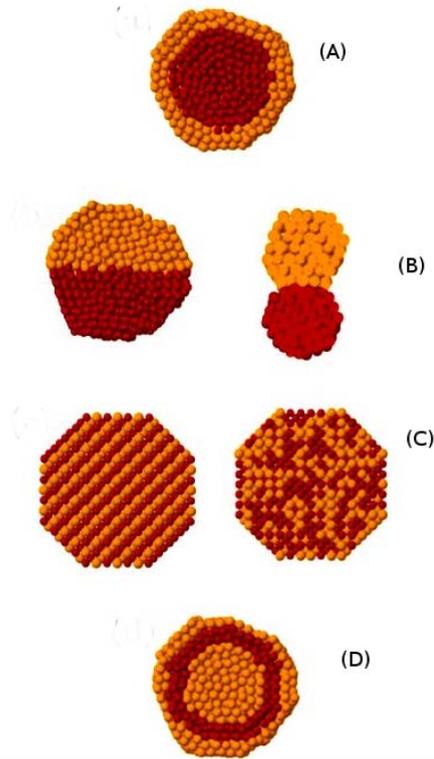


Figura 1.19: Esquema ilustrativo de los diferentes patrones de mezcla: Núcleo rodeado por una capa externa (a), subcúmulo segregado(b), mezcla (c), formación de tres capas (d).

resultados experimentales que muestren este patrón.

**Nanocúmulos de mezcla:** Estas formaciones pueden presentar un patrón (de mezcla) ordenado o aleatorio (intermezcla). El patrón de intermezcla es común que se presente en muchos sistemas.

**Nanocúmulos de multicapas:** Se presentan capas (compuestas de una especie de átomos) alternándose desde el núcleo hasta la capa mas externa (A-B-A capas). Estructuras metaestables de este tipo han sido observadas es simulaciones para tamaños grandes de combinaciones de *Ag-Cu*, *Ni-Ag*, y *Pd-Ag* de nanocúmulos bimetálicos. Recientemente nanopartículas compuestas de tres capas de *Au-Pd* han sido sintetizadas, estas nanocúmulos presenta intermezcla en el núcleo una capa intermedia de oro y a de paladio en la capa mas externa.

Se definen las estructuras cristalinas como fragmentos de los cristales en bulto. Por ejemplo en el caso de la la red fcc, las nanocúmulos pueden tomar forma de octahedro o de octahedro truncado. Las estructuras no cristalinas también son posibles, como el caso de estructuras en con forma de icosaedro, decahedro, politetrahedro y policosahedrico. Las estructuras no cristalinas pueden tomar formas compactas donde conforme mayor sea el empaquetamiento de los átomos disminuyen las tensiones elásticas internas debido a las distancias interatómicas no óptimas en las estructura. La energía de tensión es proporcional al volumen de la nanocúmulo, de tal manera que las estructuras no cristalinas son inestables para tamaños grandes.

El grado de segregación y mezcla como el orden atómico en las nanocúmulos  $A_m B_n$  depende de

varios factores mostrados a continuación. Los arreglos atómicos pueden depender fuertemente de todos los factores mencionados abajo como de los métodos experimentales con los que se sintetizan las estructuras además de las condiciones experimentales.

- Fuerzas relativas entre enlaces A-A, A-B y B-B de átomos. Desde una primera aproximación si los enlaces A-B son mas fuertes, esto favorecería la mezcla, si esto no es el caso la estructura prefiere segregarse, donde los átomos con los enlaces homonucleares mas fuertes tienden a ubicarse en el centro (núcleo) del nanocúmulo.
- Energías de superficie de los elementos en bulto de A y B. Los elementos con la menor energía de superficie tienden a segregarse a la superficie en la nanocúmulo.
- Tamaños atómicos relativos. Los átomos con el radio atómico mas pequeño tienden a ocupar las partes del núcleo mas confinadas donde están presentes los efectos de estericidad que ocurren cuando las nubes electrónicas de los átomos se solapan considerablemente ( los átomos esta suficientemente cerca) produciendo efectos de repulsión o atracción.
- Transferencia de carga. La transferencia electrónica depende de la electronegatividad de las especies A y B. Entre mayor electronegativo mayor sera la capacidad de absorción de carga situación que favorece la mezcla en en nanocúmulo.
- Efectos magnéticos y eléctricos. Ciertos tamaños, composiciones, y arreglos de segregación por las interacciones electrónicas de espín o la estructuras electrónica.

---

#### 1.4.1. Nanocúmulos bimetálicos de Oro-Cobre

Los metales de acuñación  $Au$ ,  $Cu$ ,  $Ag$  pueden se considerados como un intermedio entre los metales alcalinos simples y los metales de transición debido a sus estructuras atómicas. El cobre muestra una actividad alta en varios procesos catalíticos sin embargo presenta una mucho mayor actividad al combinarse con otros elementos como por ejemplo la aleación de  $Cu - Ni$  es 60 veces mas activa para la activación de  $CO_2$  que cobre puro. Las aleaciones de  $Au - Cu$  son sistemas bien conocidos por mostrar una transición de fase de orden-desorden, sin embargo, este fenómeno no esta completamente entendido. Yu et al. muestra que algunos electrones que en principio no se encuentran enlazados y son casi libres en las capas externas se convierten en covalentes, cuando las aleaciones desordenadas de  $Au - Cu$  se transforman en una aleación ordenada [28]. Wang et al. estudiaron as propiedades electrónicas y geometrías de los cúmulos  $Au_n$  y las aleaciones cargadas  $A_{n-1}Cu^x$  ( $2 \leq x \leq 9$ ), encontrando que las estructuras mas estables de  $Au_{n-1}Cu$  y  $Au_{n-1}Cu^{-1}$  favorecen las configuraciones planas (2D) que resulta similar para los cúmulos de oro puro  $Au$  [29]. Recientemente se ha mostrado que la combinación del oro (Au) y cobre (Cu) en nanocúmulos metálicos produce novedosas propiedades magnéticas, electrónicas, ópticas, catalíticas y térmicas. Comparado con los cúmulos monometálicos, los cúmulos bimetálicos combinan las propiedades distintivas de diversos materiales y por lo tanto presentan un amplio rango de grados de libertad. Es bien sabido que la forma, la segregación, las estructura de la superficie, el estado de mezcla, la estabilidad energética y estructura electrónica dependen de la composición del cúmulo. Gracias a los grados de libertad adicionales que surgen a partir de modificar la composición como el tamaño del cúmulo se tiene una gran oportunidad para controlar sus propiedades. Las aleaciones de oro y cobre forman soluciones solidas, desde que sus radios atómicos son relativamente similares ( $1,442\text{\AA}$

para el oro y  $1,278\text{\AA}$  para el cobre). Estas además forman faces ordenadas en bulto en las composiciones  $Au_3Cu$ ,  $AuCu$  y  $AuCu_3$  [7]. La mayoría de las investigaciones para los cúmulos bimetálicos de Au-Cu han sido enfocadas en el estudio de las propiedades estructurales y térmicas. Ascencio et al. estudiaron el comportamiento dinámico de las nanocúmulos de Au-Cu tras un calentamiento local. En su estudio las partículas son caracterizadas por medio de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución. La evidencia experimentales obtenidas en ese trabajo demuestran la posibilidad de manipular la estructura de tales nanocúmulos bimetálicos usando una energía de estimulación extra generada por el calentamiento [30]. Tran and Johnston [31] estudiaron las propiedades estructurales de los cúmulos de la forma  $Au_{38-n}Cun$  usando teoría del funcional de densidad (DFT), presentando una estructura de octaedro truncado. Christopher y L. Johnston estudiaron las transiciones de geometrías 2-D 3-D para cúmulos de  $Au_{8-n}Cun$  y  $Cu_{8-n}Agn$ , en donde encontraron (excepto para  $Au_8$  y  $Cu_1Au_7$ ) que los cúmulos forman estructuras tridimensionales compactas, en el cual las especies mas electronegativas ocupan los sitios mas externos mientras que los átomos mas pequeños electropositivos tienden a ocupar el centro del cúmulo, es decir, la distancia promedio entre átomos es menor, estos átomos se ubican en zonas donde existe una alto número de coordinación [69]. J. Laxmikanth Rao et al. realizaron el estudio de cúmulos de la forma  $Au_{6-n}Cun$ , encontrando que tanto  $Au_6$ ,  $Cu_6$  y los cúmulos bimetálicos  $Au_{6-n}Cun$  minimizan su energía al formar estructuras triangulares además de que al incrementar el numero de átomos de cobre los cúmulos bimetálicos adoptan las estructuras que posean el momento dipolar mas grande [32].



---

---

# CAPÍTULO 2

---

## MÉTODOS DE SIMULACIÓN COMPUTACIONAL

---

POTENCIALES MODELO	2.1
--------------------	-----

---

La estructura es una de las propiedades mas importantes en un cúmulo, debido al interés que se tiene en entender su comportamiento físico y químico. Debido a que no existe un método directo para determinar la estructura de los cúmulos libres en haces moleculares, se miden las propiedades que dependen de la geometría y se trata a partir de ellas de inferir la estructura por medio de comparar los resultados experimentales con la predicciones dadas por modelos teóricos. Una gran variedad de métodos experimentales como difracción electrónica, espectrometría de de masas, espectroscopia de rayos x, etc. son usados con este propósito.

Debido a que para cúmulos de cientos a miles de átomos, los cálculos por primeros principios (ab initio) son todavía en estos momentos inviables computacionalmente, ha surgido un gran interés en desarrollar potenciales atomísticos semi-empíricos (obtenidos de resultados experimentales). Los modelos de potenciales mas comúnmente aplicados en metales de transición son los obtenidos por el método de átomos incrustados [embedded atom method (EAM)] propuesto por Murray Daw and Mike Baskes [33] y la aproximación de segundo momento dentro de la teoría de enlace fuerte [second-moment approximation for tight-binding (TB-SMA)] de donde se deduce el potencial de Gupta [34, 35]. Los parámetros para estos modelos son determinados empíricamente de tal manera que puedan reproducir los valores experimentales de la energía de cohesión, las constantes de red, las constantes elásticas, etc. Ambos modelos consisten de una función que considera la interacción entre pares de átomos. La diferencia entre estos dos modelos radica en que la expresión obtenida por el modelo de enlace fuerte es mas simple matemáticamente hablando [36]. En este trabajo se usa el potencial de Gupta con la finalidad de obtener de forma sistemática, los isómeros candidatos para ser los mas estables.

---

### 2.1.1. Potencial de Gupta

El potencial de Gupta nos provee de una expresión para la energía de cohesión de los materiales en bulto y puede ser escrito en términos de un potencial de repulsión  $V^r$  (debido a la interacción

de Born-Mayer) [37] y un termino atractivo  $V^a$  (derivado del modelo TB-SMA), entre pares de átomos en un sistema de varios electrones. El potencial total se obtiene al suma sobre todos los posibles pares de átomos en el sistema. Esto se puede expresar como.

$$V_{clus} = \sum_i^N \{V^r(i) - V^a(i)\} \quad (2.1)$$

En donde cada termino esta expresado como

$$V^r(i) = \sum_{j \neq i}^N A(a, b) \exp \left( -p(a, b) \left( \frac{r_{ij}}{r_0(a, b)} - 1 \right) \right) \quad (2.2)$$

$$V^a(i) = \left[ \sum_{j \neq i}^N \zeta^2(a, b) \exp \left( -2q(a, b) \left( \frac{r_{ij}}{r_0(a, b)} - 1 \right) \right) \right]^{1/2} \quad (2.3)$$

Tenemos que en las funciones  $V^r$  y  $V^a$ ,  $r_{ij}$  es la distancia entre los átomos  $i$  y  $j$ , las etiquetas  $a$  y  $b$  denotan a los tipos de átomos que corresponde a los átomos  $i$  y  $j$ . Como se puede ver en el potencial de Gupta se definen 5 parámetros  $A, r_0, \xi, p, q$ . Estos parámetros para especies puras son ajustados por medio de valores experimentales tales como la energía de cohesión, el parámetro de red y las constantes elásticas  $C_{11}, C_{12}, C_{44}$  (según la notación de Voigt) independientes para la estructura cristalina de referencia en equilibrio (a temperatura de 0 K).

En el estudio de las cúmulos bimetalicos de la forma  $X_m Y_n$ , estos parámetros toman diferentes valores dependiendo del tipo de interacción entre los elementos del cúmulo (X-X, X-Y y Y-Y). Tenemos que para las interacciones homo-nucleares (X-X y Y-Y) estos parámetros se obtienen de metales puros en bulto y son tomados sin cambios para los cúmulos. Para las interacciones heteronucleares (X-Y) se toma la media aritmética para los parámetros  $p, q$ , y  $r_0$  y la media geométrica para  $A$  y  $\zeta$ . Este potencial fue originalmente obtenido para modelar metales de transición en donde la banda  $d$  es la que mas contribuye a la densidad de estados, sin embargo, también ha mostrado ser valido para metales nobles en donde la hibridación  $s-d$  no es despreciable, simplemente extendiendo el rango de el potencial [38].

## MÉTODOS DE OPTIMIZACIÓN GLOBAL

2.2

Ya sea que uno este usando potenciales empíricos o teoría de primeros principios (ab initio) para describir los enlace en los cúmulos, uno de los principales objetivos es encontrar para un tamaño determinado del cúmulo el arreglo de átomos (moléculas o iones) correspondientes a la energía potencial mínima (el mínimo global en la hiper-superficie de energía potencial). Sin embargo como el numero de mínimos crece casi exponencialmente con el aumento del tamaño del cúmulo, encontrar el mínimo global se torna cada vez mas difícil. Los métodos tradicionales de Monte Carlo y dinámica molecular se topan con ciertas dificultades a la hora de encontrar mínimos globales para ciertos tipos de interacciones interatómicas. Es por esta razón que los algoritmos genéticos (AG) han tenido un creciente uso en el campo de la optimización geométrica en cúmulos [1]. En esta sección se describirá los mecanismos a seguir durante el proceso de minimización de algoritmos genéticos .

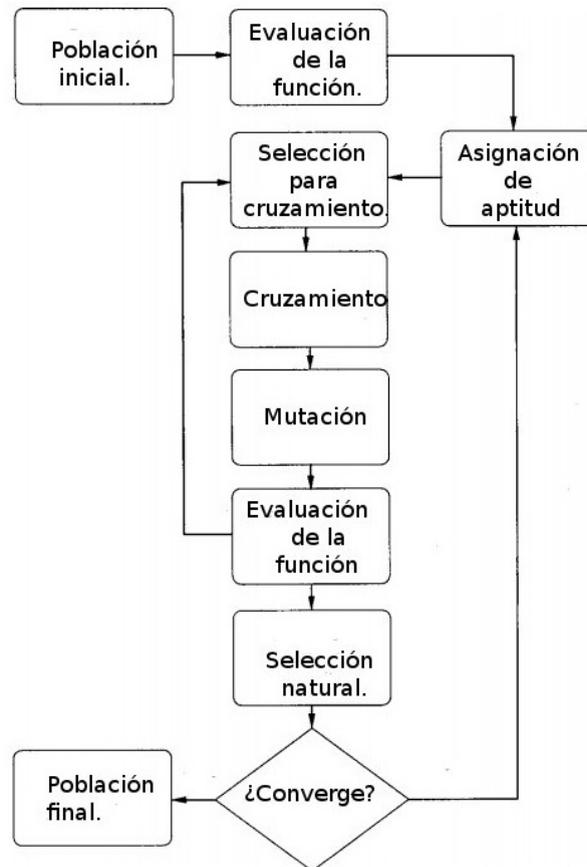


Figura 2.1: Diagrama de flujo para el programa de algoritmos genéticos.

Un algoritmo genético es una técnica de investigación basada en los principios de la evolución natural. Esta aplica operadores que son análogos a los procesos de evolución de cruzamiento genético, mutación y selección natural con el fin de explorar los espacios de parámetros multi-dimensionales. Los algoritmos genéticos puede aplicarse a cualquier problema donde las variables a ser optimizadas (genes) pueden ser codificadas para formar una cadena (cromosoma), cada una de las cadenas representa una solución de prueba del problema. Los operadores de AG intercambian información a través de las cadenas para desarrollar nuevas soluciones. El enfoque de AG opera de una forma paralela, es decir, muchas regiones diferentes en el espacio de parámetros son investigadas simultáneamente, donde la información concerniente con diferentes regiones del espacio es transferida entre las cadenas individuales por un proceso de cruzamiento. De esta manera la información genética es diseminada a través de la población [39].

En el diagrama de flujo 2.1 se exhiben los pasos a seguir para el algoritmo genético durante el proceso de optimización geométrica de nuestros cúmulos. Una breve descripción de los pasos a seguir se describen a continuación basándonos en el trabajo de R. L. Johnson [40].

**I.- Población inicial :** Para una nuclearidad del cúmulo ( $N$ ), un número de cúmulos ( $N_p$ ) es generado (típicamente dentro de un rango de 10 a 30 estructuras) aleatoriamente con el fin de

formar una población inicial (generación cero). Usando la aproximación de Zeiri tomamos a las coordenadas cartesianas como genes. Las coordenadas x,y,z se escogen de manera aleatoria en el rango de  $[0, N^{1/3}]$  (escaladas con la separación del vecino mas cercano del solido en bulto). Esto nos asegura que el volumen del cúmulo se escala correctamente con su tamaño (linealidad en N). Cada cúmulo de la población inicial es relajado al mínimo local mas cercano minimizando la energía potencial del cúmulo como función de sus coordenadas.

**2.- Aptitud :** A cada cúmulo se le asigna un valor de aptitud, dependiendo de su energía potencial total ( $V_{clus}$ ), de tal manera de que los cúmulos de menor energía (Las energías mas negativas) tengan una aptitud alta y los cúmulo de energía alta (los de menor energía negativa) tengan una aptitud baja. Existen tres tipos de funciones de aptitud  $f_i$  comúnmente usadas, la aptitud del i-ésimo miembro de la población (donde  $V_{clus} = V_i$ ) podría estar dada por las siguientes expresiones.

**Exponencial :**

$$f_i = \exp(-a\rho_i) \quad (2.4)$$

Donde la variable  $a$  es usualmente puesto en 3.

**Lineal :**

$$f_i = 1 - 0,7\rho_i \quad (2.5)$$

**Tangente hiperbólica :**

$$f_i = \frac{1}{2}[1 - \tanh(2\rho_i - 1)] \quad (2.6)$$

La elección de la función de aptitud controla que tan rápido decae esta función con el aumento de energía del cúmulo. El escalamiento dinámico es alcanzado por medio de introducir un valor normalizado de la energía y sin dimensiones ( $\rho$ ), en los cálculos de aptitud. En este trabajo se usara la función de aptitud exponencial.

$$\rho_i = \frac{V_i - V_{min}}{V_{max} - V_{min}} \quad (2.7)$$

**3.-Selección de padres para el cruzamiento :** La selección de los padres es alcanzada usando el enfoque de la rueda de la ruleta o selección por torneo. En ambos métodos de selección, los cúmulos de menor energía (con los valores de aptitud mas altos) tienen mayor probabilidad de ser seleccionados para cruzarse y por lo tanto de pasar sus característica estructurales a la siguiente generación. Un cúmulo es escogido al azar y se acepta para el cruzamiento si su valor de aptitud es mas grande que el numero generado al azar entre 0 y 1 ( $f_i > R[0, 1]$ ). Si el cúmulo candidato es rechazado para el cruce se elige otro elemento y el proceso se repite. Una vez que el par de padres ha sido seleccionado serán sometidos a la operación de cruzamiento.

**4.- Intercambio genético :** El intercambio genético es llevado a cabo usando una version modificada del operador de intercambio genético de corte y empalme de Deaven and Ho [41], como se muestra esquemáticamente en la figura 2.2. Aquí se genera una rotación aleatoria (sobre dos ejes perpendiculares) en los nanocúmulos padres, después ambos cúmulos son cortados horizontalmente paralelamente al plano x-y después los fragmentos obtenidos se unen. Para cúmulos compuestos

de átomos de una sola especie el cruzamiento se logra por medio de clasificar las coordenadas de los átomos que conforman a los cúmulos que han sido rotados, es decir, tomando las coordenadas correspondientes a los átomos cuyas coordenada en  $z$  sean las  $N-M$  primeras mas grandes para el primer padre y  $M$  (las de menor coordenada en  $z$ ) del segundo padre y después combinarlas para generar a un hijo con  $N$  átomos.

Para cúmulos heteroatómicos el procedimiento de cruzamiento es modificado con la finalidad de preservar el numero correcto de átomos de cada especie en el cúmulo. No es posible simplemente cortar y empalmar las partes de los cúmulos en una posición arbitraria ya que no hay garantía de que el principio de estequiometría se cumplan, es decir, que el cúmulo hijo posea un numero de átomos de cada especie igual al al de los progenitores. En lugar de esto se genera un numero de empalme  $N_p$  con cierto peso. Los primeros  $N_p$  átomos son copiados del primer cúmulo, independientemente del tipo del átomo. El numero de átomos de cada tipo,  $N_{tipo1}$  y  $N_{tipo2}$  copiados durante el proceso son contados. El resto que falta del cúmulo es formado de  $N_{tipo1} + 1$  a  $N_{atomos1}$  átomos del tipo 1 y de  $N_{tipo2} + 1$  a  $N_{atomos2}$  del tipo 2 de las coordenadas para el segundo padre.

El cruzamiento continua hasta que un numero predeterminado de hijos ( $N_{pop}$ ) es generado. El numero de cruzamientos es llevado a cabo para aproximadamente para el 80 por ciento del tamaño total de la población.

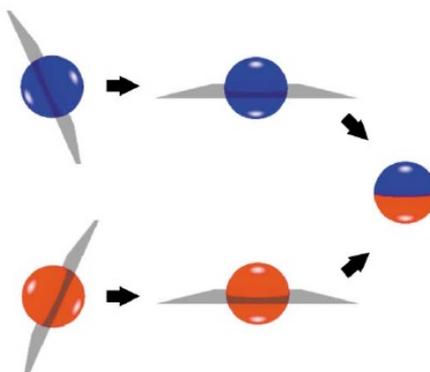


Figura 2.2: Intercambio genético entre dos nanocúmulos padres.

**4.-Mutación :** Mientras la operación de cruzamiento-intercambio genético no lleva a mezclar material genético en los hijos, durante el proceso no existe nuevo material genético introducido. En un intento por evitar que la población se estanque en diversidad genética dependiente de las población inicial y mantener una diversidad genética un operador de mutación es introducido. Dentro del algoritmo genético, la mutación se aplica a los  $N_{pop}$  hijos, donde cada cúmulo tiene la misma probabilidad ( $P_{mut}$ ) de ser mutado.

Se pueden adoptar un numero de esquemas de mutación donde el uso del esquema(s) a usar depende del tipo de cúmulo a ser estudiado. La mutación perturba algunos o bien todos los átomos dentro del cúmulo.

- **Desplazamiento Atómico:** El cúmulo es mutado por medio de remplazar las coordenadas atómicas de ciertos numero de átomos con valores obtenidos aleatoria mente.

- **Girando:** El cúmulo es generado por medio de rotar la mitad superior del cúmulo sobre el eje z por un ángulo (escogido aleatoriamente) relativo a la tapa de arriba.
- **Remplazo del cúmulo:** Un cúmulo entero es removido y remplazado por un nuevo cúmulo generado aleatoriamente. El cúmulo es generado de manera idéntica a la que se uso para la generación de la población inicial.
- **Permutación de los átomos:** El cúmulo es mutado por medio de intercambiar las especies atómicas de uno o mas pares de átomos sin perturbar la estructuras del cúmulo. Este tipo de mutación es usado para cúmulos iónicos y bimetalicos.

Después de la mutación, se hace un chequeo sobre la diversidad de la población. Esto se logra por medio de remover los cúmulos de la población cuya diferencia de energía sea menor que un cierto valor  $\delta E$  (típicamente  $10^{-6}$  eV). Si dos o mas cúmulos tienen energías menores que  $\delta E$ , el cúmulo de menor energía se conserva y el otro cúmulo se descarta.

**5.-Selección natural:** En la siguiente etapa de AG, se involucra la selección de los  $N_{pop}$  cúmulos de menor energía (de mayor aptitud) tomados de la población anterior y de  $N_{mat}$  nuevos cúmulos (hijos y mutados). Los  $N_{pop}$  cúmulos son entonces seleccionados para formar a la siguiente población. Este proceso de selección se asemeja a la selección natural dentro de la evolución biológica. El proceso completo de cruzamiento, mutación, y selección se repite para un numero específico ( $N_{gen}$ ) de generaciones o bien cuando se considera que la población ha convergido. La población se considera que ha convergido si el rango de energías de los cúmulos en la población no ha cambiado para un numero de generaciones prescrito.

La teoría del funcional de la densidad (DFT) al igual que el método de Hartre Fock (HF) es una aproximación para sistemas compuestos de muchos electrones. En el enfoque de Hartre-Fock solo se considera la interacción entre los electrones por medio de un termino de intercambio, tomando como función de onda al determinante de Slater cuyas entradas son orbitales dependientes del espín para una sola partícula, dando como resultado una función antisimétrica como tendría que suceder según el principio de exclusión de Pauli para fermiones, sin embargo en la teoría del funcional de densidad se incorporan efectos de correlación, expresando la interacción entre los electrones por medio de un potencial de intercambio-correlación  $v_{xc}(\mathbf{r})$ . Dentro del enfoque de Kohn-Sham existen dos aproximaciones importantes, dependiendo de como se aproxime a  $v_{xc}(\mathbf{r})$ . Estas son la aproximación del gradiente generalizado (GGA) y el de la densidad local (LDA), que son las aproximaciones mas usadas en el estudio de materiales. El principio fundamental de esta teoría es que cualquier propiedad de un sistema de muchas partículas interactuantes puede ser visto como una funcional de la densidad del estado base ( $\mathbf{n}_0(\mathbf{r})$ ) del sistema. Una diferencia con Hartree-Fock es que la energía obtenida por medio de esta teoría es exacta.

La teoría del funcional de densidad se ha convertido en la herramienta principal para el calculo de la estructura electrónica (estructuras de red, estructura de bandas, etc.) y para química cuántica (configuraciones moleculares), usándose cada vez es mas en estudios cuantitativos de moléculas y otros sistemas finitos, con aplicaciones que se extienden a otros campos como son física nuclear, para sistemas fuertemente correlacionados y ciencia de materiales. Una de las ventajas de DFT es que la implementación de esta teoría a un conjunto de códigos computacionales resulta mas sencillo

en comparación con la teoría de Hartree-Fock, debido a que la energía solo depende de la densidad y no de los orbitales.

En lo que sigue se describirá de la forma mas detallada posible los aspectos mas importantes de esta teoría basándonos en el libro de Richard M.Martin sobre estructura electrónica [42], en el manual de Kieron Burke [43] y en el libro de Wolfram Koch et al. [44]. Se darán ciertos antecedentes sobre la teoría de Hartree Fock para despues pasar a la teoría del funcional de densidad y los teoremas mas importantes además de los funcionales de correlación e intercambio mas usados, las bases usadas y por ultimo se describirá la teoría de los Pseudopotenciales y su aplicabilidad.

### 2.3.1. Sistemas de muchos electrones

El hamiltoniano para un sistema que contempla la interacción de electrones y núcleos esta dado por la siguiente expresión.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.8)$$

Donde los las coordenadas de los electrones están denotadas con letras minúsculas y la de los núcleos por letras mayúsculas al igual que los subíndices  $k$ . Usando la aproximación adiabática podemos despreciar el termino ligado a la energía cinética de los núcleos. En esta expresión tenemos las contribuciones de las interacciones entre electrones y núcleos.

Para este hamiltoniano, existe un solo termino cuya magnitud es pequeña, esta es la energía cinética de los núcleos, considerando que los núcleos están fijos, lo que equivale a decir que los núcleos producen un potencial externo fijo sobre los electrones (aproximación de Born-Openheimer), podemos reescribir el hamiltoniano como.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{int} + E_{II} \quad (2.9)$$

En lo que sigue de este trabajo adoptamos las unidades atómicas de Hartree  $\hbar = m_e = e = 4\pi / \epsilon_0 = 1$ . El operador de energía cinética es.

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \quad (2.10)$$

La expresión  $\hat{V}_{ext}$  es el potencial actuando sobre los electrones debido a la interacción de estos con el núcleo.

$$\hat{V}_{ext} = \sum_{i,I} V_I(|\vec{r}_i - \vec{R}_I|) \quad (2.11)$$

Donde  $\hat{V}_{int}$  es la interacción electrón-electrón.

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.12)$$

Aquí el efecto de los núcleos sobre los electrones se toma como un potencial externo fijo. La ecuación fundamental no relativista de un sistema cuántico dependiente del tiempo es ( El espín se incluye en la coordenada  $\vec{r}_i^s$ ).

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (2.13)$$

$$\Psi = \Psi(\{\vec{r}_i\}; t); \vec{r} = (x_1, x_2, x_3, \sigma) \quad (2.14)$$

Para un eigen-estado  $|\Psi\rangle$  en particular el valor de expectación de una observable  $\hat{O}$ , esta dado por la expresión.

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.15)$$

La densidad de partículas (que toman un papel importante en la teoría de la estructura electrónica) esta definida por.

$$\hat{n}(\vec{r}) = \sum_{i=1, \dots, N} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (2.16)$$

Cuyo valor de expectación esta dado por la siguiente relación.

$$\langle \hat{n}(\vec{r}) \rangle = \frac{N \int d^3 r_2 \dots d^3 r_N \sum_{\sigma_i} |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|}{\int d^3 r_2 \dots d^3 r_N |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|} \quad (2.17)$$

La energía total es el valor de espectación del hamiltoniano del sistema.

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \equiv \langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{V}_{int} \rangle + \int d^3 r V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{II} \quad (2.18)$$

Los términos que representan interacciones Coulombianas se pueden agrupar de la siguiente forma.

$$E^{cc} = E_{Hartree} + \int d^3 r V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{II} \quad (2.19)$$

Donde la energía  $E_{Hartree}$  es la energía debida que la densidad  $n(\vec{\mathbf{r}})$  es tratada como una densidad de carga clásica por lo que este termino esta definido por.

$$E_{Hartree} = \int \frac{d^3 r d^3 r' n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.20)$$

El termino  $E^{cc}$  debido la interacciones de entre electrones entre nucleos y a  $E_{Hartree}$  es un grupo neutro si es sistema es neutro. Dada esta expresión para la energía la podemos reescribir de la siguiente manera.

$$E = \langle \hat{T} \rangle + (\langle V_{int} \rangle - E_{Hartree}) + E^{cc} \quad (2.21)$$

Como se vera mas adelante el termino de en medio de la ecuación anterior sera la parte potencial de la energía de correlación  $E_{exc}$ .

### 2.3.2. Aproximación de Hartree-Fock

La aproximación de Hartree <sup>1</sup> fue retomada por primera vez para átomos en 1930 por Fock. En esta aproximación se construye una función de onda anti-simétrica por medio del determinante de  $N^2$  funciones determinadas por  $N$  funciones de onda representando los estados de las  $N$  partículas independientes. Este determinante esta dado por.

$$\phi = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \phi_1(\mathbf{r}_3, \sigma_3) & \dots \\ \phi_2(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \phi_2(\mathbf{r}_3, \sigma_3) & \dots \\ \phi_3(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \phi_3(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \phi_3(\mathbf{r}_3, \sigma_3) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots \end{vmatrix} \quad (2.22)$$

Donde  $\phi_i(\mathbf{r}_j, \sigma_j)$  son los orbitales dependientes del espín para una partícula independiente cada una de las cuales es el producto de una función dependiente de la posición y la otro dependiente del espín de la partícula ( $\Psi_i^\sigma(\mathbf{r}_j)$  y  $\alpha_i(\sigma_j)$ ). Los orbitales dependientes del espín deben de ser linealmente independientes, si además le agregamos la condición de que las funciones sean ortonormales, los cálculos se simplifican considerablemente. La ecuación de onda del sistema esta normalizada. Si el hamiltoniano es independiente del espín, el valor de expectación (en unidades atómicas de Hartree) con la función de onda propuesta arriba esta dada por.

$$\begin{aligned} \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle &= \sum_{i,\sigma} \int d\mathbf{r} \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r}) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) \right] \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) + E_{II} + \\ &\frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma_i,\sigma_j}^b \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_i^{\sigma_i*}(\mathbf{r}) \psi_j^{\sigma_j*}(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_i^{\sigma_i}(\mathbf{r}) \psi_j^{\sigma_j}(\mathbf{r}') - \\ &\frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma}^b \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r}) \psi_j^{\sigma*}(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j^\sigma(\mathbf{r}) \psi_i^\sigma(\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (2.23)$$

El primer término agrupa el valor de expectación para una sola partícula que involucra una suma sobre todos los orbitales, el segundo termino involucra la interacción entre núcleos, el tercer y cuarto termino representan las interacciones directas y de intercambio entre electrones que involucran sumas dobles. En las expresiones anteriores se ha tomado en cuenta términos de auto-interacción (cuando  $i = j$ ), cuestión que en principio es falsa, sin embargo, estos términos se cancelan debido a las contribuciones de las interacciones directas y de intercambio. En el termino de intercambio la interacción se da solo entre electrones con la misma dirección de espín debido a que las funciones de espín son ortogonales para espines opuestos.

En la aproximación de Hartree-Fock se minimiza la energía total con respecto a todos los grados de libertad en las funciones de onda y con la restricción de que la función de onda antisimétrica debe de ser de la forma 2.22 La ortonormalidad ha sido usada para simplificar las ecuaciones pero también para efecto de minimizar la energía usando la teoría de los multiplicadores de Lagrange. La variación de  $\psi_j^{\sigma_j*}(\mathbf{r})$  para cada espín nos lleva aun problema de autovalores que se resuelve por

<sup>1</sup>El punto de partida para el cálculo Hartree-Fock es un conjunto de orbitales aproximados. Para un cálculo atómico, estos son típicamente los orbitales de un átomo hidrogenoide (un átomo con una carga nuclear cualquiera pero con un sólo electrón). Para cálculos moleculares o cristalinos, las funciones de ondas iniciales son típicamente una combinación lineal de orbitales atómicos. Esto da una colección de orbitales mono-electrónicos, que por la naturaleza fermiónica de los electrones, debe ser antisimétrica, lo que se consigue mediante el uso del determinante de Slater. El procedimiento básico fue diseñado por Hartree, y Fock añadió el antisimetrizado.

medio de un proceso de autoconsistencia en el cual la función inicial propuesta esta dada por el determinante de Slater.

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + \sum_{j,\sigma_j}^b \int d\mathbf{r}' \psi_j^{\sigma_j*}(\mathbf{r}') \psi_j^{\sigma_j}(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right] \psi_i^\sigma + \sum_j \int d\mathbf{r}' \psi_j^{\sigma*}(\mathbf{r}') \psi_i^\sigma(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_j^\sigma = \varepsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma \quad (2.24)$$

Donde el termino de intercambio involucra una suma sobre todos los orbitales con el mismo espín incluyendo el termino de auto-interacción que se cancela con el termino de interacción directa. El termino de intercambio puede ser modificado multiplicándolo y dividiéndolo por  $\psi_j^\sigma(\mathbf{r})$  para obtener una ecuación de eigen-valores.

$$\hat{H}_{eff}^i \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \left[ -\frac{1}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}^{i,\sigma}(\mathbf{r}) \right] \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) \quad (2.25)$$

Donde el potencial efectivo depende del estado del sistema.

$$V_{eff}^{i,\sigma}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_x^{i,\sigma}(\mathbf{r}) \quad (2.26)$$

El termino de intercambio es una suma sobre todos los orbitales del mismo espín.

$$V_x^{i,\sigma} = - \sum_j \int d\mathbf{r}' \psi_j^{\sigma*}(\mathbf{r}') \psi_i^\sigma(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \frac{\psi_j^\sigma(\mathbf{r})}{\psi_i^\sigma(\mathbf{r})} \quad (2.27)$$

Tenemos una ecuación integro diferencial para cada  $\psi_j^\sigma(\mathbf{r})$  en términos del operador de intercambio que es una integral que involucra a  $\psi_i^\sigma(\mathbf{r})$  y  $\psi_j^\sigma(\mathbf{r})$  con el mismo espín. El termino entre brackets es el potencial de Coulomb debido a las interacciones entre diferentes densidades de carga  $\sum_j \psi_j^{\sigma*}(\mathbf{r}') \psi_i^\sigma(\mathbf{r}')$  para cada estado  $i, \sigma$ .

Cuando los electrones forman a un sistema de muchos cuerpos interactuando (descrito por la función de onda  $\psi(\{\mathbf{r}_i\}) \equiv \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  donde las interacciones solo involucran pares de electrones, las funciones de correlación de dos cuerpos son suficientes para determinar muchas propiedades del sistema. La probabilidad  $n(\mathbf{r}, \sigma; \mathbf{r}', \sigma')$  de encontrar a un electrón con espín  $\sigma$  en el punto  $\mathbf{r}$  y otro con espín  $\sigma'$  en la posición  $\mathbf{r}'$  esta dada por.

$$n(\mathbf{r}, \sigma, \mathbf{r}', \sigma') = \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\sigma - \sigma_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \delta(\sigma' - \sigma_j) \right\rangle = N(N-1) \sum_{\sigma_3, \sigma_4, \dots} \int dr_3 \cdots dr_N \left| \psi(r, \sigma; r', \sigma'; r_3, \sigma_3; \dots; r_N, \sigma_N) \right|^2 \quad (2.28)$$

Donde se asume que la función de onda esta normalizada a la unidad. Para partículas que no estén correlacionadas la probabilidad en conjunto es solo el producto de las probabilidades individuales  $n(\mathbf{r}, \sigma; \mathbf{r}', \sigma') = n(\mathbf{r}, \sigma) n(\mathbf{r}', \sigma')$ , así que una medida para la correlación vendría dada por la diferencia  $\Delta n(\mathbf{r}, \sigma; \mathbf{r}', \sigma') = n(\mathbf{r}, \sigma; \mathbf{r}', \sigma') - n(\mathbf{r}, \sigma) n(\mathbf{r}', \sigma')$ , de tal manera que se obtenga.

$$n(\mathbf{r}, \sigma, \mathbf{r}', \sigma') = n(\mathbf{r}, \sigma) n(\mathbf{r}', \sigma') + \Delta n(\mathbf{r}, \sigma, \mathbf{r}', \sigma') \quad (2.29)$$

Es usual definir una distribución de pares normalizada.

$$g(\mathbf{r}, \sigma, \mathbf{r}', \sigma') = \frac{n(\mathbf{r}, \sigma, \mathbf{r}', \sigma')}{n(\mathbf{r}, \sigma)n(\mathbf{r}', \sigma')} = 1 + \frac{\Delta n(\mathbf{r}, \sigma, \mathbf{r}', \sigma')}{n(\mathbf{r}, \sigma)n(\mathbf{r}', \sigma')} \quad (2.30)$$

Que es la unidad para partículas no correlacionadas. La correlación esta reflejada en la expresión  $g(\mathbf{r}, \sigma, \mathbf{r}', \sigma') - 1$ . En la aproximación de Hartree-Fock se desprecia la contribuciones a la energía debida a la correlación entre los electrones excepto para aquellos que cumplen el principio de exclusión de Pauli.

El termino  $\Delta n(\mathbf{r}, \sigma, \mathbf{r}', \sigma')$  se le suele definir como el termino de correlación e intercambio  $\Delta n_{xc}(\mathbf{r}, \sigma, \mathbf{r}', \sigma')$  o hueco,z satisfaciendo la siguiente propiedad.

$$\begin{aligned} & \sum_{\sigma, \sigma'} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' n_{xc}(\mathbf{r}, \sigma; \mathbf{r}', \sigma') = \\ & N(N-1) \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N \left| \psi(\mathbf{r}, \sigma; \mathbf{r}', \sigma'; \mathbf{r}_3, \sigma_3; \dots; \mathbf{r}_N, \sigma_N) \right|^2 \\ & - N^2 \sum_{\sigma, \sigma_2, \dots, \sigma_N} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \left| \psi(\mathbf{r}, \sigma; \mathbf{r}_2, \sigma_2; \dots; \mathbf{r}_N, \sigma_N) \right|^2 \times \\ & \sum_{\sigma', \sigma_2, \dots, \sigma_N} \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \left| \psi(\mathbf{r}', \sigma'; \mathbf{r}_2, \sigma_2; \dots; \mathbf{r}_N, \sigma_N) \right|^2 = N^2 - N - N^2 = -N \quad (2.31) \end{aligned}$$

El hueco de correlación e intercambio puede separarse en  $n_x$  y  $n_c$  donde el hueco de intercambio describe la tendencia a que electrones con el mismo espín se repelan. El hueco de intercambio debe de integrar a  $-1$  mientras que el de correlación a 0. El termino de correlación viene del hecho de que existe una diferencia en la energía dada por Hartree-Fock y la experimental, a esta diferencia se le suele llamar la energía de correlación. La siguiente tabla 2.1 muestra la energía de correlación para diferentes gases nobles compuestos de ciertos átomos.

Podemos ver que las energías de correlación son una fracción muy pequeña de la energía total del sistema, sin embargo no es despreciable, esta energía es generalmente del orden de 20 a 40 mH/electrón.

En la aproximación de Hartree-Fock (HF) se desprecia el termino de correlación y solo se considera el termino de intercambio. El efecto del termino de intercambio se puede ver en la ecuación 2.27, en donde la contribución de esta energía a la del sistema completo es el de restarle energía debido al signo negativo, esto puede ser interpretado como la interacción de un electrón con un hueco de intercambio de carga positivo rodeándolo. Si los orbitales con espín para una partícula  $\phi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) \times \alpha_i(\sigma)$  son ortonormales, se puede demostrar lo siguiente.

$$\begin{aligned} & \Delta n_x(\mathbf{r}, \sigma, \mathbf{r}', \sigma') = \\ & \frac{1}{2} \sum_{ij} \left| \begin{array}{cc} \phi_1(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2, \sigma_2) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2, \sigma_2) \end{array} \right|^2 = \\ & -\delta_{\sigma\sigma'} \left| \sum_i \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r}) \psi_i^\sigma(\mathbf{r}') \right|^2 = -\delta_{\sigma\sigma'} \left| \rho_\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right|^2 \quad (2.32) \end{aligned}$$

Atomo	Z	$E_{HF}$	E	$E_c$
H	1	-0.5	-0.5	0
He	2	-2.862	-2.904	-0.042
Li	3	-7.433	-7.478	-0.045
Be	4	-14.573	-14.667	-0.094
B	5	-24.529	-24.654	-0.125
C	6	-37.689	-37.845	-0.156
N	7	-54.401	-54.589	-0.188
O	8	-74.809	-75.067	-0.258
F	9	-99.409	-99.733	-0.324
Ne	10	-128.547	-128.937	-0.39
Ar	18	-526.817	-527.539	-0.722
Kr	36	-2752.055	-2753.94	-1.89
Xe	54	-7232.138	-7235.23	-3.09
Rn	86	-22866.745	-22872.5	-5.74

Tabla 2.1: Las energías totales de Hartree-Fock ( $E_{HF}$ ), experimentales (E) y las energías de correlación ( $E_c$ ) para los átomos del gases nobles.

De esto se puede ver inmediatamente que el hueco de intercambio de un electrón solo involucra electrones con el mismo espín además de que la probabilidad se anula para dos electrones con el mismo espín y estando en la misma posición  $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ , como debería de ser, según el principio de exclusión de Pauli.

2.4

## TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN

En la aproximación de Hohenberg y Kohn se formula una teoría del funcional de densidad como una teoría exacta para un sistema de muchos electrones. Esta teoría se puede aplicar a cualquier sistema en donde los electrones están sujetos a un potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$  en donde los núcleos están fijos.

La teoría del funcional de densidad esta basada sobre dos teoremas probados primeramente por Hohenberg y Kohn. Los teoremas como las consecuencias (corolarios) de estos resultados son los siguientes.

**Teorema I :** Para cualquier sistema de partículas interactuantes sujetas a un potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$  tenemos que el potencial  $V_{ext}(\mathbf{r})$  esta unívocamente determinado, salvo por una constante, por la densidad de partículas del estado base.

**Corolario I :** Debido a que el hamiltoniano esta completamente determinado, salvo por una cambio en la constante de la energía, se sigue que las funciones de onda de todos los estados tanto excitado o base están determinados. Por lo tanto todas las propiedades del sistema están completamente determinadas dando solo la densidad del estado base.

**Teorema 2 :** Se puede definir una funcional universal para la energía  $E[n]$  en términos de la

densidad  $n(\mathbf{r})$ , valida para cualquier potencial  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . Para un potencial  $V_{ext}(\mathbf{r})$  la energía del estado base exacta del sistema es el valor mínimo global de esta funcional y la densidad  $n(\mathbf{r})$  que minimiza la funcional es la densidad del estado base exacta  $n_0(\mathbf{r})$ .

**Corolario 2 :** El funcional  $E[n]$  es suficiente para determinar la energía del estado base exacto. Los estados excitados pueden ser determinados por otras formas.

En esta sección se demostrará el primer teorema de Hohenberg-Kohn, que en principio es fácil de demostrar, sin embargo, sus implicaciones son importantes. Tomemos dos potenciales externos  $V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$  y  $V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})$  que difieren por mas que una constante y que conduzcan a la misma densidad electrónica del estado base. Suponer que los potenciales externos conducen a dos hamiltonianos diferentes descritos por  $\hat{H}^{(1)}$  y  $\hat{H}^{(2)}$  y que tienen diferentes funciones de onda para el estado base ( $\psi^{(1)}$  y  $\psi^{(2)}$ ), por hipótesis estas funciones de onda tienen la misma densidad electrónica del estado base  $n_0(\mathbf{r})$ . Desde que  $\psi^{(2)}$  no es el estado base de  $\hat{H}^{(1)}$  tenemos la siguiente desigualdad.

$$E^{(1)} = \langle \psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle < \langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(2)} \rangle \quad (2.33)$$

Esta desigualdad estricta se sigue de que el estado base no es degenerado, aunque esta prueba puede extenderse para el caso degenerado como se puede ver en formulación alternativa de Levi. El ultimo termino de la expresión anterior puede ser escrita como.

$$\begin{aligned} & \langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(2)} \rangle = \\ & \langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \psi^{(2)} \rangle + \langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \psi^{(2)} \rangle = \\ & E^{(2)} + \int d^3r [V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.34)$$

De tal manera que tenemos la siguientes desigualdades. La ultima desigualdad surge de considerar  $E^{(2)}$  de la misma forma que se tomo la desigualdad para  $E^{(1)}$  por lo que obtenemos la misma ecuación pero con signos intercambiados.

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int d^3r [V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}) \quad (2.35)$$

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int d^3r [V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}) \quad (2.36)$$

Si sumamos estas dos expresiones conjuntamente obtenemos la desigualdad  $E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)}$  que es una contradicción, por lo que concluimos que no pueden haber dos potenciales externos difiriendo por mas de una constante que de como resultado la misma densidad de carga del estado base, así se concluye que la densidad esta unívocamente determinada por el potencial salvo por una constante.

En el corolario se demuestra teniendo en cuenta que el hamiltoniano esta unívocamente determinado (salvo una constante) por la densidad del estado base, por lo que en principio la función de onda de cualquier estado esta determinada al resolver la ecuación de Shrodinger con este hamiltoniano.

La idea original de Hohenberg-Kohn para la prueba del segundo teorema esta restringido a las densidad  $n(\mathbf{r})$  del estado base del hamiltoniano electrónico con un potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . Esto

define un espacio de densidades dentro de las cuales nosotros podemos construir funcionales de densidad. Todas las propiedades como la energía cinética, el potencial de correlación, etc., están unívocamente determinadas si se especifica la densidad  $n(\mathbf{r})$ , entonces cada una de las propiedades puede ser vista como una funcional de la densidad incluyendo a la energía total  $E_{HK}[n]$ .

$$\begin{aligned} E_{HK}[n] &= T[n] + E_{int}[n] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{II} \\ &\equiv F_{HK}[n] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{II} \end{aligned} \quad (2.37)$$

Donde  $E_{II}$  es la energía de interacción entre núcleos. El funcional  $F_{HK}[n]$  agrupa todas las energías internas, tanto cinética y potencial, del sistema de electrones interactuando. Este operador es universal debido a que la energía cinética y el potencial interno ( $E_{int}[n]$ ) solo dependen de la densidad y son independientes del potencial externo.

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n] \quad (2.38)$$

Considerando un sistema con la densidad del estado base  $n^{(1)}(\mathbf{r})$  y su potencial externo  $V^{(1)}(\mathbf{r})$  respectivo se tiene que el funcional de Hohenberg-Kohn es igual al valor de expectación del hamiltoniano para el estado  $\psi^{(1)}$ .

$$E^{(1)} = E_{HK}[n^{(1)}] = \langle \psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle \quad (2.39)$$

Considerando una densidad diferente, digamos  $n^{(2)}(\mathbf{r})$  con una función de onda diferente  $\psi^{(2)}$ . Se sigue inmediatamente que dado que la energía correspondiente a esta densidad es mayor que a la del estado base.

$$E^{(1)} = \langle \psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle < \langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(2)} \rangle = E^{(2)} \quad (2.40)$$

Como corolario tenemos que si la funcional  $F_{HK}[n]$  es conocida, entonces por medio de un proceso de minimización de la energía total del sistema con respecto a la variación de la función de densidad  $n(\mathbf{r})$  uno podría encontrar la densidad del estado base exacto, como la energía.

El rol que cumplen tanto la función de densidad como el potencial externo se pueden ver en la expresión de la energía total, explícitamente a través del termino integral  $\int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})$ . Si existieran otros términos en el hamiltoniano teniendo esta forma, entonces tanto el potencial externo como la densidad obedecerían el teorema de Hohenberg-Kohn.

En el efecto Zeeman anómalo el termino de Zeeman es diferente para diferentes configuraciones de espín (fermiones) donde tenemos a un campo magnético que solo actúa en el momento espinorial y no orbital. Dentro de este modelo se puede generalizar la teoría al introducir dos tipos de densidades, la densidad de partículas  $n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}, \sigma = \uparrow) + n(\mathbf{r}, \sigma = \downarrow)$ . La teoría del funcional de densidad con espín es esencial para el estudio de átomos y moléculas con espines netos. En ausencia de un campo magnético externo la solución para a mínima energía podría tener polarización de espín, es decir  $n(\mathbf{r}, \sigma = \uparrow) \neq n(\mathbf{r}, \sigma = \downarrow)$  que sucedería si tuviéramos a un sistema finito con un numero impar de electrones.

La aproximación de Kohn-Sham reemplaza el problema de muchos electrones interactuando, por un sistema compuesto de subsistemas auxiliares que puedan ser resueltos fácilmente. En esta teoría se asume que la densidad del estado base del sistema original con electrones interactuando, es equivalente a la de un sistema compuesto de muchos electrones no interactuando. Esto nos conduce a un conjunto de ecuaciones de electrones independientes en donde el término de interacción entre electrones se encuentra incorporado en el funcional de correlación e intercambio  $E_{xc}[n]$ . Por medio de resolver estas ecuaciones se pueden encontrar la densidad del estado base y la energía del sistema original, con una exactitud que depende de la aproximación usada para este funcional. Los teoremas fundamentales de la teoría del funcional de la densidad muestran que en principio la densidad del estado base determina todo. Primero ante todo consideremos las dos suposiciones sobre la que se fundamenta la teoría desarrollada por Kohn-Sham.

1. La densidad del estado base exacto puede representarse por la densidad del estado base de un sistema auxiliar de partículas no interactuando entre salvo por un potencial externo. Aunque no existen pruebas rigurosas para sistemas reales de interés, se asumirá su validez.
2. El hamiltoniano auxiliar es elegido de tal forma que tenga al operador de energía cinética y un potencial efectivo local  $V_{eff}^\sigma(\mathbf{r})$  actuando en un electrón de espín  $\sigma$  en el punto  $\mathbf{r}$ , este potencial tiene dependencia sobre el espín con la finalidad de dar la densidad correcta en cada espín.

El hamiltoniano para nuestro sistema de partículas independientes auxiliar ( $\hat{H}_{aux}^\sigma$ ) esta expresado como.

$$\hat{H}_{aux}^\sigma = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^\sigma(\mathbf{r}) \quad (2.41)$$

Hasta este momento la forma de  $V^\sigma(\mathbf{r})$  no se especifica. Para un sistema de  $N = N^\uparrow + N^\downarrow$  electrones independientes sujetos a este hamiltoniano, el estado base tiene un electrón en cada uno de los  $N^\sigma$  orbitales  $\psi_i^\sigma$  dentro de los eigenvalores de menor energía  $\epsilon_i^\sigma$  del hamiltoniano. La densidad del sistema auxiliar esta dado por la suma de los cuadrados de los orbitales para cada espín.

$$n(\mathbf{r}) = \sum_\sigma n(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_\sigma \sum_{i=1}^{N^\sigma} |\psi_i^\sigma(\mathbf{r})|^2 \quad (2.42)$$

La energía cinética para las partículas independientes  $T_s$  esta dada por.

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_\sigma \sum_{i=1}^{N^\sigma} \langle \psi_i^\sigma | \nabla^2 | \psi_i^\sigma \rangle = \frac{1}{2} \sum_\sigma \sum_{i=1}^{N^\sigma} \int d^3r |\nabla \psi_i^\sigma(\mathbf{r})|^2 \quad (2.43)$$

Definiendo la energía debido a la interacción de Coulomb clásica de la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$  interactuando consigo misma (Energía de Hartree).

$$E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.44)$$

El enfoque dado por Kohn-Sham fue reescribir la expresión de Hohenberg-Kohn como un funcional de energía dependiente del estado base del sistema dada de la siguiente forma.

$$E_{KS} = T_s[n] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{Hartree}[n] + E_{II} + E_{xc}[n] \quad (2.45)$$

Aquí  $V_{ext}(\mathbf{r})$  es el potencial externo debido a los núcleos fijos y cualquier otro campo externo (que se asuma independiente del espín). La energía cinética esta dada explícitamente como un funcional de los orbitales. Los efectos de correlación e intercambio para muchos electrones están agrupados dentro de la energía de correlación e intercambio  $E_{xc}$ . Comparando la expresión de Hohenberg-Kohn con la ecuación 2.45 se obtiene que la energía  $E_{xc}$  puede ser escrita en términos del funcional de Hohenberg-Kohn.

$$E_{xc} = F_{HK}[n] - (T_s[n] + E_{Hartree}[n]) \quad (2.46)$$

O bien de una forma mas explicita.

$$E_{xc} = \langle \hat{T} \rangle - T_s[n] + \langle \hat{V}_{int} \rangle - E_{Hartree}[n] \quad (2.47)$$

Las soluciones para el sistema auxiliar de Kohn-Sham para el estado base puede ser visto como el problema de minimizar con respecto a la densidad  $n(\mathbf{r}, \sigma)$  o el potencial efectivo  $V_{eff}^\sigma(\mathbf{r})$ . Desde que  $T_s$  esta expresada explícitamente en termino de los orbitales pero los otros términos son considerados como funcionales de la densidad, se puede variar las funciones de onda y usar la regla de la cadena para derivar la siguiente ecuación variacional.

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta \psi^{\sigma*}(\mathbf{r})} + \left[ \frac{\delta E_{ext}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} \right] \frac{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})} \quad (2.48)$$

Sujeta a la constricción debida a la normalización.

$$\langle \psi_i^\sigma | \psi_j^{\sigma'} \rangle = \delta_{i,j} \delta_{\sigma,\sigma'} \quad (2.49)$$

Usando las expresiones para la energía cinética  $T_s$  y para  $n^\sigma(\mathbf{r})$  obtenemos.

$$\frac{\delta T_s}{\delta \psi^{\sigma*}(\mathbf{r})} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi^\sigma(\mathbf{r}) \quad (2.50)$$

Y para la función de densidad  $n(\mathbf{r}, \sigma)$ .

$$\frac{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})} = \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r}) \quad (2.51)$$

Usando el método de los multiplicadores de Lagrange para un sistema con constricciones (en este caso el de normalización) obtenemos.

$$(H_{KS}^\sigma - \epsilon_i^\sigma) \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.52)$$

Donde  $\epsilon_i^\sigma$  on los eigen-valores, y  $H_{KS}$  el el hamiltoniano efectivo (en unidades atómicas de Hartree).

$$H_{KS}^\sigma = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}^\sigma(\mathbf{r}) \quad (2.53)$$

Con el potencial de Kohn-Sham dado por.

$$V_{KS}^\sigma(\mathbf{r}) = V_{ext}(r) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} = V_{ext}(r) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{xc}^\sigma(\mathbf{r}) \quad (2.54)$$

Resumiendo la teoría del funcional de densidad (DFT) esta basada en dos teoremas fundamentales, el primer teorema establece que la densidad del estado base  $n(\mathbf{r}, \sigma)$  de un sistema de electrones determina de forma única el hamiltoniano y por lo tanto todas las propiedades que se puedan derivar de allí. Así podemos decir que la energía electrónica total de un sistema es un funcional de la densidad  $E = E(n)$ . El segundo teorema demuestra que la densidad del estado base exacto y la energía del sistema puede ser encontrado minimizando el funcional  $E = E(n)$  sobre todas las densidades posibles.

Existen problemas dentro de esta formulación y el primero se debe es que el funcional  $E = E(n)$  no se conoce del todo debido a que termino de intercambio y correlación no se conoce. Sin embargo se tiene la libertad de aproximar  $E = E(n)$ , con expresiones que involucren funciones estándar y operaciones matemáticas usuales. El desarrollo de funcionales de densidad que nos den las energías electrónicas exactas para un amplio rango de posibles sistemas es la principal preocupación en la teoría de DFT.

Existen cientos de aproximaciones para el funcional de correlación e intercambio. La mayoría de ellos actúan considerablemente bien para ciertos tipos de problemas y en otros. Por ejemplo tenemos que los funcionales B3LYP y PBE son muy buenos para predecir propiedades termodinámicas y estructurales pero no para energías de excitación debido a la transferencia de carga, en barreras energéticas en reacciones químicas, polarizabilidades y en interacciones no covalentes. Muchas veces estos funcionales estas diseñados para actuar bien para determinados sistemas y reproducir bien ciertas propiedades.

A continuación trataremos en principio de sistemas sin polarización de espín (sistemas de capas cerradas). Para sistemas con polarización de espín donde donde las densidades tanto para espín arriba y espín abajo son distintas, se dará después, incluyendo superíndices de espín y sumas sobre los espines.

Como se vio anteriormente el funcional de energía implica un termino de energía cinética de un sistema no interactuante donde la densidad de estado es  $n(\mathbf{r})$ , un termino debido al a la interacción de la densidad electrónica con un potencial externo, otro de energía electrostática, y por ultimo un término de correlación e intercambio.

$$E[n] = T_s[n] + V[n] + U[n] + E_{xc}[n] \quad (2.55)$$

En esta ecuación podemos escribir formalmente el termino de energía cinética como.

$$T_s[n] = -\frac{1}{2} \sum_i^{\text{ocupados}} \int d^3\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.56)$$

La forma matemática de los términos de energía electrostática y externa ya se han dado anteriormente. El termino que realmente nos interesa es el de correlación e intercambio  $E_{xc}[n]$ . Este termino es desconocido, sin embargo podemos dividirlo en dos partes, la de correlación y la de intercambio  $E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n]$ . Para sistemas de capas cerradas cerrados don cada orbital es doblemente ocupado, la parte de intercambio puede ser escrita Esta según la teoría de Hartree-Fock para sistemas de capas cerradas como.

$$E_x^{\text{exact}}[n] = - \sum_{i,l=1}^{N/2} \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 \frac{\psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_i^*(\mathbf{r}_2)\psi_l(\mathbf{r}_1)\psi_l^*(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (2.57)$$

En átomos y moléculas cerca de sus geometrías de equilibrio es termino es aproximadamente un orden de magnitud menor que la energía de intercambio. El sentido común diría que en lugar de aproximar la energía total ahora solo necesitamos aproximar el termino de correlación dado que para la de intercambio ya tenemos un expresión exacta. Resulta que el uso de  $E_x^{exact}$  con funcionales de correlación estándar da como resultado una pobre aproximación en los cálculos de la mayoría de los cálculos de interés. La razón por la que se suele aproximar el termino de intercambio a pesar de que es un termino conocido se debe al concepto de huecos de intercambio y correlación.

La energía de correlación e intercambio puede ser escrita de forma exacta como.

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r}_1 n(\mathbf{r}_1) \int d^3\mathbf{r}_2 \frac{n_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (2.58)$$

El termino  $n_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  es la función llamada densidad de correlación-intercambio del hueco. Esta ecuación es interesante debido a que sugiere a que pensemos a  $E_{xc}[n]$  como una interacción Coulombiana entre un electrón en la posición  $\mathbf{r}_1$  con la carga del hueco de correlación-intercambio  $n_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , donde como podemos ver la posición de la carga del hueco no es estática y depende de la posición de la carga en  $\mathbf{r}_1$ . De igual manera podemos dividir  $n_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  en un termino de intercambio y correlación donde podemos obtener comparando la ecuación de correlación con la exacta, obtenemos lo siguiente.

$$n_{xc}^{exacta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{2}{n(\mathbf{r}_1)} \sum_{i,l=1}^{N/2} \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_i^*(\mathbf{r}_2) \psi_l(\mathbf{r}_1) \psi_l^*(\mathbf{r}_2) \quad (2.59)$$

El objetivo central de DFT es modelar aproximaciones adecuadas para el funcional de correlación intercambio adecuado. Estas aproximaciones son usualmente puestas en la forma de expresiones integrales de la forma.

$$E_{xc}[n] = \int \varepsilon_{xc}(n, \dots) d\mathbf{r} \quad (2.60)$$

Donde  $\varepsilon_{xc}$  es una función de  $\rho(\mathbf{r})$  y de otras variables que dependen de la densidad. La dimensión de esta cantidad es  $\frac{\text{energía}}{\text{volumen}}$ , por lo que a  $\varepsilon_{xc}$  se le suele llamar densidad de energía de correlación e intercambio.

El términos mas común de  $\varepsilon_{xc}$  es el modulo del gradiente de densidad dado por.

$$g = |\nabla n| \quad (2.61)$$

El Laplaciano de la densidad.

$$l = |\nabla^2 n| \quad (2.62)$$

La densidad de energía cinética de Kohn-Sham para un sistema de electrones independientes.

$$\tau = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\text{ocupados}} |\nabla \psi_k|^2 \quad (2.63)$$

La densidad de energía de intercambio exacto(para un sistema de capa cerrada)  $E_x^{exact}$ .

$$\varepsilon_x^{exact}(\mathbf{r}_1) = -\sum_{i,l=1}^{N/2} \int d^3\mathbf{r}_2 \frac{\psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_i^*(\mathbf{r}_2) \psi_l(\mathbf{r}_1) \psi_l^*(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (2.64)$$

Y la densidad de corriente paramagnética, definida en unidades atómicas como (además de que es una cantidad real).

$$\mathbf{j} = \frac{1}{2i} \sum_{i=1}^{\text{ocupados}} (\psi_k^* \nabla \psi_k - \psi \nabla \psi_k^*) \quad (2.65)$$

Tanto  $g$  como  $l$  dependen de  $n$  explícitamente mientras que  $\tau$ ,  $E_x^{\text{exact}}$  y  $\mathbf{j}$  no pueden ser escritas enteramente en términos de  $n$ , aunque estén unívocamente determinados por ella.

Tenemos aproximaciones del funcional de densidad del tipo.

$$E_{xc}[n] = \int \varepsilon_{xc}(n, g, l) d\mathbf{r} \quad (2.66)$$

Estas se llaman explícitas, mientras que los funcionales tipo implícitas son de la forma.

$$E_{xc}[n] = \int \varepsilon_{xc}(n, g, \tau, \varepsilon_x^{\text{exacta}}, \dots) d\mathbf{r} \quad (2.67)$$

Si la aproximación depende enteramente de la densidad  $n$ , esta es llamada aproximación de la densidad local [Local Density Approximation (LDA)]

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[n] = \int \varepsilon_{xc}(n) d\mathbf{r} \quad (2.68)$$

Mientras que si depende tanto de  $\rho$  como de  $g$ , es llamado de aproximación del gradiente generalizado [Generalized-Gradient Approximation (GGA)].

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[n] = \int \varepsilon_{xc}(n, g) d\mathbf{r} \quad (2.69)$$

Otra forma de expresar a el termino de correlación-intercambio es el siguiente. Definiendo a  $\epsilon_{xc}([n], \mathbf{r})$  como la energía por electrón en el punto  $\mathbf{r}$  dependiente de la densidad  $n(\mathbf{r})$  en una vecindad del punto  $\mathbf{r}$ , podemos reescribir este termino de la siguiente manera.

$$E_{xc}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}([n], \mathbf{r}) \quad (2.70)$$

De esta expresión podemos derivar el potencial de correlación-intercambio  $V_{xc}(\mathbf{r})$  que es la derivada funcional de  $E_{xc}$ , que puede ser escrita como.

$$V_{xc}^\sigma(\mathbf{r}) = \epsilon_{xc}([n], \mathbf{r}) + n(\mathbf{r}) \frac{\delta \epsilon_{xc}([n], \mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} \quad (2.71)$$

## APROXIMACIÓN DEL GRADIENTE GENERALIZADO (GGAS)

2.6

En el caso de sistemas magnéticos en los que se tenga que incluir el espín, el funcional dependerá de las densidades  $n^\uparrow$  y  $n^\downarrow$ . Para la aproximación LDA el espín se incluye de la siguiente manera [aproximación de la densidad de espín local (LSDA)].

$$E_{xc}^{\text{LSDA}}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n^\uparrow, n^\downarrow) \quad (2.72)$$

El éxito de la aproximación LSDA ha conducido a un desarrollo de la aproximación de gradiente generalizado que posee una notoria mejora sobre LSDA en muchos aspectos. Este funcional va mas allá de la aproximación local en el sentido que considera a este funcional dependiente de la magnitud del gradiente de la densidad  $|\nabla n^\sigma|$  también como del valor de  $n$  en cada punto. La forma de este funcional es la siguiente.

$$\begin{aligned} E_{xc}^{GGA}[n^\uparrow, n^\downarrow] &= \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|) \\ &\equiv \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_x^{hom} F_{xc}(n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|) \end{aligned} \quad (2.73)$$

Donde  $F_{xc}$  no tiene dimensiones y  $\epsilon_x^{hom}$  es la energía de intercambio de un gas no polarizado.

Una de las propiedades importantes en DFT es que las funcionales de densidad de espín gracias a relaciones de escalamiento de espín pueden ser escritas en términos de funcionales de densidad para sistemas sin polarización de espín. Por ejemplo la energía cinética de de un sistema no interactuante es la suma de las contribuciones de la energía cinética de los electrones con espín arriba y espín abajo o sea.

$$T_s[n^\uparrow, n^\downarrow] = T_s[n^\uparrow, 0] + T_s[0, n^\downarrow] \quad (2.74)$$

El funcional de densidad correspondiente para un sistemas sin polarización de espín posee la siguiente relación.

$$T_s[n] = T_s\left[\frac{n}{2}, \frac{n}{2}\right] = 2T_s\left[\frac{n}{2}, 0\right] \quad (2.75)$$

De donde se obtiene que  $T_s[\frac{n}{2}, 0] = \frac{1}{2}T_s[n]$  por lo que.

$$T_s[n^\uparrow, n^\downarrow] = \frac{1}{2}T_s[2n^\uparrow] + \frac{1}{2}T_s[2n^\downarrow] \quad (2.76)$$

De manera similar para la energía de correlación tenemos.

$$E_x[n^\uparrow, n^\downarrow] = \frac{1}{2}E_x[2n^\uparrow] + \frac{1}{2}E_x[2n^\downarrow] \quad (2.77)$$

Esto nos permite considerar el funcional sin polarización de espín  $F_x[n, \nabla n]$ . Es útil trabajar en términos de gradientes de densidad reducidos de orden  $m$  definidos por ser cantidades sin dimensiones.

$$S_m = \frac{\nabla^m n^m}{(2k_F)^m} n; k_F = 3\left(\frac{2\pi}{3}\right)^{1/3} r_s^{-1} \quad (2.78)$$

Los términos de menor orden en la expresión  $F_x$  se pueden expresar analíticamente como.

$$F_x = 1 + \frac{10}{8!} s_1^2 + \frac{146}{2025} s_2^2 + \dots \quad (2.79)$$

Sucede que esta expresión presenta problemas debido a que da resultados físicamente no aceptables al truncarla, por ejemplo al expresar  $F_x$  tomando solo el termino  $s = s_1$  hace que la energía de correlación total sea positiva que es un resultado no físico. Por lo tanto se suelen usar otros métodos para expresar esta funcional  $F_x[n, s]$ . Tenemos el funcional de intercambio de Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE) posee la forma.

$$F_x^{PBE} = 1 + \frac{as^2}{1 + bs^2} \quad (2.80)$$

El termino de correlación es mas dificil de obtener en términos de un funcional de densidad, pero su contribución a la energía total es comúnmente mucho mas pequeño que la del termino de intercambio. El funcional de correlación obtenido por Perdew-Burke-Ernzerhof se puede revisar con mas detalle en [45].

2.7

## RESOLVIENDO LAS ECUACIONES DE KOHN-SHAM

Las ecuaciones de Kohn-Sham nos dan una idea para encontrar la densidad exacta y la energía del estado base de problemas de muchos electrones usando el enfoque de partículas independientes. Este conjunto de ecuaciones de partículas independientes debe de ser resuelto sujeto a la condición de que el potencial efectivo  $V_{eff}^\sigma(\mathbf{r})$  y la densidad  $n(\mathbf{r}, \sigma)$  sean consistentes. En los cálculos se utiliza un procedimiento numérico que de manera sucesiva cambia  $V_{eff}$  y  $n$  para aproximarse a la solución de manera auto-consistente. En el esquema siguiente se esboza el procedimiento para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham por medio de un ciclo auto-consistencia. Dado un potencial efectivo de entrada  $V^{in}$  se resuelven las ecuaciones con el fin de determinar la densidad de salida  $n^{out}$ , o sea,  $V^{in} \Rightarrow n^{out}$ . En cambio para una forma dada del funcional  $V_{xc}$ , con cualquier densidad se puede determinar el potencial efectivo, este segundo enfoque es el que se suele usar. Uno de los problemas que surgen es que (excepto para la solución exacta) es que los potenciales de entrada y salida y las densidades no concuerda por lo que después de obtener la función de densidad de salida  $n^{out}$  se define operacionalmente un nuevo potencial  $n^{out} \Rightarrow V^{new}$ , que puede empezar un nuevo ciclo como el nuevo potencial de entrada. Este proceso se muestra en la siguiente figura 2.3.

$$V_i \Rightarrow n_i \Rightarrow V_{i+1} \Rightarrow n_{i+1} \Rightarrow \dots \quad (2.81)$$

Donde la etiqueta  $i$  es el número de pasos en la iteración. La progresión converge con la elección adecuada del nuevo potencial en términos del potencial o de la densidad encontrada en los pasos previos.

La expresión general para la energía de Kohn-Sham es la siguiente, donde se agrupan todo los términos potenciales en  $E_{pot}[n]$ .

$$E_{KS} = T_s[n] + E_{pot}[n] \quad (2.82)$$

$$E_{pot}[n] = \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{Hartree}[n] + E_{II} + E_{xc} \quad (2.83)$$

Los eigenvalores de la ecuación de K-S están dados por la siguiente expresión.

$$\varepsilon_i^\sigma = \langle \psi_i^\sigma | H_{KS}^\sigma | \psi_i^\sigma \rangle \quad (2.84)$$

La energía cinética puede ser expresada como .

$$T_s = E_s - \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} V^{\sigma, in}(\mathbf{r})n^{out}(\mathbf{r}, \sigma) \quad (2.85)$$

Donde la expresión  $E_s$  esta dada por.

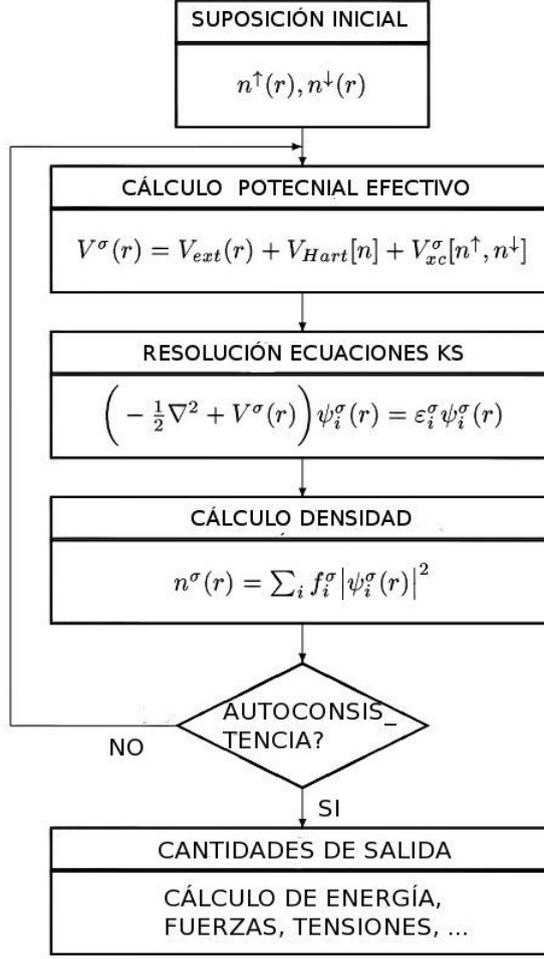


Figura 2.3: Ciclo de auto-consistencia

$$E_s = \sum_{\sigma} \sum_{N^{\sigma}}^{i=1} \varepsilon_i^{\sigma} \quad (2.86)$$

Aunque la energía de K-S es en principio un funcional de la densidad, operacionalmente es una función del potencial de entrada  $E_{KS}[V^{in}]$  como esta indicado en el diagrama de flujo. En cada etapa en el cálculo de K-S cuando la energía todavía no converge al mínimo,  $V^{in}$  determina todas las cantidades importantes en la energía. Esto se puede ver mas claro si combinamos las ecuaciones 2.82 y 2.82 y expresar a la energía como.

$$E_{KS}[V^{in}] = E_s[V^{in}] - \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} V^{\sigma, in}(\mathbf{r}) n^{out}(\mathbf{r}, \sigma) + E_{pot}[n^{out}] \quad (2.87)$$

Donde los primeros dos términos del lado derecho de la ecuación están expresados en una forma conveniente para el calculo de la energía cinética de las partículas independientes. Debido a que  $E_s$  es una suma de los eigenvalores y  $n^{out}(\mathbf{r}, \sigma)$  es la densidad de salida, cada uno determinado por el potencial  $V^{\sigma, in}(\mathbf{r})$ , entonces se puede ver claramente que la energía es una funcional de  $V^{in}$ .

La fuerza en cada núcleo esta determinada por la función de onda, a pesar del hecho de que esta cambia cuando los átomos son desplazados a otra posición. La fuerza para el átomo  $I$  esta dada por la siguiente expresión.

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{ext}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} - \frac{\partial E_{II}}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (2.88)$$

Esta expresión resulta de considerar que la energía es un extremos con respecto a cualquier variación en la función de onda con respecto a la función exacta. Así que solo la dependencia de la posición de los núcleos es necesaria. Se concluye que la fuerza esta totalmente determinada por la densidad electrónica (fuerzas de Hellmann-Feynman).

2.8

#### LOGRANDO AUTO-CONSISTENCIA

Uno de los problemas clave para lograr auto.consistencia es la elección de un procedimiento con el fin de ir actualizando el potencial  $V^\sigma$  o bien la densidad  $n^\sigma$  en cada ciclo. Uno podría variae  $V^\sigma$  pero resulta mas sencillo describir neutro problema en términos de  $n^\sigma$ , que una función única, mientras que el potencial esta sujeto a cambiar por una constante.

La forma mas simple de realizar esto es usando en enfoque de mezcla lineal, estimando una densidad de entrada  $n_{i+1}^{in}$  mejorada en el paso  $i + 1$  escribiéndola como una combinación lineal fija de  $n_i^{in}$  y  $n_i^{out}$  en el paso  $i$ .

$$n_{i+1}^{in} = \alpha n_i^{out} + (1 - \alpha) n_i^{in} = n_i^{in} + \alpha (n_i^{out} - n_i^{in}) \quad (2.89)$$

La explicación del porque se elige esta forma para la función de densidad de entrada en el el paso  $i + 1$  se puede ver de la siguiente forma. Definamos la desviación para la densidad correcta como  $\delta n = n - n_{KS}$  en cada paso en la iteración. Cerca de la solución, el error en la densidad de salida esta dado como.

$$\delta n^{out}[n^{in}] = n^{out} - n_{KS} = (\chi + 1)(n^{in} - n_{KS}) \quad (2.90)$$

Donde.

$$\chi + 1 = \frac{\delta n^{out}}{\delta n^{in}} = \frac{\delta n^{out}}{\delta V^{in}} \frac{\delta V^{in}}{\delta n^{in}} \quad (2.91)$$

Aquí  $\delta n^{out} / \delta V^{in}$  es la función de respuesta definida como  $\chi^0$  y  $\delta V^{out} / \delta n^{in}$  el la función kernel K. La mejor elección para la nueva densidad en una que hiciera el erro cero, es decir,  $n_{i+1}^{in} = n_{KS}$ . desde que  $n_{in}^{out}$  y  $n_i^{in}$  son conocidas del paso  $i$ , y si  $\chi$  fuera también conocido, entonces podríamos escribir a la solución exacta  $n_{KS}$  como.

$$n_{KS} = n_i^{in} - \chi^{-1}(n_i^{out} - n_i^{in}) \quad (2.92)$$

Si esta ecuación fuera exacta, esta sera la respuesta y la interacción podría pararse. Desde que esto no es exacto por lo menos nos da la mejor función de densidad de entrada para la siguiente iteración. Además del proceso de autoconsistencia se debe lograr que se alcance un estado de equilibrio de fuerzas entre los núcleos atómicos de nuestro sistema. Esto se logra haciendo que las fuerzas de Hellmann-Feynman sean en el caso ideal casi cero.

Los pseudopotenciales fueron originalmente introducidos con el fin de simplificar cálculos de estructuras electrónicas por medio de eliminar los estados del núcleo atómico y los potenciales fuertemente atractivos considerando que los electrones de valencia en átomos de un material determinan la mayoría de las propiedades de este. Dos caminos mas o menos distintos han sido utilizados para reducir los cálculos y la complejidad de tomar los todos los estados electrónicos. La primera forma de hacer esto es ajustar empíricamente los pseudopotenciales iónicos (cuya propiedad de suavidad se exige para esta función) para reproducir las bandas de energía experimentales, por consiguiente las funciones de onda son descritas aproximadamente. Por el otro lado tenemos el concepto de ondas planas ortogonalizadas (OPW) que es usado para derivar pseudopotenciales a partir de cálculos atómicos de primeros principios. Los potenciales por OPW son fuertemente repulsivos en el origen (núcleo duro). Las funciones de onda resultantes muestran una forma correcta afuera de la región del núcleo, sin embargo difieren de las funciones de onda real por un factor de normalización [46].

Los cálculos que incluyen electrones en las capas internas demandan una energía de corte significativamente grande (Un malla fina para resolver las ecuaciones diferenciales de KS) y por lo tanto un costo computacional alto. Tenemos que el costo computacional es proporcional al cuadrado del numero de electrones involucrados. Debido a que el comportamiento de los electrones en niveles de energía bajos en cristales y moléculas es similar a las de los electrones en átomos aislados.

El potencial modelo reemplaza el potencial del núcleo y de los electrones del núcleo, por lo que se puede considerar esféricamente simétrico y cada momento angular puede ser tratado separadamente lo que nos lleva a un pseudopotencial  $V_l(r)$  no local y dependiente de  $l$ .

La dependencia sobre  $l$  significa que en general, un pseudopotencial es un operador no local que puede ser escrito en la forma semi-local.

$$\hat{V}_{SL} = \sum_{lm} |Y_{lm}(\theta, \sigma)\rangle V_l^{ps}(r) \langle Y_{lm}(\theta, \sigma)| \quad (2.93)$$

Los pseudopotenciales mas frecuentemente usados en cálculos de primeros principios son los pseudopotenciales conservadores de norma [Norm-conserving pseudopotential (NNPPs)] desarrollados por Hamann (1979) y Bachelet (1982), y su version mejorada por Troullier y Martins (1991) [47]. Aquí la diferencia de PKA (donde las ecuaciones son formuladas en términos de las funciones de valencia) las pseudo-funciones de onda  $\psi^{PS}(\mathbf{r})$  están normalizadas además de ser soluciones de un potencial modelo escogido para reproducir las propiedades de valencia de los cálculos para todos los electrones. En aplicaciones a sistemas complejos como moléculas, cúmulos, solidos, etc., las pseudo-funciones de valencia satisfacen las condiciones de ortonormalidad usuales .

$$\langle \psi_i^{\sigma, PS} | \psi_j^{\sigma, PS} \rangle = \delta_{i,j} \delta_{\sigma, \sigma'} \quad (2.94)$$

De tal forma que la ecuación de Kohn-Sham posee la forma.

$$(\hat{H}_{KS}^{\sigma, PS} - \epsilon_i^{\sigma}) \psi_i^{\sigma, PS}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.95)$$

Donde  $\hat{H}_{KS}^{\sigma, PS}$  es dado por 2.53 y el potencial de Kohm-Sham dado por.

$$V_{KS}^{\sigma}(\mathbf{r}) = V^{PS}(r) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} = V^{PS}(r) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{xc}^{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (2.96)$$

El potencial externo dado por el pseudopotencial debe de modelarse de tal manera que las pseudo-funciones de onda usando este pseudopotencial posean las siguientes características.

1. Los eigenvalores de los estados electrónicos de valencia usando pseudo-potenciales concuerdan con los respectivos eigen-valores incluyendo todos los electrones de la capa interna.
2. La pseudo-función de onda concuerda con la función de onda para todos los electrones a partir de un radio de corte (radio de la capa interna)  $r_c$ .
3. La derivadas logarítmicas coinciden para la función de onda de todos los electrones y para la pseudo-función en  $r_c$ .
4. La norma  $\int_0^r (|u_l^{ps}(r)|)^2 dr$  concuerda con la función de onda de todos los electrones para  $r > r_c$  (conservador de norma).
5. La primera derivada en la energía de la derivada logarítmica para la función de onda de todos los electrones y para la pseudo-función coincide en  $r_c$  y por lo tanto para  $r \geq r_c$ .

De los puntos 1 y 2 se sigue que los Pseudopotenciales igualan al potencial atómico fuera de la región de núcleo de radio  $R_c$ . El punto 3 se sigue de tomar en cuenta que las funciones de onda como su derivada deben de ser continuas en  $R_c$  para cualquier potencial con comportamiento suave. Esta propiedad además garantiza que las propiedades de dispersión son reproducidos correctamente. La derivada logarítmica  $D$  esta definida como.

$$D_l(\epsilon, r) \equiv r\psi'_l(\epsilon, r)/\psi_l(\epsilon, r) = r \frac{d}{dr} \ln \psi_l(\epsilon, r) \quad (2.97)$$

La propiedad cuatro garantiza a través del teorema de Gauss, que el potencial electrostático producido fuera de  $R_c$  es idéntico tanto para las funciones reales como para las pseudo-funciones. La integral de carga esta definida como.

$$Q_l = \int_0^r d^2(|\psi_l(r)|)^2 dr = \int_0^r d^2 \phi_l^2(r) dr \quad (2.98)$$

El punto 5 es crucial para la construcción de un potencial que pueda ser generado dentro de una entorno sencillo como un átomo esférico y entonces ser usado en ambientes mas complejos.

La generación de un pseudopotencial empieza con el calculo atómico para todos los electrones de las ecuaciones de de Kohm-Sham. Cada estado  $l, m$  es tratado independientemente excepto que el potencial total es calculado auto-consistente por medio de la aproximación dada para los funcionales de intercambio-correlación y para una configuración inicial dada para el átomo. El siguiente paso es identificar los estados de valencia y generar los pseudopotenciales  $V_l(\mathbf{r})$  y los pseudo-orbitales  $\psi_l^{PS} = r\phi_l^{PS}$ . El método para generar los pseudopotenciales varia con la aproximación que se use, pero en cada caso uno obtiene un pseudopotencial total apantallado (por el núcleo y los electrones del núcleo) actuando en los electrones de valencia en el átomo. Este pseudo es des-apantallado por medio de restarle a potencial total la suma de los términos de Hartree y de intercambio-correlación  $V_{H,xc}^{PS}(r) = V_{Hartree}^{PS}(r) + V_{xc}^{PS}(r)$ .

$$V_l(r) = V_{l,total}(r) - V_{H,xc}^{PS}(r) \quad (2.99)$$

Es útil expresar al pseudopotencial iónico en la suma de dos partes, una local y otro no local.

$$V_l(r) = V_{local}(r) - \delta V_l(r) \quad (2.100)$$

Desde que se requiere que los eigen-valores y orbitales sean los mismos, al tomar todos los electrones y para el caso pseudo para  $r > R_c$ , entonces  $V_l(r)$  es igual al potencial local de todos los electrones. Por lo que  $\delta V_l(r) = 0$  para  $r > R_c$ . Tenemos finalmente que el potencial semi-local puede ser escrito en la forma.

$$\hat{V}_{SL} = V_{local}(r) + \sum_{lm} |Y_{lm}\rangle \delta V_l(r) \langle Y_{lm}| \quad (2.101)$$

No existe un pseudopotencial del que se pueda decir ser el mejor para cualquier elemento pero lo que si se puede hacer es optimizarlos para casos particulares de tal forma de que nos den la mejor aproximación.

2.10

## CONJUNTO DE ORBITALES PARA LAS BASES ATÓMICOS

El conjunto de bases a usar es un conjunto de funciones confinada, lo que quiere decir que los orbitales son cero mas allá de un cierto radio. Dentro de este radio los orbitales de las bases atómicas son el producto de una función radial y un armónico esférico. Para un átomo  $I$  localizado en  $R_I$  tenemos que.

$$\varphi_{Iln}(\mathbf{r}) = \phi_{In}(r_I) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (2.102)$$

Donde  $\mathbf{r}_I = \mathbf{r} - \mathbf{R}_I$ . Las funciones radiales están definidas por una interpolación de spline cubica. Cada función radial puede tener un radio de corte diferente y fuera de este radio su forma se puede elegir de forma completamente libre. El momento angular (dado por los índices  $l, m$ ) podría ser arbitrariamente grande y en general habrán varios orbitales (etiquetados por el índice  $n$ ) con la misma dependencia angular pero una dependencia radial distinta, a este tipo de bases se le llama una base múltiple  $\zeta$ .

Para el caso de un conjunto de bases mínima [single- $\zeta$ (SZ)], se usa el método de Sankeyu y Niklewski. Los orbitales de las bases atómicas se toman como las eigenfunciones de un pseudo-átomo dentro de un potencial de caja esférica (aunque el radio de cada puede ser diferente para cada orbital). Estas funciones son las eigen-funciones  $\phi_l(r)$  (dependientes del momento angular) para el el hamiltoniano con un pseudo potencial atómico  $V_l(r)$ , para una energía  $\epsilon_l + \delta\epsilon_l$  escogida de tal forma que que el primer nodo se de para un radio de corte  $r_l^c$  deseado (se omiten los índices  $I$  y  $l$  por simplicidad).

$$\left( -\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l(r) \right) \phi_l(r) = (\epsilon_l + \delta\epsilon_l) \phi_l(r) \quad (2.103)$$

Se satisface que  $\phi(r_c) = 0$ . Con la finalidad de obtener una buena base en el cual el efecto de confinamiento es similar para todos los orbitales, se suele fijar una energía común que es la energía de cambio  $\delta\epsilon$ , mas que un radio de corte común  $r_c$  para todos los átomos y momentos angulares. Esto quiere decir que el radio orbital depende de las especies atómicas y del momento angular.

Otra posibilidad para crear bases múltiple- $\zeta$  es usar eigen-funciones del pseudopotencial con un numero creciente de nodos. Estas funciones tienen la ventaja de ser ortogonales y completas. Sin embargo la eficiencia de estas bases depende del radio de confinamiento de los diferentes orbitales, desde que los estados excitados del pseudopotencial están usualmente no enlazadas. En la practica este procedimiento es ineficiente por lo que se suelen usar eigenestados atómicos para diferentes

estados de ionización. El esquema usado en la mayoría de los cálculos computacionales esta basado en el método de la valencia dividida (split-valence) que es un método estándar en química cuántica. Usando este esquema se puede crear una segunda clase de funciones  $\phi_l^{2\zeta}(r)$  donde dentro de un radio de división  $r_l^s$  tiene el comportamiento de un polinomio simple y fuera de el, la de la primera función orbital  $\phi_l^{1\zeta}(r)$ .

$$\phi_l^{2\zeta}(r) = \begin{cases} (a_l - b_l r^2) & \text{si } r < r_l^s \\ \phi_l^{1\zeta}(r) & \text{si } r \geq r_l^s \end{cases} \quad (2.104)$$

Donde  $a_l$  y  $b_l$  son constantes que se pueden determinar imponiendo la continuidad de la función como de la derivada de la función  $\phi_l^{2\zeta}(r)$  en  $r_c^l$ . Estas funciones combinan el decaimiento de las de las eingenfunciones atómicas como un comportamiento suave dentro de la esfera de radio  $r_c^l$ . En lugar de usar la función  $\phi_l^{2\zeta}(r)$  se define una función  $\phi_l^{1\zeta}(r) - \phi_l^{2\zeta}(r)$  que es cero mas allél radio de  $r_l^s$ .

Para alcanzar una buena convergencia en los cálculos, además de los orbitales de valencia atómicos, es necesario incluir orbitales de polarización, para representar la deformación inducida por la formación de en enlaces. Se considera un orbital pseudoatómico de valencia  $\phi_{lm} = \phi_l(r)Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$ , de tal manera que no hay orbitales de valencia con momento angular  $l + 1$ . Para polarizar esto, se aplica un pequeño campo eléctrico  $\varepsilon$  en la dirección  $z$ . Usando una perturbación de primer orden.

$$(H - E)\delta\phi = -(\delta H - \delta E)\phi \quad (2.105)$$

Donde  $\delta H = \varepsilon z$  y  $\delta E = \langle \phi | \delta H | \phi \rangle = 0$  debido a que  $\delta h$  es impar. La reglas de selección implican que los orbitales perturbados resultantes no tendrán componentes con  $l' = l \pm 1$ ,  $m' = m$ .

$$\delta H \phi_{lm}(\mathbf{r}) = (\varepsilon r \cos(\theta))(\phi_l(r)Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})) = \varepsilon r \phi_l(r)(c_{l-1}Y_{l-1,m} + c_{l+1}Y_{l+1,m}) \quad (2.106)$$

Donde la función  $\delta\phi_{lm}$  perturbada esta dada por.

$$\delta\phi_{lm}(\mathbf{r})\varphi_{l-1}(r)Y_{l-1,m}(\hat{\mathbf{r}}) + \varphi_{l+1}(r)Y_{l+1,m}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (2.107)$$

Desde que en general habrá orbitales con momento angular  $l - 1$  en el conjunto de las bases, se selecciona la componente  $l + 1$  por medio de substituir las ecuaciones 2.108 y 2.106 en 2.105, multiplicando por  $Y_{l+1,m}^*(\hat{\mathbf{r}})$  e integrando sobre las variables angulares se obtiene lo siguiente.

$$\left[ -\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{(l+1)(l+2)}{2r^2} + V_l(r) - E_l \right] \varphi_{l+1}(r) = -r\phi_l(r) \quad (2.108)$$

Donde se eliminaron los factores  $\varepsilon$  y  $c_{l+1}$ , que solo afectan la normalización de  $\varphi_{l+1}$ . Los orbitales de polarización son entonces sumados al conjunto de bases con  $\phi_{l+1,m}(\mathbf{r}) = N\varphi_{l+1}(r)Y_{l+1}(\hat{\mathbf{r}})$  donde  $N$  es un factor de normalización.

Los procedimientos para generar un conjunto de bases  $SZ$  o doble- $\zeta$  con polarización de espín (DZP) que produce buenos resultados cualitativos para una buena parte de los sistemas estudiados. En general la base DZP se suele usar en la mayoría de los cálculos razón por la cual se se le suele llamar base estándar, debido a que presenta un razonable costo computacional además de una buena convergencia.



---

---

# CAPÍTULO 3

---

## RESULTADOS

El primer paso para el estudio de los isómeros de menor energía (y por tanto del mínimo global) en cúmulos bimetálicos de  $AuCu$ , con un tamaño y composición dadas, se obtiene por medio de realizar una búsqueda global de los isómeros de mínima energía, usando el potencial de muchos cuerpos de Gupta y una versión generalizada del algoritmo genético (AG) simbiótico [48, 49]. Los parámetros de Gupta para las interacciones  $Au-Au$  y  $Cu-Cu$  fueron obtenidos del trabajo de Fabrizio Cleri y Vittorio Rosato [34] para los metales de transición en bulto (ver tabla 3.1). Existen tres formas de definir los parámetros en el potencial de Gupta para las interacciones  $Au-Cu$ . (a) “Promedio”: Los parámetros heteronucleares para  $Au-Cu$  son obtenidos por medio de promediar los parámetros homonucleares de  $Au-Au$  y  $Cu-Cu$  obtenidos experimentalmente; (b) “Ajuste experimental”: El parámetro  $Au-Cu$  se ajusta a la propiedades experimentales de alguna fase en bulto para la aleación  $Au-Cu$ , para este caso existen tres fases ordenadas [7]:  $Cu_3Au$ ,  $CuAu_3$  (con una estructura fcc y  $L1_2$  respectivamente) y una fase tetragonal (estructura  $L1_0$ ); (c) “Ajuste con DFT”: Los parámetros tanto homonucleares como heteronucleares se obtienen de ajustarlos por medio de cálculos con DFT de fases sólidas. En este trabajo para las interacciones  $Au-Cu$ , se considera la media geométrica para los valores de  $A$  y  $\zeta$  mientras que para los parámetros  $p$ ,  $q$  y  $r_0$  se usó la media aritmética. Esta elección en la forma de determinar los parámetros para las interacciones heteronucleares se debe que los parámetros obtenidos por medio de un ajuste por DFT y experimental sobrestiman la estabilidad de los isómeros que favorecen un mayor grado de mezcla y subestiman la estabilidad de los isómeros que favorecen las configuraciones de núcleo-capas [50]. Un factor que aumenta la complejidad para la estabilidad energética de las nanoaleaciones es la existencia de los homotopos<sup>1</sup>, debido a que el número de homotopos a considerar crece combinatoriamente conforme el tamaño del cúmulo aumenta. El programa de optimización global por AG usado en este trabajo, realiza la operación de mutación por desplazamiento atómico y no por permutación (generación de homotopos), sin embargo, debido a que el programa usado es capaz de encontrar el mínimo global (MG) en un tiempo infinito (y por lo tanto de considerar a todos homotopos) y a que en el peor de los casos se tendrían que contemplar  $8!/(4!)^2 = 420$  homotopos para los cúmulos compuestos de 8 átomos, se realizaron un número considerable de corridas por cada composición ( $3 \times 10^6$  corridas). Debido al que el tiempo de cómputo que implica tomar en cuenta a todos los posibles homotopos de cada una de las configuraciones tridimensionales obtenidas por AG, en el proceso de reoptimización por DFT, solo se exploraron los homotópos para las estructuras planas reportadas en la literatura.

---

<sup>1</sup>Los homotopos son isómeros de  $Au_mCu_n$  que poseen un número fijo de átomos, la misma composición (razón  $m/n$ ) y la misma estructura geométrica, pero con ordenación distinta para los átomos A y B.

	$A(\text{eV})$	$\zeta(\text{eV})$	$p$	$q$	$r_0$
Cu-Cu	0.0855	1.224	10.96	2.278	2.506
Au-Au	0.2061	1.79	10.229	4.036	2.8843
Au-Cu	0.1327	1.4801	10.5945	3.157	2.6951

Tabla 3.1: Parámetros usados en el potencial de Gupta

En la segunda etapa se consideraron todas las geometrías obtenidas por este algoritmo con el fin de ser usadas como configuraciones iniciales para una re-optimización estructural local (relajación) por medio del procedimiento del gradiente conjugado (CG) usando las fuerzas obtenidas por medio de la teoría del funcional de la densidad (DFT) en la aproximación del gradiente generalizado (GGA) dentro de la aproximación de PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) como potencial de intercambio y correlación. En este trabajo se usó el código SIESTA con pseudopotenciales no locales [51] que conservan la norma del tipo Troullier-Martins [47]. Los pseudopotenciales de oro y cobre se generaron a partir de las configuraciones electrónicas de valencia  $5d^{10}6s^1$  y  $3d^{10}4s^1$ , respectivamente. Los radios de corte usados (en unidades atómicas) son:  $s(2.29)$ ,  $d(2.29)$  para el oro y  $s(2.05)$ ,  $d(1.98)$  para el cobre. Para ambos elementos se usó una base doble- $\zeta$  con orbitales de polarización  $p$  (DZP) con una energía de excitación para los orbitales pseudo-atómicos de 0.001 Ry para el cobre, mientras que en el oro se utilizaron diferentes radios de corte por cada orbital definidos en la tabla 3. Asimismo, se usó una energía de corte de 400 Ry que define la finura del mallado en el espacio real usada en la realización de la integración numérica. Se realizó un proceso de relajación para los cúmulos hasta que las fuerzas de Hellmann-Feynman fueran menores a 0.001 meV/Å. Además, para cúmulos con un número de átomos mayor a  $n = 6$ , se consideraron las estructuras planas obtenidas previamente en trabajos tanto teóricos como experimentales para el oro [52, 53] y para el cobre [62] como las configuraciones candidatas para ser las de mínima energía. Para los dímeros metálicos se obtuvieron las siguientes distancias de enlace además de las energías de cohesión por átomo: (2.57 Å, 1.10 eV) para el oro y (2.21 Å, 1.05 eV) para el cobre. Los valores experimentales para los dímeros neutros son [52, 55, 56, 57]: (2.47 Å, 1.15 eV–1.18 eV) para el oro y (2.22 Å, 1 eV–1.02 eV) para el cobre. Por último los parámetros de red para el cobre y el oro en bulto en este trabajo son de 4.18 Å y 3.68 Å para el oro y cobre respectivamente, este resultado es cercano al valor experimental de 4.078 Å para el oro y 3.615 Å en el cobre reportado en la literatura [58, 59]. Las energías de cohesión por átomo obtenidos para el bulto son: (4.18 Å, 3.90 eV) para el oro y (3.68 Å, 3.39 eV) para el cobre siendo consistentes con los valores experimentales [60, 61, 58] dados por: (4.087 Å, 3.81 eV) para el oro y (3.61 Å, 3.49 eV) para el cobre. Todos estos resultados son resumidos en la tabla 3.3.

Especie	$n$	$l$	$r(\zeta_1)$	$r(\zeta_2)$
Au	6	0	6.50	5.50
	6	1	5.85	n/a
	5	2	7.20	5.57

Tabla 3.2: Radios de corte,  $r(\zeta)$ , para el conjunto de bases correspondiente al oro. Todos los radios están dado en bohr.

La caracterización estructural es importante desde el punto de vista científico y para posibles

futuras aplicaciones de estos nanomateriales. Es bien sabido que las propiedades electrónicas de los cúmulos están asociadas con sus estructuras geométricas [28] por lo que en un principio los isómeros mas estables (con la energía mas baja) de los cúmulos bimetalicos son determinados. En este trabajo se reportan las estructuras de los isómeros más estables para los cúmulos bimetalicos neutros, aniónicos y catiónicos del tipo  $Au_{N-n}Cu_n$ , para los tamaños  $N = 2,3,\dots,8$  y composiciones  $0 \leq n \leq N$ , así como las correspondientes energías de exceso, la segunda diferencia de energía, la brecha HOMO-LUMO y el grupo de simetría al que pertenece cada estructura con la finalidad de entender las propiedades físicas y químicas de estos cúmulos en la escala nano. Debido a que no es posible establecer cual es el átomo o elemento con la densidad de carga negativa (o positiva) para los cúmulos aniónicos y catiónicos, no es posible definir una expresión para la energía de cohesión en los iones bimetalicos (que podría tomarse en principio como un promedio) por lo que solo se calcula para los cúmulos neutros.

	$r_0(\text{Å})$	$r_0(\text{Å})$	$E_{coh}$ [eV]	$E_{coh}$ [eV]
Dímero	<i>Calculado</i>	<i>Expt.</i>	<i>Calculado</i>	<i>Expt.</i>
$Au_2$	2.57	2.47	1.10	1.15-1.18
$Cu_2$	2.21	2.22	1.05	1.00-1.02
$AuCu$	2.37	2.33	n/a	n/a
Bulto	<i>Calculado</i>	<i>Expt.</i>	<i>Calculado</i>	<i>Expt.</i>
$Au$	4.18	4.08	3.90	3.81
$Cu$	3.68	3.61	3.39	3.49

Tabla 3.3: Valores teóricos y experimentales para las longitudes de enlace y energías de cohesión de los dímeros de oro y cobre además de las constantes de red para el oro y cobre en bulto con estructura FCC con sus respectivas energías de cohesión.

Con el fin de estudiar el efecto de sustituirse un elemento metálico por otro diferente en los cúmulos monometálicos de oro y cobre la de forma  $Au_n$  y  $Cu_n$  se analizaron las estructuras bimetalicas de  $Au_nCu$  y  $AuCu_n$  neutras y cargadas. Se obtuvo la segunda diferencia de energía de estos cúmulos y se compararon sus propiedades estructurales con la de los cúmulos puros. La misma comparación se realizo para la energía de cohesión y la brecha HOMO-LUMO. Por ultimo se obtuvo la transferencia de carga al oro para diferentes tamaños y composiciones.

Debido a que el oro posee una electronegatividad mayor a la del oro es factible pensar es que se de una transferencia de carga de los átomos de cobre a los de oro. Con la finalidad de entender el mecanismo con el que se transfiere la carga de un elemento a otro se estudia la carga transferida a los átomos de oro para un tamaño fijo del cúmulo variando la composición usando el análisis de poblaciones de Mulliken. En el caso de los cúmulos catiónicos la transferencia de carga es negativa debido a que se tiene un proceso en el que se sustrae carga tanto a los átomos de oro como de cobre.

## PROPIEDADES ESTRUCTURALES

3.1

En esta sección en principio se abordara el estudio de las propiedades estructurales de los cúmulos monometálicos de oro (Au) y cobre (Cu) neutros y cargados de la forma  $X_N^\lambda$  con  $X = Cu$  y  $Au$ ,

tamaño  $N = 2, 3, \dots, 8$  y carga  $\lambda = -1, 0, +1$ . Después de analizar las propiedades de los cúmulos puros se pasara a estudio de los bimetalicos. Para todas las configuraciones las simetrías, las longitudes de enlace características, además de las transiciones geométricas de estructuras bidimensionales (2-D) a tridimensionales (3-D) para cada tamaño, son encontradas. En este trabajo se reporta las segunda configuración de energía mas baja en el caso de que esta difiera de las mas estable en  $\Delta E \leq 0.06$  eV (ver figura 3.1). Para todas las estructuras obtenidas en este trabajo el criterio usado para considerar que dos configuraciones son cuasi-degeneradas (presentan la misma energía y diferentes configuraciones electrónicas) es que la diferencia de sus energías difiera en  $\Delta E < 0.01$  eV.

En las estructuras planas los átomos de cobre tienden a ubicarse en el centro de la estructura, mientras que los átomos de oro se encuentran en los extremos. La misma tendencia de segregación se observa en los nanocúmulos bimetalicos tridimensionales, donde los átomos de oro tienden a ocupar la superficie, mientras que los átomos de cobre se ubican en el núcleo. En general, para todas las estructuras de *Au-Cu* obtenidas en este trabajo se observa que la distancia promedio entre átomos de cobre es menor que la distancia promedio entre átomos de oro.

El mecanismo por el cual se da la segregación hacia la superficie en las nanoaleaciones de cúmulos bimetalicos toma gran relevancia cuando se intenta controlar su morfología, composición y actividad catalítica. Aunque el entendimiento actual de este fenómeno, basado en cálculos teóricos y observaciones experimentales, resalta ciertas tendencias en sistemas particulares, no existe una convención generalizada y una explicación física para establecer un criterio para todos los sistemas binarios hasta ahora. En el trabajo de Juan Andrés Reyes-Nava et al. [63] se obtiene un criterio basado en el análisis de la energía de cohesión de un átomo en el cúmulo (tomada como la suma de las energías correspondientes a las interacciones de atracción y repulsión con los átomos vecinos en el sistema, es decir,  $U_{coh} = U_{atr} + U_{rep}$ ), sobre el cual se establece que cuando las especies que conforman al cúmulo están ubicadas adyacentemente en una fila de la tabla periódica, el componente con la densidad electrónica de valencia mas pequeña sera segregada hacia la superficie. En el caso contrario, si los componentes de la aleación tienen números atómicos suficientemente lejanos en la tabla periódica, el átomo metálico con menor densidad electrónica del núcleo tendera a estar localizada en el núcleo. En nuestro trabajo se tiene una aleación de oro con numero atómico  $Z = 79$  y cobre con  $Z = 29$  con 11 electrones de valencia para ambos elementos. Debido a que los números atómicos difieren por  $\Delta Z = 50$ , usando el segundo criterio mencionado anteriormente los átomos de cobre tenderán a estar en el centro de estructura bimetalica. Los resultados obtenidos para las configuraciones de menor energía en este trabajo corroboran la tendencia a que los átomos de oro sean segregados hacia la superficie del cúmulo.

En el trabajo de Riccardo Ferrando et al. [7] se establecen los siguientes factores que favorecerían la segregación: Tamaño relativo de los átomos, energías de cohesión y superficiales de las especies atómicas en bulto y por ultimo los mecanismos de transferencia de carga, fenómeno íntimamente relacionado con la electronegatividad <sup>2</sup>. En general, para disminuir las fuerzas de tensión en un cúmulo, los átomos más pequeños tienden a ocupar el núcleo del mismo, en este caso el radio atómico <sup>3</sup> del oro y el cobre [64] son de 1.28 Å para el cobre y 1.44 Å para el oro, lo que favorecería la segregación de átomos de oro hacia la superficie. Por otra parte, la energía de cohesión por átomo en el oro (3.81 eV) es mayor que el de cobre (3.49 eV) [60], es decir, los enlaces *Au-Au* son más fuertes que los de *Cu-Cu*, lo que favorecería a que los átomos de *Au* se posicionen en el núcleo

<sup>2</sup>Según L. Pauling, la electronegatividad es la tendencia o capacidad de un átomo, en una molécula, para atraer hacia sí a los electrones

<sup>3</sup>El radio atómico se define como la distancia media que existe entre los núcleos atómicos de dos átomos que se encuentren unidos mediante un enlace.

del cúmulo, sin embargo, nuestros resultados indican que este factor no es determinante para la ordenación de las de estructuras bimetalicas de  $Au-Cu$  debido a que no se satisface esta tendencia. Más aún, el elemento con menor energía superficial tiende a segregarse hacia la superficie, en este caso, la energía superficial del oro ( $1.5 \text{ Jm}^{-2}$ ) es menor que la del cobre ( $1.825 \text{ Jm}^{-2}$ ) [65], lo que favorece la segregación del primero hacia la superficie del cúmulo. Finalmente, la electronegatividad de Pauling del oro (2.4) es mayor a la del cobre (1.9) [66] por lo que es de esperarse que exista una transferencia de carga de los átomos de Cu a los de Au, esto favorece que los átomos menos electronegativos (Cu) se encuentren en el centro del cúmulo para maximizar la transferencia de carga [67].

Las estructuras de los isómeros de menor energía de los cúmulos bimetalicos, se muestran en las tablas 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, en donde se puede observar las transiciones de geometrías planas a tridimensionales para los cúmulos neutros y cargados. El patrón seguido para estas estructuras es que las transiciones de una estructura bidimensional a una tridimensional para un cierto tamaño de cúmulo, partiendo de un cúmulo de oro puro, ocurre para una mayor concentración de átomos de cobre para los cationes que en los correspondientes cúmulos neutros y aniónicos.

En los cúmulos monometalicos las transiciones de estructuras planas (2D) a tridimensionales (3D) se dan para un número mayor de átomos en los cúmulos de oro (de hasta  $n = 13$  átomos para cúmulos aniónicos y neutros y de  $n = 8$  para cationes) que en los de cobre (hasta  $n = 7$  átomos para cúmulos aniónicos y neutros y de  $n = 5$  para cationes) [68]. En los nanocúmulos de oro se adoptan un mayor numero de estructuras planas debido a que existe una fuerte hibridación  $s-d$  producida por la contracción relativista del orbital  $d$ , situación que no ocurre en los cúmulos de cobre y la plata [69]. Un incremento en la hibridación entre los orbitales  $5d$  y  $6s$ , mejora la estabilidad de las estructuras planas. Asociado con esta estabilidad existe un aumento en la contribución de la banda  $d$  en el HOMO. En cambio, si se dopa con átomos de cobre o plata (donde la hibridación  $s-d$  es pequeña), se produce una disminución de la banda  $d$  y un aumento de la banda  $s$ .

Recientemente han sido reportados numerosos estudios en los que se muestra que al dopar o sustituir un átomo en un cúmulo monometalico por otro elemento distinto es posible modificar el orden en que se da la transición geométrica. En el trabajo de Lei-Ming Wang et al. [70], se estudia el efecto de sustituir un átomo de oro por uno de cobre o plata, en los nanocúmulos aniónicos de oro de la forma  $Au_n^-$  para los tamaños  $n = 9-12$ , obteniéndose de esta forma las aleaciones  $MAu_n^-$  con  $n = 8-11$  y  $M = Ag, Cu$ . Para estos nuevos cúmulos se modifica el orden en que se da la transición de estructuras planas (2D) a tridimensionales (3D), como se puede evidenciar en el cambio del espectro fotoelectrónico de estos cúmulos. En el trabajo de Heiles, et al. [71] se estudian las transiciones geométricas para los cúmulos neutros de oro-plata de la forma  $Au_{8-n}Ag_n$  con  $n = 0-8$  usando la aproximación de DFT, encontrando dos transiciones consecutivas de la geometría plana a la tridimensional entre  $Au_7Ag_1$  y  $Au_6Ag_2$  y una transición de la estructura tridimensional a la plana en  $Au_6Ag_2$  y  $Au_5Ag_1$ , además de calcular las contribuciones de los orbitales  $s$ ,  $p$  y  $d$  a la densidad de estados total (TDOS) para  $Au_7Ag_1$  y  $Au_6Ag_2$ , encontrando que la estructura tridimensional de  $Au_6Ag_2$  contiene una considerable contribución  $s$  en comparación con la estructura plana  $Au_7Ag_1$  por lo que el incremento de la contribución del orbital  $d$  a la densidad de estado favorece la aparición de estructuras planas. Assadollahzadeh y Schwerdtfeger [72] realizaron un estudio sistemático para las estructuras de mínima energía de cúmulos pequeños de oro neutros ( $Au_n$  para tamaños de  $n = 2-20$  átomos) usando teoría del funcional de densidad (DFT) junto con un pseudopotencial relativista. En ese trabajo se calcula la polarización media por átomo para

los isómeros mas estables, obteniendo que la polarizabilidad <sup>4</sup> tiene un comportamiento descrito por un aumento de esta cantidad conforme el numero de átomos en los cúmulos planos aumenta, en cierto momento se da una disminución abrupta de la polarizabilidad, precisamente en  $Au_{14}$  en donde existe la transición  $2D \rightarrow 3D$ , por lo tanto la polarizabilidad es una medida adecuada para identificar las transiciones  $2D \rightarrow 3D$  a bajas temperaturas para el oro. En este trabajo se obtiene que las estructuras bimetalicas de la forma  $Au_nCu$  y  $AuCu_n$  tanto neutras como cargadas en comparación con los cúmulos puros de  $Au_n$  y  $Cu_n$  respectivamente, presentan en general las mismas transiciones geométricas y para los mismos tamaños.

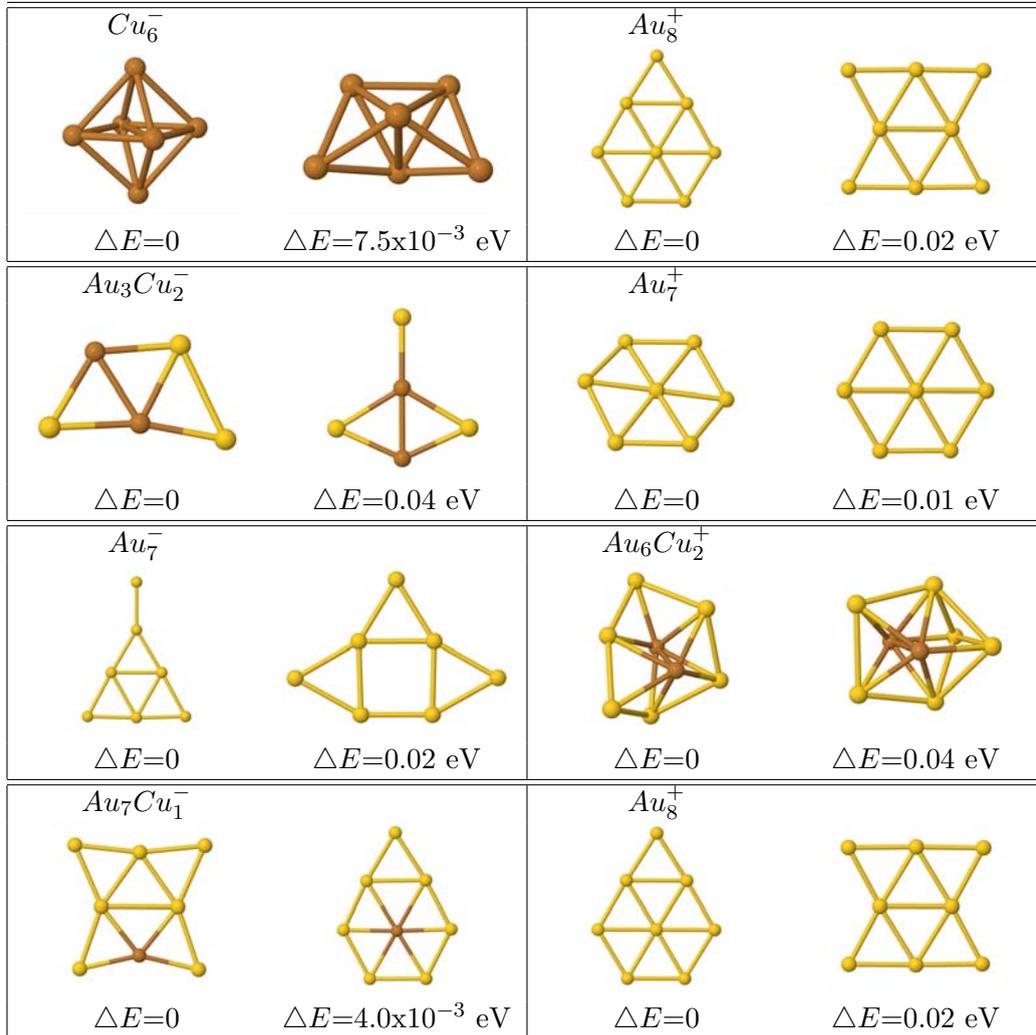


Figura 3.1: Estructuras con na diferencia en energía pequeña con respecto a la estructura mas estable. La estructura con  $\Delta E=0.00$  eV representa al isómero mas estable y a su derecha la estructura con una energía que difiere de las mas estable en  $\Delta E \leq 0.06$  eV.

<sup>4</sup>La polarizabilidad es una medida de la distorsión de la densidad electrónica des sistema, es decir, la polarizabilidad dos da información de como responde el sistema bajo la aplicación de un campo eléctrico estático externo

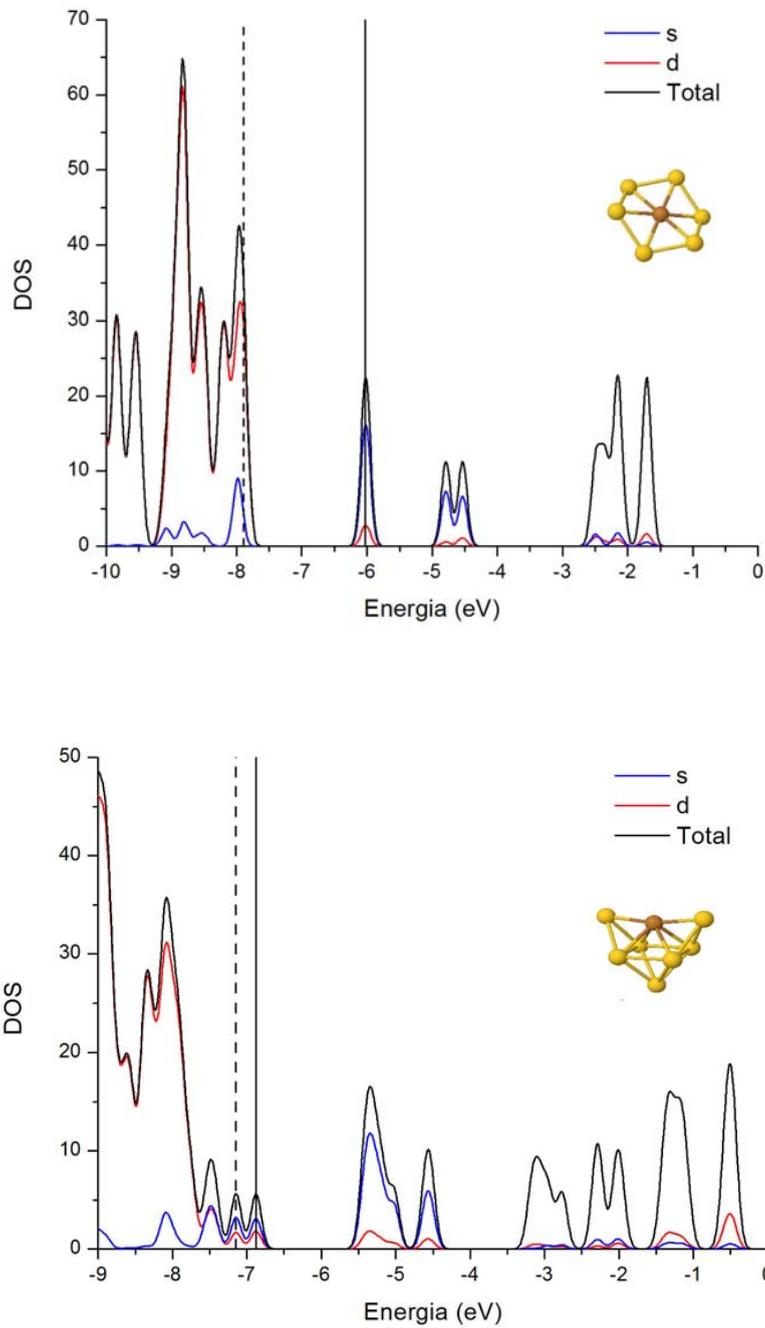


Figura 3.2: Densidad de estados total y contribuciones de los orbitales  $s$  y  $d$  para los cúmulos catiónicos  $Au_6Cu^+$   $Au_7Cu^+$ .

### 3.1.1. Nanocúmulos de $Cu_n^\nu$ con $N = 3, 4, 5, 6, 7, 8$ y carga $\nu = -1, 0, +1$ :

En esta sección se estudiarán las propiedades estructurales de los cúmulos puros de cobre de la forma  $Cu_n^\nu$  con  $n = 2-8$  y  $\nu = +1, 0, -1$  comparándolas con las reportadas en la literatura. Compa-

rando las simetrías de los cúmulos con un numero par de electrones de valencia y las que tiene un numero par se observa que las primeras poseen una mayor simetría. Se encuentra que los cúmulos con tamaños mayores a  $N = 7$  átomos prefieren adoptar arreglos de bi-pirámides pentagonales.

Las distancias de enlace obtenidas para los dímeros de cobre son de 2.27 Å para  $Cu_2^+$ , 2.21 Å en  $Cu_2$  y 2.33 para  $Cu_2^-$ . Como se puede observar el cúmulo que presenta la menor longitud de enlace es el neutro, este fenómeno puede ser explicado en términos de la estructura electrónica de el dímero neutro. El dímero de cobre es un sistema de capa cerrada con una brecha HOMO-LUMO de 1.45 eV que al igual que el valor de 2.02 eV reportado por Koblar [73] es apreciablemente grande. Una brecha grande implica que los estados en el HOMO posean un tipo de enlace mayor que los estados en el LUMO. Dado esto se tiene que en el proceso de pasar a un dímero catiónico a partir del neutro, un electrón es removido del estado de enlace del HOMO, dando como resultado un número menor de estado enlazados y por lo tanto en una longitud de enlace mayor. Para el dímero aniónico, un electrón debe de ser agregado al estado de no enlace del LUMO dando como resultado al igual que en el dímero catiónico que se produzca un enlace mas débil y una longitud de enlace mayor. Las propiedades estructurales calculadas para  $Cu_2$  y  $Cu_2^-$  coinciden perfectamente con los resultados experimentales [73] reportados: 2.22 Å para  $Cu_2$  y 2.34 Å para el anión  $Cu_2^-$ .

Para los cúmulos de  $Cu_3^{+1,0}$  se presentan estructuras triangulares con simetría  $D_{3h}$  para el catión y  $C_{2v}$  para el neutro, estas estructuras difieren principalmente en que la estructura neutra consiste de un triángulo isósceles con dos longitudes de enlace iguales de 2.29 Å y una de 2.48 Å mientras que el catión consiste de un triángulo equilátero cuyos lados miden 2.34 Å. Para el cúmulo aniónico la estructura mas estables presenta la forma de una cadena triatómica lineal con un número de coordinación menor a la de la configuración triangular y con una longitud de enlace de 2.28 Å entre átomos vecinos. La estructura lineal en  $Cu_3^-$  es mas estable que la triangular por una diferencia de energía de  $\Delta E = 0.34$  eV. Con respecto a la configuración electrónica, para estas dos estructuras, se encuentra que la estructura triangular es un sistema de capa abierta (S=1) mientras que lineal es de capa cerrada (S=0). La brecha HOMO-LUMO que presentan estas estructuras son 0.21 eV, 1.50 eV y 2.16 eV para los cúmulos  $Cu_3$ ,  $Cu_3^-$  y  $Cu_3^+$  respectivamente, por lo que el cúmulo catiónico presenta la menor reactividad química.

En los cúmulos de  $Cu_4^{+1,0,-1}$  a diferencia de los de oro se tiene que las estructuras mas estables son todas rómbicas. Para el cúmulo neutro  $Cu_4$  con simetría  $D_{2h}$  tenemos a un rombo compuesto de dos triángulos equiláteros cuyos lados de igual longitud miden 2.38 Å. Este resultado coincide con [62], en donde se reportan como segunda y tercera configuración mas estable un cuadrado y una pirámide triangular respectivamente. Para los cúmulos cargados  $Cu_4^{+1,-1}$  se presenta una leve distorsión de la simetría del cúmulo neutro, siendo el cúmulo aniónico el que sufra la mayor deformación y presentando la menor simetría ( $C_{2v}$ ) mientras que el catión prácticamente no sufre deformación alguna debido a que solo presenta dos longitudes de enlace que difieren por  $\Delta l = 0.01$  Å. Resultados experimentales han mostrado que las segunda estructura mas estable para este tamaño esta dada por la configuración con simetría  $C_{2v}$  en forma de  $Y$  [75] que coincide con la configuración mas estable para  $Au_4^-$  reportada en este trabajo.

Para el tamaño  $n = 5$  el cúmulo catiónico  $Cu_5^+$  presenta como configuración mas estable a la de una bi-pirámide triangular (simetría  $D_{3h}$ ). Una propiedad importante es que el cúmulo catiónico esta formado por dos tetraedros cuya base la conforma un triángulo isósceles de 2,39Å de longitud por lado. Para los cúmulos  $Cu_5$  y  $Cu_5^-$  se presentan estructuras en forma de  $W$  con simetría  $C_{2v}$ . Es importante mencionar que el trabajo de Eva M. Fernández et al. [76] se reporta como la configuración mas estable a la estructura en forma de  $W$  para los cúmulos neutros como aniónicos, es

decir, la misma estructura obtenida para  $Cu_5^{0,-1}$ , sin embargo difiere para el catión en este trabajo. Sin embargo el trabajo de Karl Jug, et al. [77] y Guzman et al. [78] la estructura bi-piramidal para  $Cu_5^+$  es consistente con nuestro resultado.

Para el tamaño  $n = 6$  el cúmulo  $Cu_6^-$  representa la estructura de transición para el cual la dimension del conjunto de cúmulos  $Cu_n^-$  con  $n = 2-8$  cambia de una estructura bidimensional a tridimensional resultado que no coincide con el reportado en [76] reportando en este trabajo una estructura plana y triangular pero si coincide con lo reportado en [77]. Para el  $Cu_6^-$  tenemos la forma de una bi-pirámide cuadrada con simetría alta ( $D_{4h}$ ) con una base cuadrada de 2.56 Å por lado. Se puede observar que el cúmulo  $Cu_6^+$  presenta la misma forma que caracteriza al cúmulo de  $Cu_5^-$ , es decir, en forma de una  $W$  pero tridimensional. El segundo isómero mas estable para  $Cu_6^+$  lo constituye una estructura con la misma geometría que  $Cu_6^+$  difiriendo en energía con el estado base en solo  $\Delta E = 7.5 \cdot 10^{-3}$  eV por lo que estas dos estructuras son degeneradas. Por ultimo para el cúmulo neutro presenta una estructura triangular que coincide con los reportado en [62, 78], esta estructura posee las misma longitud de enlace [ $d(Cu - Cu) = 2.34$  Å] entre átomos de cobre que del respectivo trímero catiónico  $Cu_3^+$ .

Para  $Cu_7^+$  y  $Cu_7$  la estructuras mas estables consisten de una bi-pirámide pentagonal (con simetría  $D_{5h}$ ) mientras que la estructura  $Cu_7^-$  esta construida a partir de la bi-pirámide cuadrada  $Cu_6^-$ . El patrón de crecimiento de los cúmulos para tamaños mayores a siete átomos es que los cúmulos prefieren adoptar arreglos de bi-pirámides pentagonales además de que al agregar un nuevo átomo al cúmulo de cobre este tomará el lugar donde sea capaz de interactuar con el mayor número de átomos vecinos [62]. Tenemos que las estructuras obtenidas para el cobre coinciden con [77] menos para la  $Cu_7^-$  reportando la misma estructura que en  $Cu_7^+$ .

Para el tamaño  $n = 8$  la configuración  $Cu_8^+$  esta construida sobre la bi-piramide pentagonal de  $Cu_7^+$  y  $Cu_7$  mientras que las configuraciones de  $Cu_8^{0,-1}$  están construidas sobre la base de un pentágono las dos con simetría  $D_{2d}$ . El cúmulo  $Cu_8$  es consistente con lo reportado por Johnston en [69] mientras que el cúmulo  $Cu_8^+$  coincide con lo obtenido en [77] pero no es consistente para el cúmulo aniónico pero si con lo reportado por Guzmán-Ramírez et al [78].

---

### 3.1.2. Nanocúmulos de $Au_N^\nu$ con $N = 3, 5, 6, 7, 8$ y carga $\nu = -1, 0, +1$ :

En esta sección se estudiaran las propiedades estructurales de los cúmulo puros de oro de la forma  $Au_n^\nu$  con  $n = 2-8$  y  $\nu = +1, 0, -1$ . A diferencia de los cúmulos de cobre en ningún momento se presenta una transición de estructuras planas a tridimensionales. Una característica importante para los cúmulos de oro es que sus distancias de enlace son mayores que las respectivas para los cúmulos de cobre. El tamaño  $n = 6$  presenta una propiedad importante y es que al agregar o quitarle uno electrón de valencia al cúmulo neutro  $Au_6$  las estructuras cargadas presentan la misma geometría.

Las distancias de enlace obtenidas para los dímeros de oro son de 2.66 Å para  $Au_2^+$ , 2.57 Å en  $Au_2$  y 2.73 para  $Au_2^-$ . El cúmulo que presenta la menor longitud de enlace es el cúmulo neutro. Este fenómeno puede ser explicado de igual forma que se hizo para los dímero de cobre por medio de estudiar sus estructuras electrónicas. Tanto el oro como el cobre en bulto presentan constantes de red de 4.08 Å para el oro y 3.61 Å para el cobre [61], como se puede observar el oro presenta una constante de red mayor que la del cobre por una diferencia de  $\Delta d_{bulto} = 0.47$  Å tendencia que se sigue manteniendo para los dímeros por diferencia de  $\Delta d_{dimeros} = 0.36$  Å. La brecha HOMO-LUMO

del dímero de oro es de 2.05 eV por lo que tenemos un sistema químicamente estable con una mayor estabilidad química que el dímero de cobre que presenta una brecha de 1.45 eV.

De acuerdo a los cálculos realizados con DFT, la estructura de mínima energía para  $Au_3$  tiene la forma de zig-zag ( $D_{3h}$ ) teniendo dos longitudes de enlace iguales en magnitud (triángulo isósceles) con una distancia de 2.61 Å, valor que es cercano al obtenido por A. H. Pakiari and Z. Jamshidi usando DFT con un funcional B3LYP [79] con 2.639 Å. El cálculo de su estructura geométrica de  $Au_3$  ha sido confirmada por medio del método experimental de espectroscopia de resonancia de espín electrónico (ESR) [80]. Para el cúmulo aniónico tenemos una cadena triatómica (simetría  $D_{\infty h}$ ) resultad que concuerda experimentalmente usando espectrometría de movilidad iónica [20]. La distancia de enlace de la cadena triatómica (2.63 Å) es cercano al valor obtenido usando dinámica molecular con densidad de espín local [81] con un valor reportado de 2.62 Å. El catión posee una estructura de alta simetría ( $D_{3h}$ ) dada por un triángulo equilátero con distancia de enlace de 2.68 Å, la longitud obtenida coincide muy bien la reportada por X. Wu, et al. [82].

En nuestro trabajo, las estructuras mas estables de  $Au_4^-$  consisten de una cadena lineal con simetría  $D_{\infty h}$  como las mas estable y como segunda estructura (ver 3.1) tenemos a una Y invertida difiriendo en energía de las mas estable por  $\Delta E = 0.10$  eV. La estructura en forma de Y es reportada como la configuración mas estable en el el trabajo de Detlef schooss, et al. [20] mientras una estructura de zig-zag (estructura  $zz$ ) es obtenida por Bokwon Yoon et al. [81]. La configuración en Y como segunda configuración de energía mas baja es reportada experimentalmente usando la técnica espectroscopia fotoelectrónica (PES) [84]. Para nanocúmulos de  $Au_nCu_{4-n}$  neutros y cationes, la tendencia es que las estructuras mas estables tomen configuraciones rómbicas, sin embargo para los aniones las estructura en forma de Y rompe esta tendencia en  $Au_3Cu_1^-$  además de la cadena lineal en  $Au_4^-$ . Tenemos que al sustituir un átomo de oro por uno de cobre en  $Au_4^-$  la configuración  $Au_3Cu_1^-$  toma la forma de la segunda estructura mas estable de  $Au_4^-$ . Nuestro resultado para  $Au_4^-$  no es consistente con la estructura en zig-zag (estructura  $zz$ ) reportada en [85], [84], sin embargo todos coinciden que para configuración en forma de Y como en estructura  $zz$  se tienen esencialmente dos estructuras degeneradas. Es importante mencionar que en el trabajo de Hannu Häkkinen, et al. [84] se reporta a la cadena conformada por cuatro átomos de oro como la tercera estructura mas estable con una energía de separación con respecto a la estructura mas estable (estructura  $zz$ ) de  $\Delta E = 0.06$  eV y con respecto a la estructura con forma de Y de  $\Delta E = 0.01$  eV, sin embargo, en los cálculos realizados en este trabajo se obtuvo que al relajar la cadena de átomos esta estructura es mas estable que las configuraciones  $zz$  y en forma de Y.

De acuerdo con los cálculos realizados con DFT para  $Au_5^{0,-}$  se predice una estructura plana trapezoidal con simetría  $C_{2v}$  con forma de  $W$  resultado que es consistente con lo reportado en [86, 87]. La base del trapecoide obtenida en este trabajo mide 5.34 Å lo que concordando muy bien con 5.3 Å reportada en [81] además de que se reportan dos longitudes de enlaces iguales de 2.64 Å mientras que para este trabajo se obtiene dos distancias iguales de de 2.67 Å. Para el catión  $Au_5^+$  se presenta una estructura plana con simetría  $D_{3h}$  con forma de  $X$  que concuerda con lo reportado experimentalmente usando espectrometría de movilidad iónica [20] y teóricamente en [88]. La brecha HOMO-LUMO para las estructuras con carga positiva, neutra y negativa es de 1.62 eV, 0.36 eV y 1.43 eV respectivamente. Lo que se puede observar es que tanto la configuración neutra como aniónica presentan prácticamente la misma estructura, es decir, al adherirle carga al cúmulo neutro la estructura no se ve modificada, sin embargo la estabilidad química es mucho mayor dado que la brecha aumenta en 1.07 eV. En general al cargar el cúmulo neutro la brecha HOMO-LUMO aumenta apreciablemente y por lo tanto el cúmulo presenta una menor reactividad química.

Para  $Au_6^{0,-,+}$  las estructuras mas estables para los estados de carga positivo, negativos y neutro estas caracterizadas por una configuración plana y triangular con un alta simetría  $D_{3h}$ , estos resultados son consistentes con los reportados en la literatura [89, 76, 90]. La estructura de  $Au_6$  presenta un forma triángular que no sufre distorsión alguna en su geometría la ser cargada, esto nos indica que la configuración triangular es sumamente estable. La distancias de enlace obtenidas son 2.67 Å, 2.68 Å y 2.75 Å para los cúmulos  $Au_6^+$ ,  $Au_6$ ,  $Au_6^-$  respectivamente, por lo que a mayor carga en el cúmulo la longitud de enlace aumenta. Para el cúmulo neutro tenemos que Prashant K. Jain [91] reporta para  $Au_6$  una estructura hexagonal con una brecha HOMO-LUMO de 2.29 eV muy proxima a la obtenida en este trabajo ( $E_g = 2.27$  eV) y una energía de enlace por átomo de 1.32 eV. En este trabajo se obtienen brechas HOMO-LUMO de 2.27 eV,  $2.6 \times 10^{-4}$  eV y 0.38 eV para los cúmulos neutro, catión y anión respectivamente, por lo que a pesar de poseer las mismas geometrías, las estabildades cambian drásticamente al adherirle o sustraerle carga al cúmulo neutro como se puede apreciar en  $Au_6^+$  cuya brecha es cercana a cero por los que Tanto HOMO como el LUMO son estado cuasi-degenerados. Así  $Au_6^+$  es sumamente reactivo a pesar de poseer prácticamente la misma estructura que  $Au_6$  (su distancia de enlace difiere con la neutra en solo  $\Delta d = 0.01$  Å).

Las estructura de mínima energía para  $Au_7^+$  es la de un hexágono deformado levemente para dar una configuración tridimensional simétrica ( $D_{6h}$ ) con un átomo ubicado en el centro de la estructura. La longitud que presenta cada uno de los lados del hexágono tridimensional es de 2.75 Å. La configuración catiónica es consistente con la reportada en [68]. Para la segunda configuración mas estable se tiene una estructura plana hexagonal difiriendo en energía con el hexágono tridimensional en  $\Delta E = 0.01$  eV. La estructura plana es reportada como en [20, 89]. Al sustituir un átomo de oro por uno de cobre en  $Au_7^+$  se obtiene una estructura tridimensional conservado la geometría hexagonal del cúmulo neutro con una distancia entre átomos vecinos de 2.72 Å. El cúmulo neutro también es una estructura plana que es consistente con lo reportado en [87, 76, 52], sin embargo, es baja en simetría ( $C_s$ ), esta estructura esta construida sobre una estructura triangular al que se le agrega un átomo de oro a uno de sus lados. Para el anión tenemos una estructura con simetría  $C_{2v}$  que consiste de un triángulo equilátero al que se le adosa un átomo de oro a uno de sus vértices (estructura con forma de Y invertida). Esta estructura coincide con la segunda energía mas baja en [92] pero difiere para la configuración de mínima energía reportada por varios artículos como una estructura plana que puede ser vista como una estrella de cuatro picos a la que se le sustraen uno de sus pico [81, 20, 93], sin embargo en este trabajo esta estructura difiere de la configuración Y en  $\Delta E = 0.02$  eV. La estructura Y de  $Au_7^-$  no se ve afectada al doparla con un átomo de cobre obteniendo para  $AuCu_7^-$  la misma geometría. Se observa para este tamaño que la geometría de cada cúmulo se ve modificada por la carga que presente. Además se observa una disminución en numero de coordinación promedio conforme aumentamos el numero de electrones para estos cúmulos partiendo del aniónico [94], es decir, que mientras que para los átomos de oro en el catión tienen en pro medio 3.42 átomos vecinos próximos, este valor disminuye a 3.14 y 2.71 para el neutro y el anión respectivamente. Para este tamaño se puede observar como la simetría se modifica apreciablemente al agregar o quitar un electrón de valencia a la estructura neutra  $Au_7$ . Para las brechas HOMO-LUMO se obtiene 0.28 eV, 1.89 eV y 1.44 eV para los cúmulos neutro, catión y anión respectivamente.

Para  $Au_8^{0,-}$  se obtiene como configuraciones mas estables estructuras planas altamente simétricas en forma de una estrella con cuatro picos, este resultado es consistente con los resultados obtenidos en [84, 95], mientras que la estructura para el catión esta construida sobre una geometría hexagonal (con un átomo de oro posicionado en el centro de el estructura) al que se le agrega un átomo de oro sobre uno de sus lados. Para el cúmulo catiónico la estructura obtenida no coincide

con la reportada por Eva M. Fernández, et al. [76], sin embargo, en [92] aparece como la segunda configuración mas estable para  $Au_8^-$ . En este trabajo, para el catión, la estructura en forma de estrella difiere de la mas estable en  $\Delta E = 0.02$  eV. Tenemos que la estructura  $Au_8^-$  no sufre una deformación en la simetría, presentando la mayor simetría ( $D_{4h}$ ) (con respecto a los cúmulos neutro y catión), en donde cada pico de esta configuración en forma de estrella la constituyen triángulos isósceles con dos lados iguales de  $2.72 \text{ \AA}$  de longitud, mientras que para el cúmulo neutro los picos consisten de triángulos escalenos. Al sustituir un átomo de oro por uno de cobre en  $Au_8^+$  la estructura mas estable opta por tomar una configuración tridimensional. Para este tamaño se puede observa que conforma aumenta el numero de electrones en el cúmulo la simetría en los cúmulos es mayor. La brechas HOMO-LUMO que presentan estas estructuras son de 1.59 eV, 0.20 eV y 0.24 eV para los cúmulos neutro, catión y anión respectivamente por lo que al sustraer o adherir carga al cúmulo  $Au_8^+$  la estabilidad química no se ve afectada debido a que presentan una brecha que solo difiere en  $E_g = 0.04$  eV.

---

### 3.1.3. Nanocúmulos bimetalicos $(Au_nCu_m)^\lambda$ con $n + m = 2 - 8$ y carga $\lambda = -1, 0, +1$

La estabilidad geométrica depende fuertemente de la configuración electrónica además de la hibridación que pueda producirse entre los elementos que constituyen a los cúmulos binarios. Con una configuración electrónica de  $3d^{10}4s^1$  para el cobre y  $5d^{10}6s^1$  para el oro, los dímeros de  $Cu$  y  $Au$  forman un enlace  $\sigma$  simple por medio del solapamiento de los orbitales  $4s$  y  $5s$  respectivamente con un apareamiento electrónico perfecto. Por lo que tenemos estructuras con dos enlaces cortos iguales y uno largo. El número de electrones pares o impares para los orbitales  $s$  da como resultado que para configuraciones electrónicas de cúmulos de  $Au - Cu$  las propiedades electrónicas (potencial de ionización, afinidad electrónica, brecha HOMO-LUMO, etc.) exhiban un comportamiento alternante.

En esta sección se estudiarán las propiedades estructurales de los cúmulos bimetalicos compuestos oro y cobre de la forma  $(Au_nCu_m)^\lambda$  con  $n + m = 2-8$  y carga  $\lambda = -1, 0, +1$ . Las propiedades estructurales nuevas que surgen en estas aleaciones poseen un carácter de estructuras híbridas, poseyendo en muchos casos las mismas geometrías que sus correspondientes cúmulos monometalicos.

#### Nanocúmulos de $Au_nCu_{2-n}$ :

Las distancias de enlace y las brechas HOMO-LUMO para los dímeros bimetalicos son de ( $2.47 \text{ \AA}$ ,  $0.38$  eV), ( $2.37 \text{ \AA}$ ,  $1.55$  eV) y ( $2.50 \text{ \AA}$ ,  $0.80$ ) para  $AuCu^+$ ,  $AuCu$  y  $AuCu^-$  respectivamente. Se puede observar que la magnitud de estas longitudes presentan un valor intermedio entre los dímeros de oro y cobre, es decir, se satisface la relación  $d(Cu - Cu) < d(Au - Cu) < d(Au - Au)$ . En estos cúmulos se presenta el mismo comportamiento con respecto a las longitudes de enlace de los respectivos dímeros puros de oro y cobre, es decir, las longitudes de enlace son mayores para los cúmulos cargados debido a que su estructura electrónica es de capa cerrada. Comparando las brechas HOMO-LUMO de los dímeros monometalicos de cobre con estas aleaciones se puede concluir que la reactividad permanece prácticamente igual debido a que las brechas solo difieren en  $0.01$  eV,  $0.1$  eV y  $0.02$  eV para dímeros catiónicos, neutros y aniónicos.

#### Nanocúmulos de $Au_nCu_{3-n}$ :

Para los trímeros cargados  $Cu_3^+$ ,  $Cu_3^-$ ,  $Au_3^+$ ,  $Au_3^-$  se presenta un completo apareamiento de los orbitales  $4s$  y  $5s$  en el cobre y el oro respectivamente. Las estructuras mas estables para estos

cúmulos puros corresponden a triángulos equiláteros para los cationes y estructura lineales para los aniones. El comportamiento seguido para los cúmulos bimetalicos aniónicos es el de optar por configuraciones lineales mientras que para los cationes se tienen configuraciones triangulares. Para las estructuras neutras se presentan dos tipos de geometrías que son las triangulares  $Cu_3$ ,  $Au_1Cu_2$  y las estructuras en *zig-zag* (zz)  $Au_3$ ,  $Au_2Cu_1$ . Los cúmulos  $Au_1Cu_2^+$  y  $Au_2Cu_1^+$  poseen las longitudes de enlace  $d(Au - Cu) = 2.47 \text{ \AA}$  y  $d(Au - Au) = 2.66 \text{ \AA}$  respectivamente, es decir, poseen las mismas longitudes de enlace que los respectivos dímeros  $AuCu^+$  y  $Au_2^+$ .

#### Nanocúmulos de $Au_nCu_{4-n}$ :

La geometría adoptada para cúmulos bimetalico neutros y cargados de tamaño  $N = 4$  es romboidal excepto para las estructuras aniónicas  $Au_3Cu^-$  y  $Au_4^-$ . La simetría  $D_{2h}$  esta presente para los cúmulos cuya composición es 1:1 mientras que la simetría  $C_{2v}$  predomina para los compuestos de un número impar de átomos de oro. Para los cúmulos cuya composición es 1:1 la longitud de enlace  $d(Au - Cu)$  de los cúmulos cargados difieren a la del neutro en un máximo de  $\Delta d = 0.03 \text{ \AA}$ , es decir, que el cúmulo  $Au_2Cu_2$  no modifica apreciablemente su estructura al cargarlo. Para los cúmulos  $Au_4$ ,  $Au_3Cu_1$  se posee la propiedad de que la distancia de enlace entre átomos de oro ( $d(Au - Au) = 2.73 \text{ \AA}$ ) es la misma. Para todos los cúmulos compuestos de un número impar de átomos de oro se satisface que las distancias siguen el siguiente orden  $d(Cu - Cu) < d(Au - Cu) < d(Au - Au)$ . Las estructuras para los cúmulos catiónicos en  $Au_3^+Cu_1$  y  $Au_2^+Cu_2$  coinciden con los resultados experimentales obtenidos por espectroscopia por fotodisociación en conjunto con cálculos teóricos con DFT en [99]. La configuración  $Au_3Cu^-$  posee una estructura en  $Y$ . Se satisface que para el  $Au_3Cu_1^-$  el átomo de cobre se encuentra ubicado en un eje de simetría de cúmulo, además este cúmulo presenta la mayor distancia entre átomos de oro  $d(Au - Au) = 2.87 \text{ \AA}$  con respecto al conjunto de cúmulos de tamaño  $N = 4$ . En el anión  $Au_4^-$  la estructuras mas estable se presenta como una cadena lineal, la segunda configuración mas estable pose la geometría de  $Au_3Cu_1^-$  y difiere en  $\Delta E = 0.1 \text{ eV}$  con respecto al mas estable.

#### Nanocúmulos de $Au_nCu_{5-n}$ :

Para los cúmulos catiónicos de  $Au_nCu_{5-n}^+$  las configuraciones mas estables son las de una bipirámide triangular con simetría  $D_{3h}$  para  $Au_2Cu_3^+$  y  $C_{2v}$  para  $Au_1Cu_4^+$ ,  $Au_3Cu_2^+$ . Para  $Au_4Cu_1^+$  tenemos una estructura plana trapezoidal (simetría  $C_{2v}$ ) en forma de  $W$  cuyo átomo de cobre se encuentra ubicado en un plano de simetría. Todas las estructuras neutras poseen la misma estructura plana trapezoidal en  $W$ . Se observa que para los cúmulos compuestos de un número impar de átomos de oro las configuraciones de menor energía poseen una baja simetría dad por  $C_s$  mientras que los pares poseen una simetría  $C_{2v}$ . La segunda configuración mas estable para  $Au_3Cu_2^-$  es una estructura formada a partir de la configuración romboidal  $Au_2Cu_2$  con un átomo de oro posicionado en el eje de simetría que une a los átomos de cobre (ver figura 3.1), esta geometría coincide con la segunda configuración mas estable para  $Au_4Cu_1^-$  reportada por Huai-Qian Wang ,et al [100].

#### Nanocúmulos de $Au_nCu_{6-n}$ :

Para los cúmulos catiónicos de  $Au_nCu_{6-n}$  predomina la geometría descrita por una  $W$  tridimensional característica de  $Cu_6^+$ . Para los cúmulos que contienen un numero impar de átomos de oro, esto es las estructuras  $Au_1Cu_5^+$  y  $Au_3Cu_3^+$ , la simetría es  $C_s$  mientras que  $Au_2Cu_4^+$ ,  $Au_1Cu_5^+$  presentan una simetría  $C_{2v}$ . La estructura  $Au_5Cu_1^+$  con simetría  $C_{2v}$  posee la misma geometría a la del cúmulo  $Au_6^+$  además de que la distancia interatómica  $d(Au - Au) = 2.67 \text{ \AA}$  entre átomos de oro se mantiene igual para estas dos configuraciones. En los cúmulos neutros a diferencia de

los cúmulos cargados todas las estructuras toman configuraciones triangulares. La tendencia en los cúmulos neutros es que los átomos de cobre se posicionen en el centro de la estructura triangular favoreciendo un valor mayor en el número de coordinación entre átomos de cobre que en los de oro, mientras que los átomos de oro tienden a colocarse en los vértices. Se tiene que los cúmulos  $Au_3Cu_3$  y  $Au_3Cu_3^-$  poseen una estructura muy similar, además estas estructuras con simetría  $D_{3h}$  presentan la mayor estabilidad con respecto a la segunda diferencia de energía como se vera en la siguiente sección. Es resultado obtenido en este trabajo para los cúmulos neutros es consistente como lo reportado por J. Laxmikanth Rao et al. [32]. Para los cúmulos con carga negativa la única estructura que difiere de las geometrías neutras y catiónicas es  $Au_6^-$ . Esta geometría como se menciona en la sección anterior junto con la geometría de  $W$  tridimensional son degeneradas. Cabe resaltar que las brechas HOMO-LUMO de los cúmulos bimetalicos cargados son magnitud pequeña alcanzado su máximo valor de 0.41 eV para los cúmulos  $Au_2Cu_4^-$  y  $Au_1Cu_5^+$  y un mínimo valor de 0.08 eV para  $Au_5Cu_1^+$ .

### Nanocúmulos de $Au_nCu_{7-n}$ :

Para el tamaño  $N = 7$  se presenta un conjunto de cúmulos para los cuales no existe una transición de geométrica de estructuras planas a tridimensionales, estos correspondiente a los cationes  $Au_nCu_{7-n}^+$ . Al igual que las estructuras de cobre  $Cu_7^{-1}$ ,  $Cu_7$  para  $Au_1Cu_6$ ,  $Au_1Cu_6^+$  y  $Au_2Cu_5^+$  se presenta la geometría de una bi-pirámide pentagonal. Resulta interesante ver como el cúmulo  $Au_6Cu_1^+$  presenta una estructura semi-plana hexagonal al igual que  $Au_7^+$  siguiendo el mismo comportamiento al de los cúmulos anteriores compuestos de un un solo átomo de cobre, es decir, el cobre tiende a ubicarse en un posición donde el número de coordinación sea mayor (un mayor numero de átomos de oro vecinos). En el calculo de la densidad de estados para  $Au_6Cu_1^+$  se obtiene que la contribución del orbital  $d$  en la densidad de estados total en el HOMO es mucho mayor que el orbital  $s$  ( $d/s = 7.22$  en el HOMO) y pequeña en el LUMO ( $d/s = 0.16$  en el LUMO) por lo que existe un leve solapamiento entre los orbitales  $s$  y  $d$  para los estados de enlace en el HOMO (ver figura 3.13). Para  $Au_3Cu_4^+$  y  $Au_4Cu_3^+$  se sigue presentando una estructura triangular similar a los cúmulos  $Au_nCu_{6-n}$ , con la única diferencia en que estos cúmulos a la estructura triangular le agrega un átomo de cobre a la base. En los cúmulos neutros se tiene que  $Au_1Cu_6$  presenta la misma configuración que su respectivo cúmulo catión, es decir la geometría de  $Au_1Cu_6$  no se ve afectada al ionizarlo positivamente, sin embargo al hacerlo negativamente su estructura se ve modificada drásticamente optando una estructura construida sobre una bi-pirámide cuadrada. Para los cúmulos neutros las estructuras triangulares empiezan a aparecer de forma mas temprana que en los cúmulo cargados, esto es de  $Au_2Cu_5$  hasta  $Au_4Cu_3$ . La única estructura que no sufre un cambio estructural al ionizarla es  $Au_3Cu_4$  además de ser la estructura mas estable para los cúmulos neutros y cationes  $Au_nCu_{7-n}$  con respecto a la segunda diferencia de energía. Al ionizar positivamente  $Au_3Cu_4$  la brecha aumenta del valor 1.37 eV a 1.71 eV, sin embargo, al hacerlo negativamente la estructura aumenta su reactividad química alcanzando una brecha de 0.34 eV. En las estructuras cargadas negativamente se observa que la estructuras  $Au_1Cu_6^-$ ,  $Au_1Cu_6^-$  poseen la misma estructura  $Cu_7^-$  cuya configuración es construida sobre una bi-pirámide cuadrada. Para  $Au_3Cu_4^-$  y  $Au_4Cu_3^-$  se presentas estructuras triangulares con alta simetría ( $C_{3v}$ ). Se puede observar para este tamaño las estructuras neutras y cargadas  $Cu_7^{-1,0,+1}$ , no sufren modificación en su geometría al sustituir un átomo de oro por uno de cobre. Las estructura  $Au_6Cu$  coincide con la reportada en [100] para cúmulos de oro dopados con átomos de cobre, sin embargo, para  $Au_6Cu^-$  y  $Au_6^+Cu$  las configuraciones de mas baja energía difieren apreciablemente. La estructura  $Au_1Cu_6$  coincide con la reportada en [28].

### Nanocúmulos de $Au_nCu_{8-n}$ :

Para los cúmulos  $Au_nCu_{8-n}$  las configuraciones  $Au_1Cu_7^-$ ,  $Au_1Cu_7$  y  $Au_1Cu_7^+$ ,  $Au_2Cu_6^+$ ,  $Au_2Cu_6^{+1}$  Y  $Au_3Cu_5^{+1}$  presentan la misma geometría que la configuración  $Cu_8^+$ , formada a partir de la bi-pirámide pentagonal obtenida anteriormente para los cúmulos  $Cu_7^+$  y  $Cu_7$ . Para  $Au_2Cu_6$ ,  $Au_3Cu_5$  obtiene una estructura triangular (con simetrías  $C_{2v}$  y  $C_{3v}$  respectivamente), en el centro de estas estructuras se forma una bi-pirámide triangular de átomos de cobre. Para  $Au_4^+Cu_4$  y  $Au_5^+Cu_3$  se sigue presentando una configuración con forma triangular al igual que los cúmulos neutros  $Au_nCu_{8-n}$  con  $n = 2-6$  aunque la simetría de  $Au_5Cu_3^+$  ( $C_s$ ) es menor a la de su correspondiente cúmulo neutro  $Au_5Cu_{3v}^+$ . La segunda configuración de mas baja energía para  $Au_6Cu_2^+$  la constituye la configuración con la misma geometría que el cúmulo  $Cu_8^-$  con simetría  $D_{2d}$  (ver figura 3.1) y esta difiere en energía con respecto a la configuración mas estable en  $\Delta E = 0.04$  eV. Las estructuras  $Au_7^+Cu_1$  y  $Au_3^-Cu_5$  presentan las misma geometría y simetría ( $C_{2v}$ ) que consiste de una estructura construida sobre una bi-pirámide cuadrada. Tenemos que para los cúmulos neutros la estructura en  $Au_7Cu_1$  tiene la misma geometría que el cúmulo de oro puro  $Au_8$ . Cabe mencionar que se obtuvieron las mismas geometrías para los isómeros neutros  $A_{8-m}Cu_m$  reportados en [69] excepto para la estructura  $Au_2Cu_6$  que difiere de la reportada en este trabajo en  $\Delta E = 0.10$  eV. La estructura  $Au_2Cu_6$  neutra difiere de la reportada por [28] como un configuración con la misma geometría que  $Cu_8^+$ . En los cúmulos aniónicos predominan las estructuras planas con forma de estrella de cuatro picos. Para la estructura  $Au_7^-Cu_1$  la segunda configuración mas estable es plana formada sobre la geometría de un hexágono similar a la segunda configuración con geometría plana para  $Au_7^+$ . Algo interesante para este tamaño es que al ionizar las estructuras las transiciones 2D-3D se ven modificadas de tal forma que para los cúmulos  $Au_nCu_{8-n}^+$ ,  $Au_nCu_{8-n}$  y  $Au_nCu_{8-n}^-$  con  $n = 0-8$  las estructuras planas surgen para un número de átomos de oro  $n = 8,7,4$  respectivamente, es decir, las transiciones ocurren para una mayor concentración de oro el lo cationes en comparación con los cúmulos neutros y cargados. Es interesante el tipo de solapamiento que existe en la estructura  $Au_7Cu_1^+$  (ver 3.13), en el calculo de la densidad de estados para se obtiene que la contribución del orbital  $d$  a la densidad de estados total en el HOMO es el doble que la de orbital  $s$  tanto en el HOMO como en el LUMO ( $d/s = 0.52$  en el HOMO y  $d/s = 0.57$  en el LUMO) por lo que existe un solapamiento apreciable entre los orbitales  $s$  y  $d$  para todos los estados de enlace en el HOMO.

Es nuestro estudio de cúmulos bimetalicos de oro y cobre se obtiene que el patrón de segregación es el de confinar al núcleo a los átomos de cobres y de segregar hacia la superficie a los de oro. Este resultado es consistente con resultado previos realizados por Johnston para los cúmulos neutros de nuclearidad  $N = 8$ . Para cúmulos mas grandes de la forma  $Au_nCu_{38-n}$  [31, 96] y  $Au_nCu_{30-n}$  [97], este patrón se sigue manteniendo. Por medio de dinámica molecular, J.A. Ascencio et al. [98] demostraron que las estructuras bimetalicas con una configuración decahedrica y octahedrica poseen una estructura de núcleo-capa, además, experimentalmente por medio de microscopia electrónica de transmisión, reportaron evidencias experimentales sobre este tipo de segregación presente en nanopartículas bimetalicas de AuCu, que corroboran esta tendencia, además de un cambio estructural después de someterlas a proceso de calentamiento, mostrando la posibilidad de manipular la estructura de estas nanopartículas usando una energía extra de excitación. Existen hechos físicos que fundamentan lo que uno esperaría con respecto patrón de agregación en estos cúmulos: oro tiene un radio atómico mayor, una energía superficial menor y una mayor electronegatividad que el cobre.

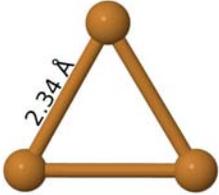
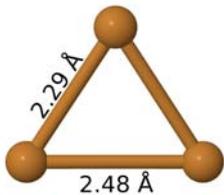
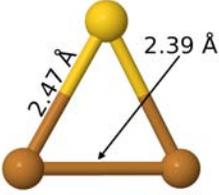
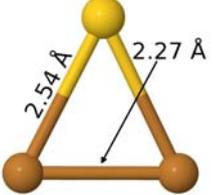
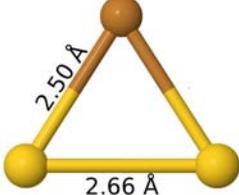
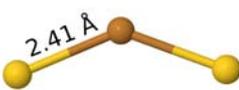
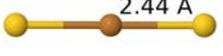
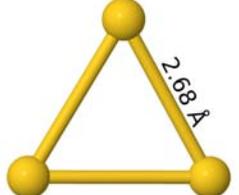
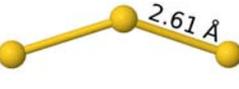
		
$Cu_2^+(D_{\infty h})$	$Cu_2(D_{\infty h})$	$Cu_2^-(D_{\infty h})$
		
$Au_1Cu_1^+(D_{\infty h})$	$Au_1Cu_1(D_{\infty h})$	$Au_1Cu_1^-(D_{\infty h})$
		
$Au_2^+(D_{\infty h})$	$Au_2(D_{\infty h})$	$Au_2^-(D_{\infty h})$
		
$Cu_3^+(D_{3h})$	$Cu_3(C_{2v})$	$Cu_3^-(D_{\infty h})$
		
$Au_1Cu_2^+(C_{2v})$	$Au_1Cu_2(C_{2v})$	$Au_1Cu_2^-(C_s)$
		
$Au_2Cu_1^+(C_{2v})$	$Au_2Cu_1(C_{2v})$	$Au_2Cu_1^-(D_{\infty h})$
		
$Au_3^+(D_{3h})$	$Au_3(D_{2v})$	$Au_3^-(D_{\infty h})$

Figura 3.3: Estructuras de los cúmulos más estables del tipo  $Au_nCu_{N-n}$ , con  $N=2,3$  y  $n=0,1,\dots,N$ .

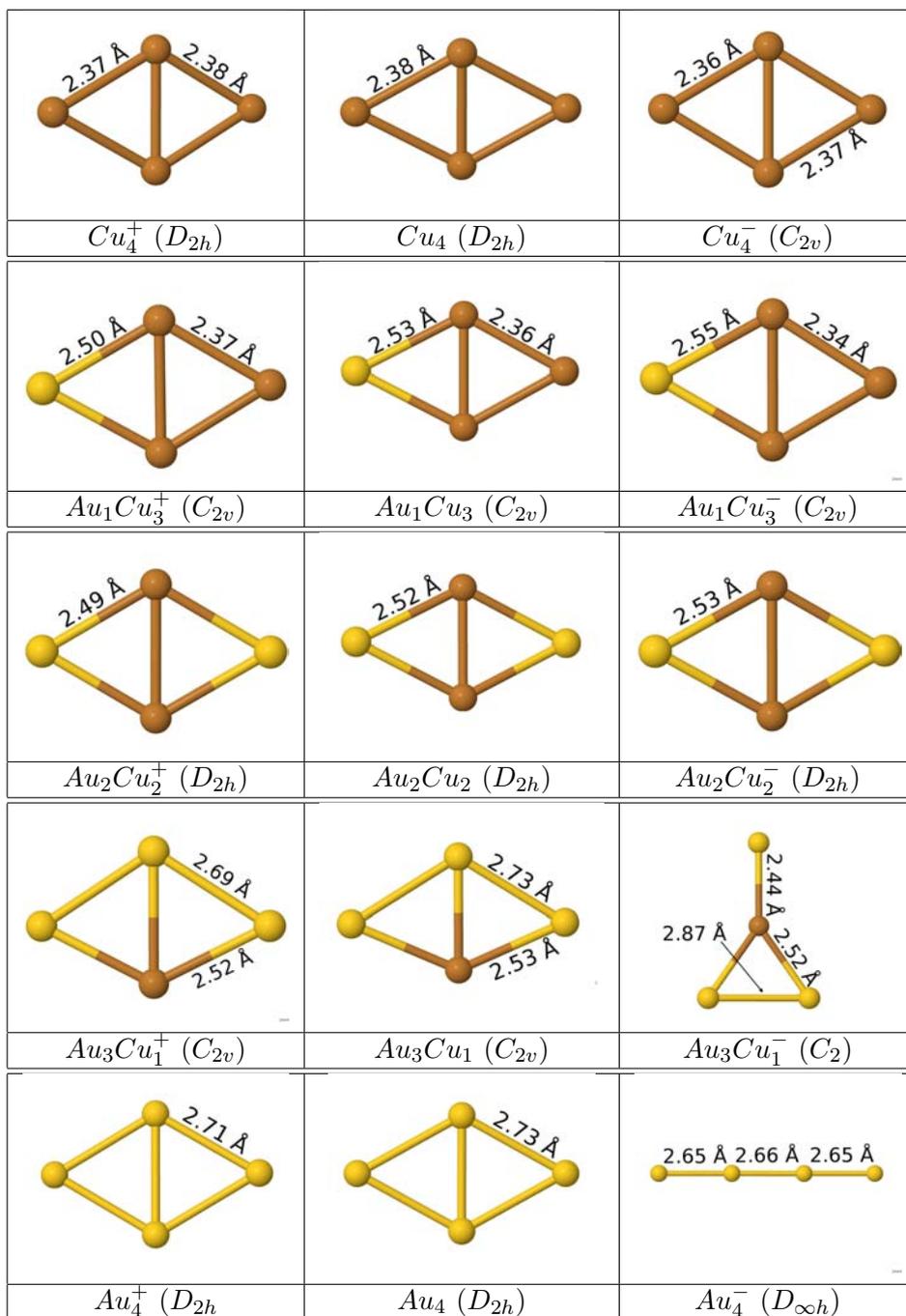


Figura 3.4: Estructuras de los cúmulos más estables del tipo  $Au_nCu_{N-n}$ , con  $N=4$  y  $n=0,1,\dots,N$ .

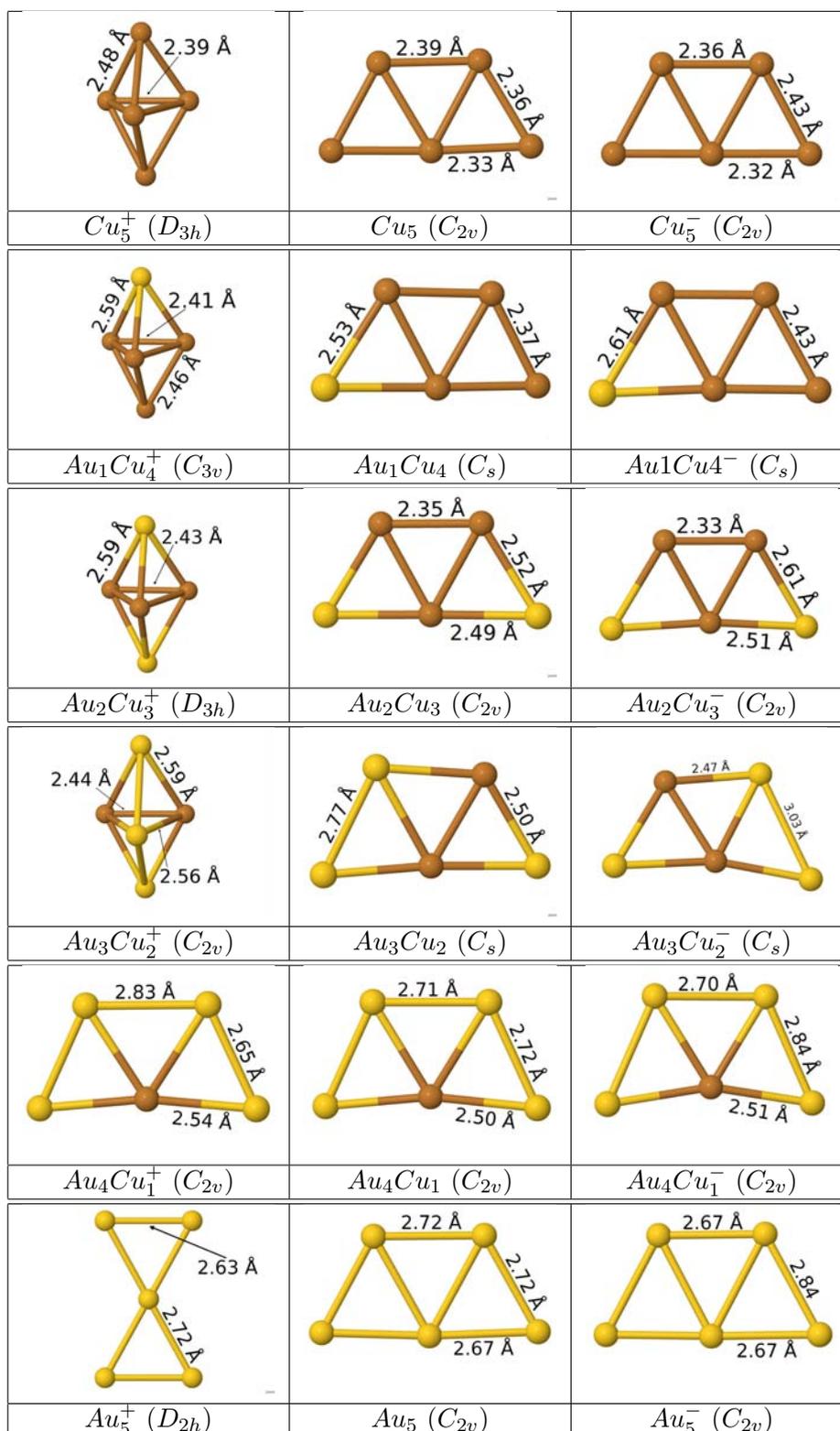


Figura 3.5: Estructuras de los cúmulos más estables del tipo  $Au_nCu_{N-n}$ , con  $N=5$  y  $n=0,1,\dots,N$ .

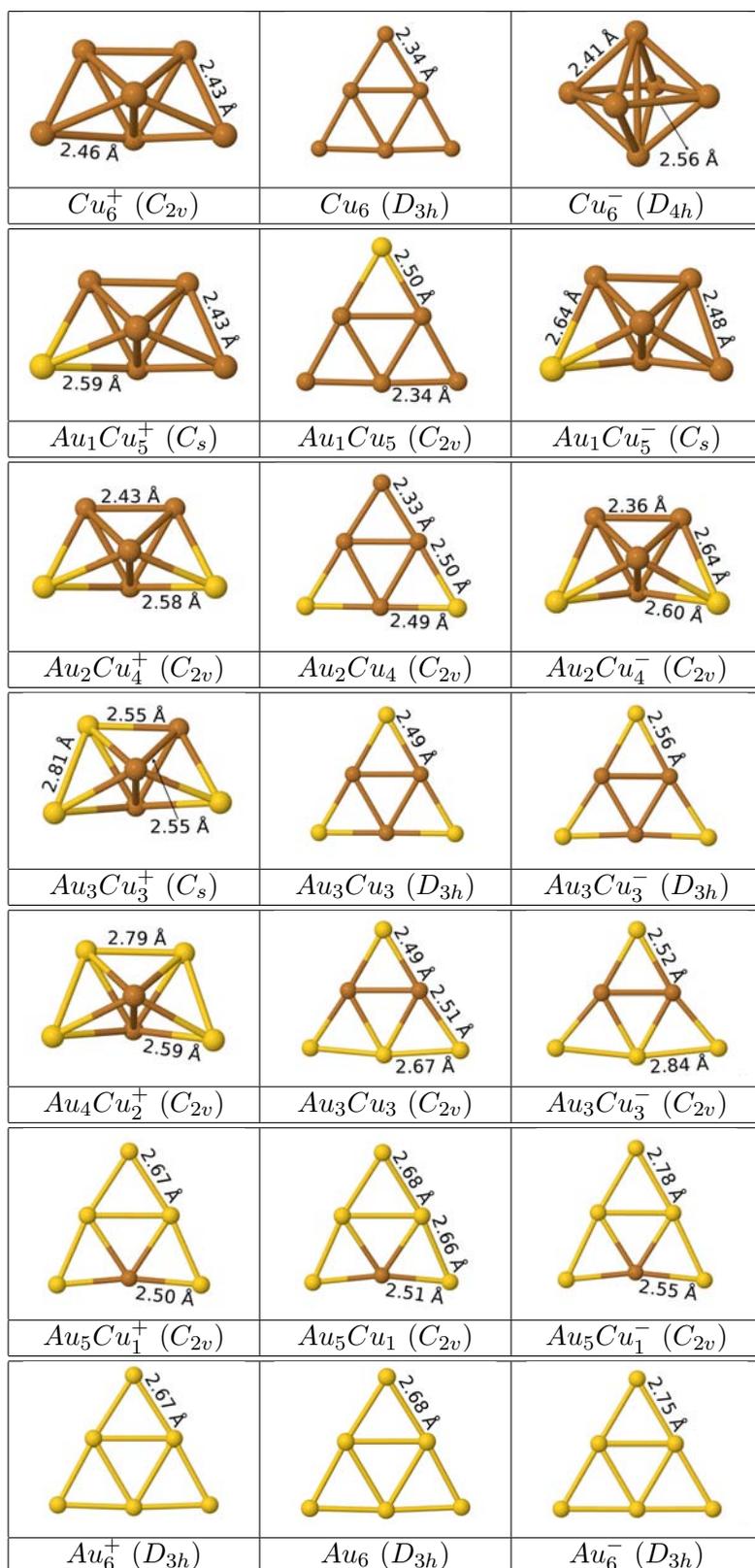


Figura 3.6: Estructuras de los cúmulos más estables del tipo  $Au_nCu_{N-n}$ , con  $N=6$  y  $n=0,1,\dots,N$ .

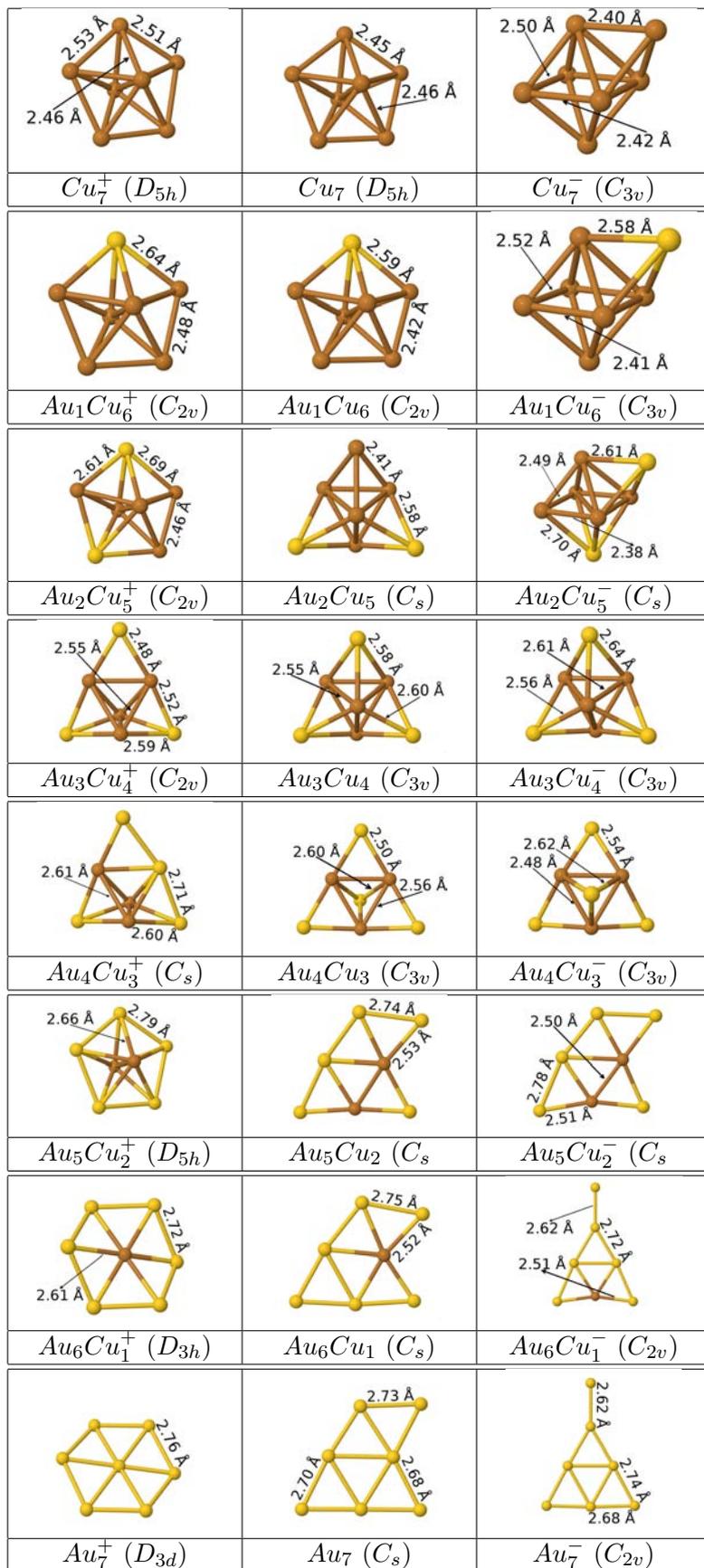


Figura 3.7: Estructuras de los cúmulos más estables del tipo  $Au_nCu_{N-n}$ , con  $N=7$  y  $n=0,1,\dots,N$ .

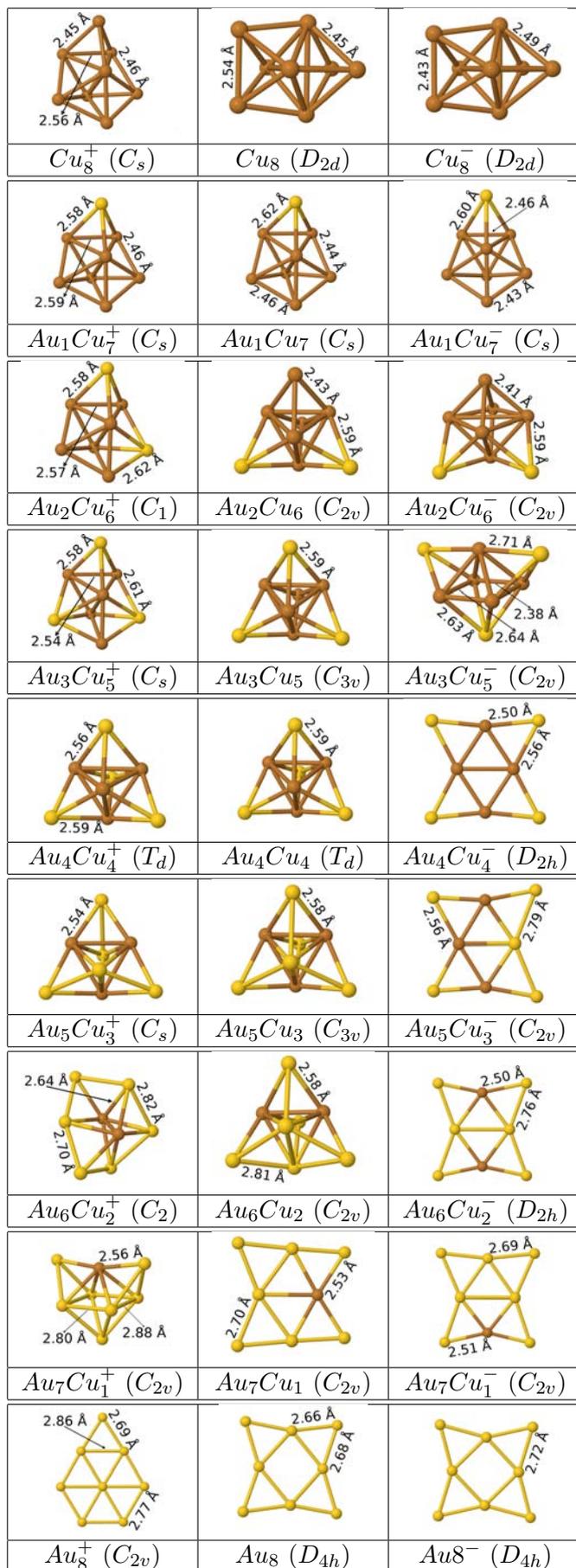


Figura 3.8: Estructuras de los cúmulos más estables del tipo  $Au_nCu_{N-n}$ , con  $N=8$  y  $n=0,1,\dots,N$ .

En esta sección empezaremos describiendo las energías de cohesión (o energía de enlace) para los cúmulos monometálicos de oro (Au) y cobre (Cu) neutros y cargados de la forma  $Au_n$  y  $Cu_n$  con  $n = 2-8$  analizando como afecta la carga del cúmulo en la energía de cohesión para estos cúmulos monometálicos. Se tiene experimentalmente que la energía de cohesión del oro es mayor que la del cobre en bulto. Esta tendencia se sigue cumpliendo para los dímeros  $Au_2$  y  $Cu_2$ . Sin embargo como se vera mas adelante la energía de cohesión para los cúmulos de oro pasa a ser menor que los de cobre para un cierto tamaño sucediendo esta transición para un tamaño mayor del cúmulo conforme aumentamos la carga partiendo del cúmulo catiónico. En la siguiente etapa se calcularan la segunda diferencia de energía, las energías de exceso así como la brecha HOMO-LUMO gap para los cúmulos de oro y cobre comparando su comportamiento para diferentes tamaños. En el calcula del la brecha HOMO-LUMO como de la segunda diferencia de energía se tomo en cuenta la energía de los átomos de cobre y oro, sin embargo no se consideran como cúmulos debido a que solo sirven como un sistema de referencia.

La energía de cohesión (o energía de enlace  $E_{coh}$ ) por átomo de los isómeros bimetálicos más estables esta definida como.

$$E_{coh}(A_mB_n) = \frac{mE(A) + nE(B) - E(A_mB_n)}{N} \quad (3.1)$$

Donde  $E(A_mB_n)$  es la energía del nanocúmulo  $A_mB_n$ ,  $E(X)$  denota la energía de los átomos aislados  $X = Au, Cu$  para un tamaño fijo  $N = m + n$ . Esta cantidad nos da la energía necesaria que se necesita aplicar al cúmulo para descomponerlo en sus componentes fundamentales (energía de atomización).

Para cúmulos compuestos de una sola especie se puede definir la energía de enlace para cúmulos neutro y cargados. La energía de enlace  $E_{coh}$  de un cúmulo  $X_N^\nu$ , con N átomos y carga  $\nu = -1,0,1$  y energía total  $E(X_N^\nu)$  se puede calcular como.

$$E_{coh}(X_N^\nu) = \frac{(N-1)E(X_1) + E(X_1^\nu) - E(X_N^\nu)}{N} \quad (3.2)$$

Una cantidad importante para medir las estabildades de los cúmulos es el exceso de energía ( $E_{exc}^*$ ), definida como.

$$E_{exc}^*(A_mB_n) = E(A_mB_n) - m\frac{E(A_N)}{N} - n\frac{E(B_N)}{N} \quad (3.3)$$

Aquí,  $E(X_N)$  denota la energía del cúmulo  $X_N$  más estable. Valores negativos de esta energía indican en general que la mezcla de distintos elementos es favorable y el mínimo de esta función nos da la composición más estable de los cúmulos del tipo  $A_mB_n$  de tamaño  $N = m + n$  fijo.

Es útil tener otra relación que compare la estabilidad energética de un cúmulo con composición  $A_mC_u_n$  con respecto a la de sus vecinos más cercanos dados por  $A_{m-1}C_u_{n+1}$  y  $A_{m+1}C_u_{n-1}$ , los cuales difieren por átomos en su composición, esta relación es precisamente la segunda diferencia de energía  $\Delta_2$ . Los máximos de esta cantidad indican los cúmulos de mayor estabilidad con respecto a los cúmulos vecinos más cercanos. Esta cantidad es sumamente importante debido a que los máximos de esta función (picos) nos proporcionan información acerca de las estructuras mas abundantes obtenidas en el experimento de espectrometría de masas.

$$\Delta_2 = E(A_{m+1}B_{n-1}) + E(A_{m-1}B_{n+1}) - 2E(A_mB_n) \quad (3.4)$$

En el trabajo de Karl Jug et.al [77] se obtienen las energías de enlace para cúmulos cargados como neutro de cobre de la forma  $Cu'_n$  con  $\nu = -1,0,1$  y  $n = 2-8$ , estos cálculos de realizaron y reportaron este trabajo también. Como se puede observar de las gráficas en 3.10 y de las tablas 3.4, 3.5, 3.6 para los cúmulos neutros y anión, nuestros datos teóricos caen dentro del rango de error experimental mientras que, al igual que Karl Jug, los valores teóricos para los cationes no lo hacen. En las gráficas en 3.11 es posible observar que tanto para los cúmulos de oro como los de cobre la tendencia a seguir es que la energía de enlace de los cúmulos neutros es menor a la de los cargados (excepto para los dímeros) siguiendo el siguiente orden  $Eb(X_n^+) > Eb(X_n^-) > Eb(X_n)$  con  $X = Cu, Au$  y  $n = 3-8$ , esto es debido a que al sustraer o adherir un electrón al orbital de valencia  $s$  del cobre como del oro tenemos un sistema de capa cerrada por los que el sistema presenta mayor estabilidad. Nuestro resultado coincide con el reportado por Eva M. Fernández [76], mostrando cada una de la gráficas un carácter oscilatorio y creciente además de que los cúmulos  $Au_6$  y  $Au_6^-$  poseen prácticamente la misma energía de cohesión difiriendo en solo  $\Delta E_{coh} = 0.01$  eV por lo que al cargar el cúmulo con un electrón y completar su capas  $s$  la energía de enlace permanece igual aunque su geometría se vea modificada.

En la tabla 3.14 en la primera columna se comparan las energías de cohesión de los diferentes cúmulos monometálicos para diferentes configuraciones de carga. El resultado para los cúmulos neutros esta es que la energía de enlace de los cúmulos de oro es mayor que los de cobre hasta el tamaño  $n = 6$  a partir de este valor las curvas se cruzan. Para los cúmulos cargados la energía de enlace del oro es mayor hasta  $n = 7$  mientras que para los aniones se satisface hasta  $n = 5$ . Podemos observar con esto que conforme aumentamos la carga en el cúmulo las curvas de cohesión del oro y del cobre se cruzan para una composición de átomos de oro mayor. Cabe mencionar que a partir de los cúmulos donde la energía de cohesión del cobre supera a la del oro, la diferencia entre su brechas de energía disminuye.

Una de las propiedades electrónicas importantes para los cúmulos bimetalícos es la brecha de energía Homo-Lumo que nos da la diferencia de energías entre el mayor nivel de energía ocupado(HOMO) y el menor nivel de energía desocupado (LUMO) en el estado base a temperaturas bajas de nuestro sistema. La brecha de energía HOMO-LUMO es una cantidad útil para examinar la estabilidad de los cúmulos. Se encuentra que los sistemas con una mayor brecha son en general menos reactivos químicamente es se debe que la brecha HOMO-LUMO refleja la capacidad de los electrones para saltar de un orbital ocupado a uno desocupado además de representar la habilidad para que el cúmulo participe en reacciones químicas en cierto grado, sin embargo el que la brecha HOMO-LUMO de un cúmulos sea grande con respectos a un conjunto de cúmulos no necesariamente significa que este sea mas estable con respecto a su abundancia en el experimento de espectrometría de masas. La mayoría de los comportamientos de los metales en bulto tales como la conductividad intrínseca, transiciones ópticas, o electrónicas, dependen de la brecha de energía. Cualquier cambio en la brecha HOMO-LUMO puede alterar significativamente las propiedades físicas y químicas del material. Esto puede ser llevado a cabo por medio de reducir el tamaño del solido a la escala de longitud nanométrica. Para metales de transición y nobles, la banda de energía prohibida se abre para pequeños tamaños de cúmulos y varia fuertemente con el tamaño de este.

Los cúmulos compuestos de metales nobles (inertes químicamente) como el oro (Au) y el cobre (Cu) exhiben similitudes a de los cúmulos metálicos simples con respecto a la estructura electrónica. Los cúmulos de cobre poseen una brecha HOMO-LUMO grande para tamaños  $n = 2,8,18,20$  y  $34$ ,

que representan los números electrónicos mágicos descritos por el modelos de capas esférico para los cúmulos de metales alcalinos. Para cúmulos metálicas debida al efectos cuántico que se predice el surgimiento de una brecha que aumenta conforme el tamaño de la nanopartícula disminuye. Por ejemplo en el cálculo de la brecha HOMO-LUMO en nanocúmulos de cobre  $Cu_n$  con tamaños entre  $n = 2-95$  la brecha de energía no es nula para cúmulos pequeños pero conforme el tamaño de los cúmulos crece esta brecha tiende a cero, recuperando las propiedades tanto electrónica como estructurales que caracterizan al material en bulto [101].

En nuestro trabajo la brecha HOMO-LLUMO presenta un comportamiento oscilatorio al igual que la segunda diferencia de energía, presentando un valor máximo para los cúmulos neutros compuestos de un número par de átomos mientras que para los cúmulos cargados impares los picos se presentan para tamaños impares. En estas estructuras se presenta un comportamiento interesante desde el punto de vista de la estabilidad y es que para cada tamaño y carga los cúmulos monometálicos mas estables (según la segunda diferencia de energía) de oro y cobre son los que poseen la mayor estabilidad química es decir el máximo valor para la brecha, como se puede observar en la figura 3.11. Los cúmulos mas estables para el oro son  $Au_6$ ,  $Au_3^+$  y  $Au_3^-$  con brechas de 2.27 eV, 2.33 eV y 2.38 eV. Una característica importante en estos cúmulos de oro es que son sistemas cuya estructura electrónica caracterizadas cada una de estas estructuras planas por solo una longitud de enlace debido a que tanto  $Au_6$ ,  $Au_3^+$  son triángulos equiláteros y  $Au_3^-$  una cadena triatómica. Para los cúmulos de cobre las estructuras mas estables no necesariamente poseen la mayor brecha como es el caso de los neutros en donde  $Cu_4$  representa la estructura mas estable, sin embargo  $Cu_6$  es quien posee la mayor brecha ( $E_g = 1.85$  eV) caso contrario para  $Cu_3^-$  y  $Cu_3^+$  cuyas brechas son 1.50 eV y 2.16 eV respectivamente. Se puede concluir que que tanto para los cúmulos de oro como de cobre las estructuras con la brecha mas grande poseen las misma geometría. En al figura 3.14 se puede comparar las brechas de los cúmulos de oro y cobre ya sea neutros o cargados. La tendencia en términos generales es que los cúmulos de oro son mas inertes a los de cobre, esta tendencia no esta definida para los cationes en donde  $Cu_6^+$  es claramente mas inerte que  $Au_6^+$ .

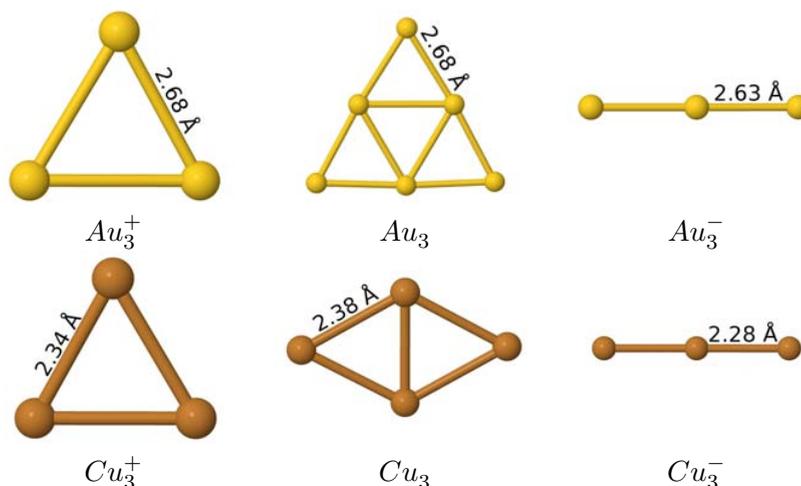


Figura 3.9: Estructuras mas estables para los cúmulos monometálicos de  $Au_n^\nu$  y  $Cu_n^\nu$  con  $n=2-8$  y carga  $\nu = +1,0,-1$ .

Cúmulo	$E_{coh}$ [eV]	Brecha HOMO-LUMO [eV]	$\Delta_2$ [eV]	$E_{coh-exp}^1$ [eV]	$E_{coh-exp}^2$ [eV]
$Cu_1$	-	0.63	-	-	-
$Cu_2$	1.05	1.45	0,81	$0.89 \pm 0.07$	$1.01 \pm 0.08$
$Cu_3$	1.13	0.21	-1.25	$0.85 \pm 0.12$	$1.05 \pm 0.12$
$Cu_4$	1.48	0.94	0.39	$1.14 \pm 0.28$	$1.46 \pm 0.14$
$Cu_5$	1.62	0.44	-0.53	$1.23 \pm 0.38$	$1.54 \pm 0.15$
$Cu_6$	1.79	1.85	0.12	$1.32 \pm 0.44$	$1.70 \pm 0.18$
$Cu_7$	1.90	0.34	-0.13	$1.28 \pm 0.49$	$1.84 \pm 0.26$
$Cu_8$	2.00	1.44	-	$1.39 \pm 0.53$	$1.98 \pm 0.23$

Tabla 3.4: Energías de cohesión ( $E_{coh}$ ), brechas HOMO-LUMO y segundas diferencias de energía ( $\Delta_2$ ) además de las energías de cohesión experimentales para los cúmulos  $Cu_n$  con  $n = 2-8$ .

Cúmulo	$E_{coh}$ [eV]	Brecha HOMO-LUMO [eV]	$\Delta_2$ [eV]	$E_{coh-exp}^1$ [eV]	$E_{coh-exp}^2$ [eV]
$Cu_1^+$	-	2.11	-	-	-
$Cu_2^+$	1.11	0.33	-1.11	$0.81 \pm 0.07$	0.94
$Cu_3^+$	1.86	2.16	1.61	$1.48 \pm 0.12$	1.64
$Cu_4^+$	1.82	0.4	-0.74	$1.28 \pm 0.12$	-
$Cu_5^+$	1.95	0.96	-0.01	$1.51 \pm 0.17$	-
$Cu_6^+$	2.04	0.41	-0.68	$1.41 \pm 0.14$	-
$Cu_7^+$	2.20	1.09	0.85	$1.51 \pm 0.15$	-
$Cu_8^+$	2.22	0.30	-	$1.46 \pm 0.17$	-

Tabla 3.5: Energías de cohesión ( $E_{coh}$ ), brechas HOMO-LUMO y segundas diferencias de energía ( $\Delta_2$ ), además de las energías de cohesión experimentales para los cúmulos  $Cu_n^+$  con  $n = 2-8$ .

Cúmulo	$E_{coh}$ [eV]	Brecha HOMO-LUMO [eV]	$\Delta_2$ [eV]	$E_{coh-exp}^1$ [eV]
$Cu_1^-$	-	3.01	-	-
$Cu_2^-$	0.97	0.78	-0.56	$0.81 \pm 0.07$
$Cu_3^-$	1.48	1.5	0.49	$1.34 \pm 0.10$
$Cu_4^-$	1.61	0.52	-0.53	$1.48 \pm 0.10$
$Cu_5^-$	1.80	1.13	0.11	$1.66 \pm 0.11$
$Cu_6^-$	1.90	0.25	-0.52	$1.80 \pm 0.14$
$Cu_7^-$	2.05	1.27	0.80	$1.95 \pm 0.15$
$Cu_8^-$	2.07	0.43	-	$2.00 \pm 0.17$

Tabla 3.6: Energías de cohesión ( $E_{coh}$ ), brechas HOMO-LUMO y segundas diferencias de energía ( $\Delta_2$ ) además de energías de las energías de cohesión para los cúmulos  $Cu_n^-$  con  $n = 2-8$ .

Cúmulo	$E_{coh}$ [eV]	Brecha HOMO-LUMO [eV]	$\Delta_2$ [eV]
$Au_1$	-	0.74	-
$Au_2$	1.10	2.05	0.92
$Au_3$	1.16	0.36	-1.19
$Au_4$	1.49	1.09	0.29
$Au_5$	1.63	0.36	-0.87
$Au_6$	1.87	2.27	1.50
$Au_7$	1.82	0.28	-1.21
$Au_8$	1.94	1.59	-

Tabla 3.7: Energías de cohesión ( $E_{coh}$ ), brechas HOMO-LUMO y segundas diferencias de energía ( $\Delta_2$ ) para los cúmulos  $Au_n$  con  $n = 2-8$ .

Cúmulo	$E_{coh}$ [eV]	Brecha HOMO-LUMO [eV]	$\Delta_2$ [eV]
$Au_1^+$	-	2.44	-
$Au_2^+$	1.24	0.52	-0.98
$Au_3^+$	1.99	2.33	1.70
$Au_4^+$	1.93	0.31	-0.97
$Au_5^+$	2.09	1.62	0.56
$Au_6^+$	2.11	$2.6 \times 10^{-4}$	-0.81
$Au_7^+$	2.23	1.93	0.99
$Au_8^+$	2.20	0.2	-

Tabla 3.8: Energías de cohesión ( $E_{coh}$ ), brechas HOMO-LUMO y segundas diferencias de energía ( $\Delta_2$ ) para los cúmulos  $Au_n^+$  con  $n = 2-8$ .

Cúmulo	$E_{coh}$ [eV]	Brecha HOMO-LUMO [eV]	$\Delta_2$ [eV]
$Au_1^-$	-	7.12	-
$Au_2^-$	1.01	0.68	-1.02
$Au_3^-$	1.69	2.38	1.57
$Au_4^-$	1.64	0.54	-1.13
$Au_5^-$	1.83	1.43	0.48
$Au_6^-$	1.88	0.38	-0.71
$Au_7^-$	2.02	1.44	0.60
$Au_8^-$	2.05	0.24	-

Tabla 3.9: Energías de cohesión ( $E_{coh}$ ), brechas HOMO-LUMO y segundas diferencias de energía ( $\Delta_2$ ) para los cúmulos  $Au_n^-$  con  $n = 2-8$ .

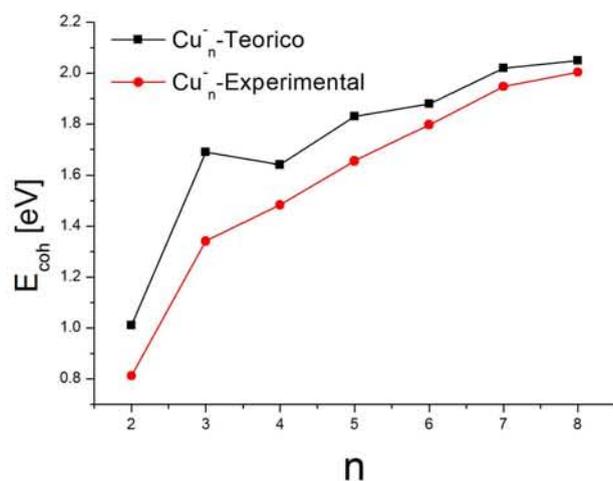
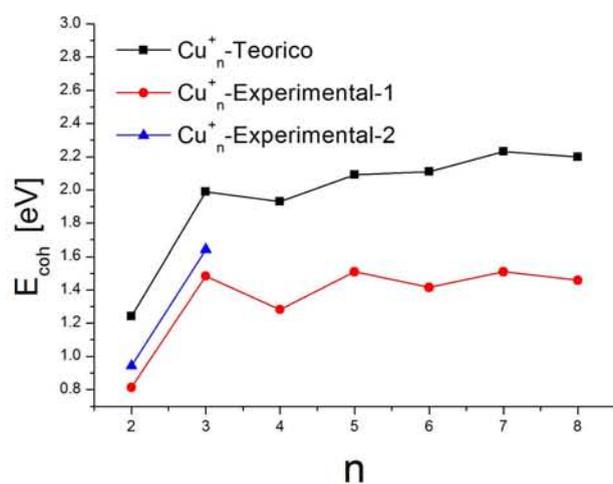
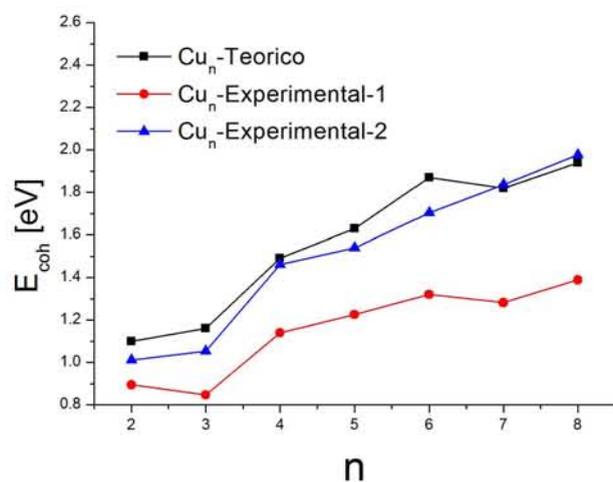


Figura 3.10: Energías de cohesión teóricas [77] y experimentales para los cúmulos de cobre de la forma  $\text{Cu}_n^\nu$  con  $\nu = +1, 0, -1$  y  $n = 2-8$ .

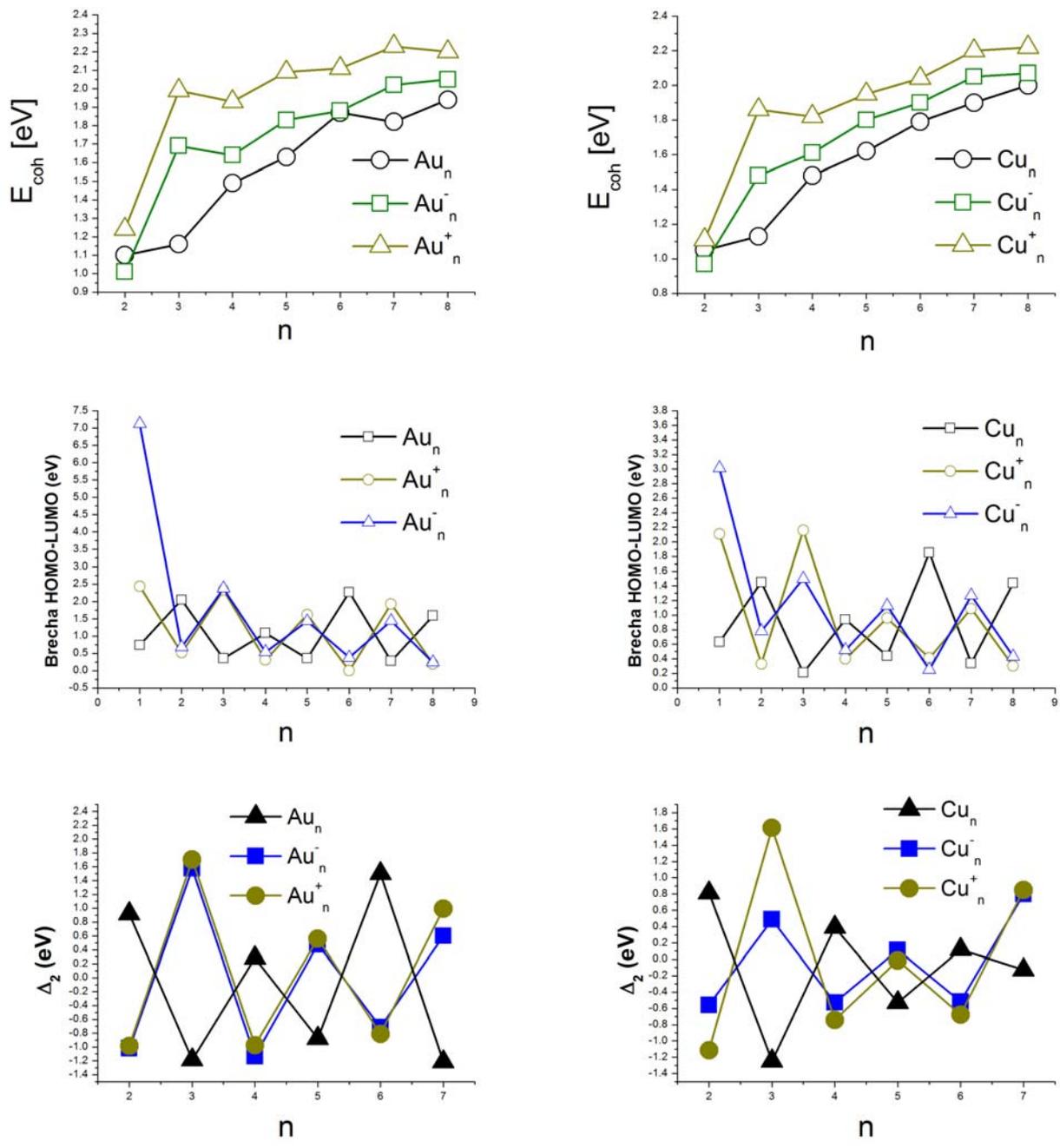


Figura 3.11: Energías de enlace de los cúmulos monometálicos de oro (Au) y cobre (Cu) para diferentes configuraciones de carga además de las estabildades obtenidas de segundas diferencia de energía  $\Delta_2$  (eV) y brechas HOMO-LUMO (eV).

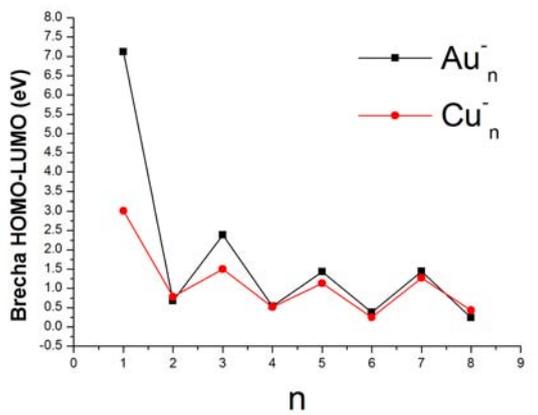
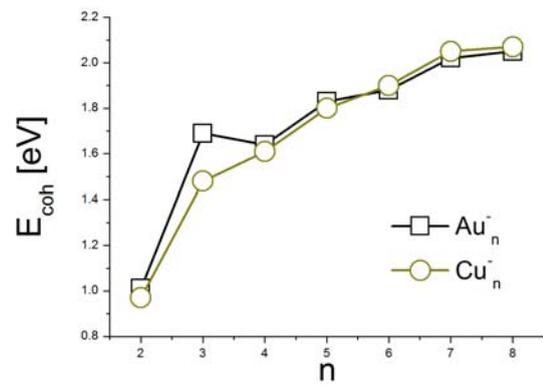
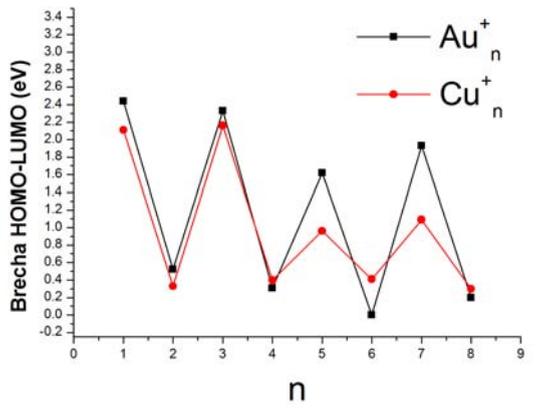
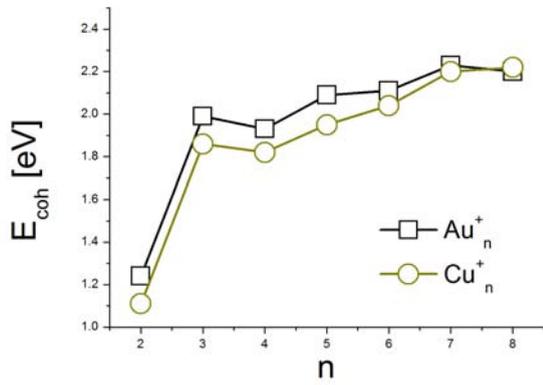
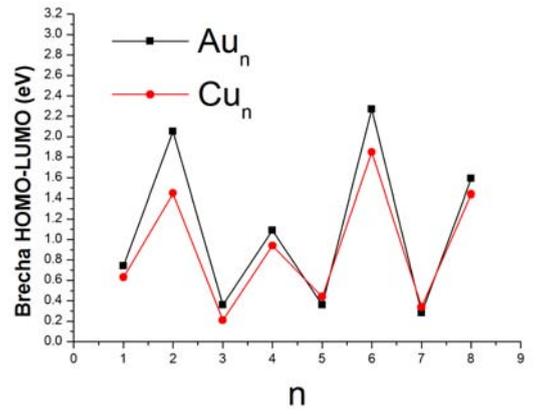
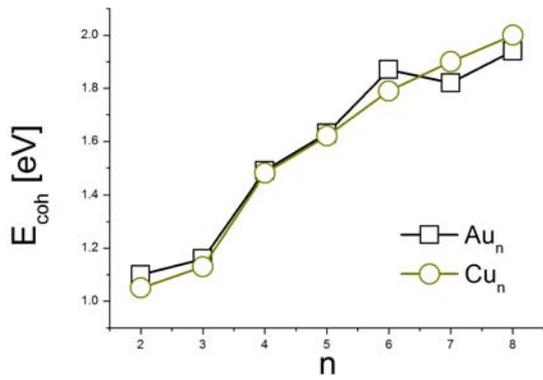


Figura 3.12: Comparación entre energías de enlace de cúmulos de oro y cobre para diferentes configuraciones de carga.

En esta sección se expondrían todas las estabilidades presentes para los cúmulos bimetálicos de la forma  $Au_mCu_n^\nu$  con  $n + m = N = 2-8$  y  $\nu = -1,0,1$ . Se estudiarían como se ven modificadas las estabilidades al cargar al cúmulo. Las propiedades estructurales de los cúmulos se ven modificadas en general por al adherirle o sustraerle carga. En las tablas 3.10, 3.11, 3.12, 3.13, 3.14, 3.15, 3.16 se reportan todos los resultados obtenidos para la Brecha HOMO-LUMO, la energía de cohesión para los cúmulos neutros las energías de exceso como la estabilidad la segunda diferencia de energía además del punto de simetría al que pertenece cada estructura.

Los resultados de la tabla 3.10 nos muestran que la brecha HOMO-LUMO del dímero neutro de oro ( $Au_2$ ) es mayor al del cobre ( $Cu_2$ ) teniendo el dímero de  $AuCu$  un valor intermedio entre ambos valores. Para los dímeros con carga positiva y negativa se presenta un patrón diferente que oscila entre un máximo y un mínimo para el valor de la brecha en el dímero bimetálico. Siendo el cúmulo de  $AuCu^-$  el que posee la mayor brecha para los dímeros negativos mientras que  $AuCu^+$  es el que presenta el menor valor para los positivos. El efecto de cargar a los dímeros es aumentar su reactividad debido a que la brecha disminuye apreciablemente.

Empezando por los cúmulos de tamaño  $N = 3$ , las configuraciones más estables para neutros, cationes y aniones son  $Au_1Cu_2^+$ ,  $Au_2Cu_1^-$  y  $Au_2Cu_1$  y respectivamente. Se puede observar que la brecha HOMO-LUMO para los cúmulos neutros es menor a la de los cargados. Para los cúmulos neutros el cúmulo más estable con respecto a la energía de exceso como la segunda diferencia de energía coincide con el cúmulo de máxima energía de cohesión, sin embargo no presenta la mayor estabilidad química como lo es  $Au_1Cu_2$  que difiere de  $Au_2Cu_1$  para la energía de exceso en solo  $\Delta E^*_{exc} = 0.02$  eV.

En los cúmulos de tamaño  $N = 4$ , los cúmulos neutros y cargados coinciden en que el cúmulo más estable es el que posee igual número de átomos de oro y de cobre es decir los cúmulos  $Au_2Cu_2$ ,  $Au_2Cu_2^+$  y  $Au_2Cu_2^-$  cuya estructura es un romboide, además, estas estructuras presentan la máxima estabilidad química con una brecha de 1.61 eV, 0.57 eV y 0.39 eV para el cúmulo neutro, anión y catión respectivamente. Se observa que el cúmulo neutro  $Au_2Cu_2$  presenta además la máxima energía de cohesión.

Para el tamaño  $N = 5$  surge algo interesante para los cúmulos neutros y es que las estructuras  $Au_2Cu_3$  y  $Au_3Cu_2$  son las configuraciones más estables presentando la misma energía de cohesión  $E_{coh} = 1.78$  eV y difiriendo en sus brechas HOMO-LUMO en  $\Delta E_g = 0.04$  eV y en siendo  $Au_2Cu_3$  más estable a  $Au_3Cu_2$  con respecto a la energía de exceso en solo  $\Delta E^*_{exc} = 0.01$  eV. Sin embargo la segunda diferencia de energía no dice la configuración que presenta la mayor estabilidad con respecto a los cúmulos vecinos, es  $Au_2Cu_3$ . Para los cúmulos con carga positiva,  $Au_2Cu_3^+$  es la estructura más estable según las estabilidades  $\Delta_2$  y  $E^*_{exc}$ , además de presentar el mayor valor de la brecha con un valor de  $E_g = 1.77$  eV. Para los cúmulos con carga negativa la estructura que presenta la mayor estabilidad es  $Au_3Cu_2^-$ , además según la gráfica para brecha HOMO-LUMO de los cúmulos aniónicos esta configuración presenta la mayor estabilidad química con un brecha de  $E_g = 1.73$  eV valor que difiere del catión en solo  $\Delta E_g = 0.05$  eV.

En los cúmulos de tamaño  $N = 6$  las configuraciones más estables de acuerdo a la estabilidad  $\Delta_2$  para las estructuras neutras y cargadas son  $Au_3Cu_3$ ,  $Au_3Cu_3^+$  y  $Au_3Cu_3^-$ . Todas estas estructuras

al igual que los cúmulos de tamaño  $N = 4$  poseen un número igual de átomos de oro y de cobre. La energía de cohesión para los cúmulos neutros alcanza su máximo en  $Au_3Cu_3$  con un valor alto de  $E_{coh} = 2.03$  eV y una brecha de  $E_g = 1.88$  eV. Las estructuras cargadas  $Au_3Cu_3^+$  y  $Au_3Cu_3^-$  además de ser las mas estables presentan la misma brecha HOMO-LUMO cuyo valor es de  $E_g = 0.36$  eV. Los resultados para los cúmulos neutros coinciden con los reportados por Laxmikanth [32], en este trabajo se reporta a las estructuras triangulares con simetría  $D_{3h}$  como las mas estructuras mas estables, donde la configuración  $Au_3Cu_3$  además de presentar la mayor simetría posee la máxima energía de cohesión por átomo dada por  $E_b = 2.51$  eV.

En los cúmulos de tamaño  $N = 7$  las configuraciones mas estables según la energía de exceso son  $Au_3Cu_4$ ,  $Au_3Cu_4^+$  y  $Au_4Cu_3^-$  teniendo una brecha de 0.34 eV, 1.71 eV y 1.92 eV respectivamente. La estructura  $Au_4Cu_3^-$  satisface tener el valor máximo de la brecha para el conjunto de cúmulos con carga negativa. Se puede observa en la gráfica para la segunda diferencia de energía (ver 3.16) que para los cúmulos con carga positiva la segunda estructura mas estables es  $Au_5Cu_2^+$  cuya valor  $\Delta_2$  presenta el mismo valor que  $Au_3Cu_4^+$  dado por  $\Delta_2 = 0.48$  eV siendo la estructura  $Au_5Cu_2^+$  que presenta la mayor estabilidad química con un valor para la brecha de  $E_g = 2.05$  eV.

En los cúmulos de tamaño  $N = 8$  las estructuras mas estables tanto para los cúmulos neutros como cargados son:  $Au_4Cu_4$ ,  $Au_4Cu_4^+$  y  $Au_4Cu_4^-$ . Al igual que los cúmulos de tamaño  $N = 6$ , las estructuras mas estables son las que tienen una composición 1:1. Para los cúmulos neutros el cúmulo que posee la mayor energía de cohesión es  $Au_4Cu_4$  que es una estructura altamente simétrica ( $D_{4h}$ ) además de poseer una brecha máximo con respecto al conjunto de cúmulos del mismo tamaño con un valor alto de  $E_g = 2.29$  eV por lo que esta estructural posee una alta estabilidad química. Se puede observar en la gráfica 3.16 que la variación de la brecha HOMO-LUMO para los cúmulos cargados es pequeña además de tener valores muy parecidos inclusive para los cúmulos monometálicos. La brecha para los cúmulos cargados es 0.26 eV y 0.20 eV para las estructuras  $Au_4Cu_4^-$  y  $Au_4Cu_4^+$  respectivamente.

Para el conjunto de cúmulos con tamaños  $N = 2-8$  se sigue una tendencia sumamente interesante, tanto en cúmulos neutros como cargados, y es que para los cúmulos bimetalicos compuestos de un número par de átomos de cobre y oro las estructuras mas estables con respecto a las energías de exceso como a las segundas diferencias de energía y es ciertos casos los que poseen una brecha HOMO-LUMO máximo como es el caso de los tamaños  $N = 4$  y  $N = 8$ , son las que tienen una porción igual de átomos de oro que de cobre, es decir, una composición 1:1.

Para el conjunto de cúmulos con tamaños  $N = 2-8$  compuestos de un número impar de átomos cargados existe un patrón específico por el cual se pueden determinar las estructuras mas estables caso contrario para los cúmulos neutros. Para los tamaños  $N = 5$  y  $N = 7$  se cumple con la propiedad de que para los cúmulos neutros y cargadas negativamente las estructuras mas estables son las contienen el mismo número de átomos de oro ( $n_{Au}^{-1,0}$ ), sin embargo para la estructura con carga positiva las configuración mas estable es aquella que contiene un oro mas a las estructuras neutras y aniónicas ( $n_{Au}^1 = n_{Au}^{-1,0} + 1$ ).

Para encontrar las estructuras mas estables de los cúmulos cargados compuestos un número impar de átomos es posibles encontrar una relación que nos proporciones el número de átomos de oro  $n_{Au}$  que contenga la estructura mas estable. En general si son aniónicos, la composición más estable es aquella que tiene un átomo más de oro que de cobre mientras que para los catiónicos ocurre lo opuesto. Para tamaños con  $N = 3,5$  y  $7$ , los cúmulos de la forma  $(Au_nCu_{N-n})^{+1,-1}$ , alcanzan la máxima estabilidad para la estructura compuesta de número de átomos de oro igual a

las siguientes expresiones.

$$n_{Au}^- = \frac{N + 1}{2} \quad (3.5)$$

$$n_{Au}^+ = \frac{N - 1}{2} \quad (3.6)$$

Donde  $n_{Au}^+$  es en número de átomos de oro para cúmulos con carga positiva y  $n_{Au}^-$  para los de carga negativa.

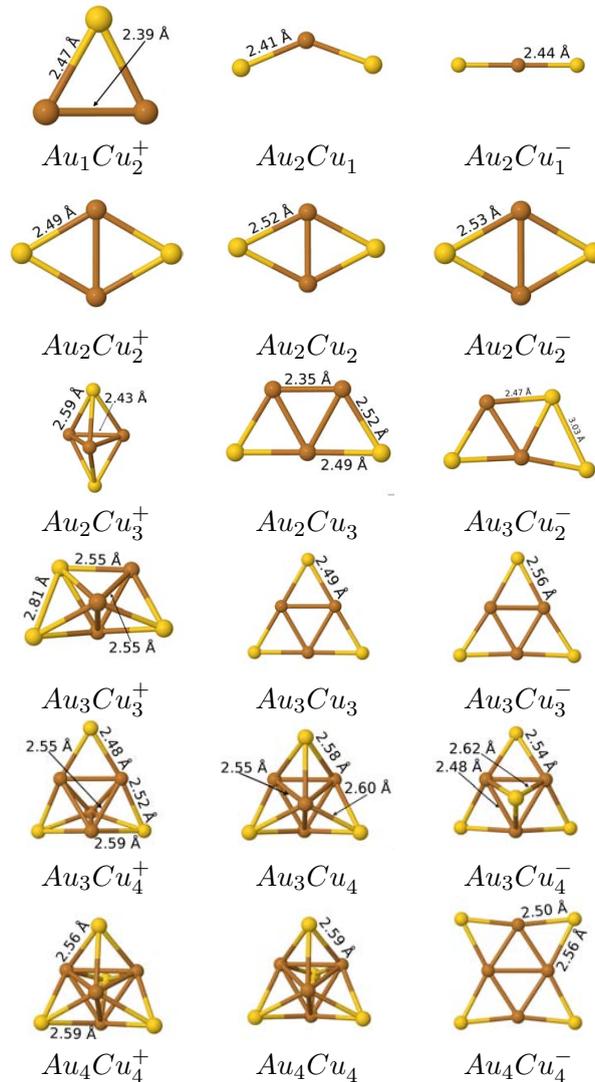


Figura 3.13: Estructuras mas estables para los cúmulos bimetalicos de la forma  $Au_m Cu_n^\nu$  con  $n + m = N = 3-8$  y carga  $\nu = -1,0,1$ .

Para encontrar la estructura mas estable en los cúmulos neutros no existe una tendencia específica pero se puede observar que las configuraciones mas estable son las que poseen la máxima energía de cohesión, además si denotamos  $n_{Au}$  el número de átomos que contiene la estructura neutra impar mas estable se satisface la desigualdad  $n_{Au}^+ < n_{Au} < n_{Au}^-$ .

Neutro	Energía Siesta [eV]	Grupo simetría	Brecha HOMO-LUMO [eV]	$E_{coh}$ [eV]	$E_{exc}^*$ [eV]	$\Delta_2$ [eV]
$Cu_2$	-2427.54	$D_{\infty h}$	1.45	1.05	0.00	-
$AuCu$	-2115.06	$D_{\infty h}$	1.55	1.18	-0.21	0.43
$Au_2$	-1802.15	$D_{\infty h}$	2.05	1.10	0.00	-
Anión	Energía Siesta [eV]	Grupo simetría	Brecha HOMO-LUMO [eV]	$E_{coh}$ [eV]	$E_{exc}^*$ [eV]	$\Delta_2$ [eV]
$Cu_2^-$	-2428.15	$D_{\infty h}$	0.78	-	0.00	-
$AuCu^-$	-2115.92	$D_{\infty h}$	0.80	-	-0.19	0.38
$Au_2^-$	-1803.32	$D_{\infty h}$	0.68	-	0.00	-
Catión	Energía Siesta [eV]	Grupo simetría	Brecha HOMO-LUMO [eV]	$E_{coh}$ [eV]	$E_{exc}^*$ [eV]	$\Delta_2$ [eV]
$Cu_2^+$	-2419.28	$D_{\infty h}$	0.39	-	0.00	-
$AuCu^+$	-2106.37	$D_{\infty h}$	0.38	-	-0.19	0.39
$Au_2^+$	-1793.07	$D_{\infty h}$	0.52	-	0.00	-

Tabla 3.10: Resultados teóricos obtenidos para cúmulos de la forma  $(Au_mCu_n)^\nu$  con  $n+m=N=2$  y  $\nu = -1,0,1$ .

Neutro	Energía Siesta [eV]	Simetría	Brecha HOMO-LUMO [eV]	$E_{coh}$ [eV]	$E_{exc}^*$ [eV]	$\Delta_2$ [eV]
$Cu_3$	-3641.56	$C_{2v}$	0.21	1.13	0.00	-
$AuCu_2$	-3329.21	$C_{2v}$	0.59	1.26	-0.37	0.35
$Au_2Cu$	-3016.51	$C_{2v}$	0.40	1.28	-0.39	0.41
$Au_3$	-2703.41	$C_{2v}$	0.36	1.16	0.00	-
Anión	Energía Siesta [eV]	Simetría	Brecha HOMO-LUMO [eV]	$E_{coh}$ [eV]	$E_{exc}^*$ [eV]	$\Delta_2$ [eV]
$Cu_3^-$	-3643.37	$D_{\infty h}$	1.50	-	0.00	-
$AuCu_2^-$	-3331.37	$D_{\infty h}$	1.67	-	-0.34	0.14
$Au_2Cu^-$	-3019.23	$D_{\infty h}$	2.09	-	-0.54	0.75
$Au_3^-$	-2706.34	$D_{\infty h}$	2.38	-	0.00	-
Catión	Energía Siesta [eV]	Simetría	Brecha HOMO-LUMO [eV]	$E_{coh}$ [eV]	$E_{exc}^*$ [eV]	$\Delta_2$ [eV]
$Cu_3^+$	-3635.34	$D_{3h}$	2.16	-	0.00	-
$AuCu_2^+$	-3322.66	$C_{2v}$	1.89	-	-0.27	0.30
$Au_2Cu^+$	-3009.68	$C_{2v}$	1.79	-	-0.23	0.19
$Au_3^+$	-2696.51	$D_{3h}$	2.33	-	0.00	-

Tabla 3.11: Resultados teóricos obtenidos para cúmulos de la forma  $(Au_mCu_n)^\nu$  con  $n+m=N=3$  y  $\nu=-1,0,1$ .

Neutro	Energía Siesta [eV]	Simetría	Brecha HOMO-LUMO [eV]	$E_{coh}$ [eV]	$E_{exc}^*$ [eV]	$\Delta_2$ [eV]
$Cu_4$	-4856.82	$D_{2h}$	0.94	1.48	0.00	-
$AuCu_3$	-4544.62	$C_{2v}$	1.30	1.62	-0.54	0.07
$Au_2Cu_2$	-4232.36	$D_{2h}$	1.61	1.74	-1.02	0.92
$Au_3Cu$	-3919.17	$C_{2v}$	1.34	1.63	-0.58	0.13
$Au_4$	-3605.85	$D_{2h}$	1.09	1.49	0.00	-
Anión	Energía Siesta [eV]	Simetría	Brecha HOMO-LUMO [eV]	$E_{coh}$ [eV]	$E_{exc}^*$ [eV]	$\Delta_2$ [eV]
$Cu_4^-$	-4858.10	$C_{2v}$	0.52	-	0.00	-
$AuCu_3^-$	-4545.90	$C_{2v}$	0.55	-	-0.36	0.12
$Au_2Cu_2^-$	-4233.58	$D_{2h}$	0.57	-	-0.59	0.39
$Au_3Cu^-$	-3920.87	$C_2$	0.50	-	-0.43	0.28
$Au_4^-$	-3607.89	$D_{\infty h}$	0.31	-	0.00	-
Catión	Energía Siesta [eV]	Simetría	Brecha HOMO-LUMO [eV]	$E_{coh}$ [eV]	$E_{exc}^*$ [eV]	$\Delta_2$ [eV]
$Cu_4^+$	-4849.79	$C_{2v}$	0.40	-	0.00	-
$AuCu_3^+$	-4537.29	$C_{2v}$	0.38	-	-0.38	0.06
$Au_2Cu_2^+$	-4224.73	$D_{2h}$	0.39	-	-0.71	0.63
$Au_3Cu^+$	-3911.53	$C_{2v}$	0.33	-	-0.40	0.09
$Au_4^+$	-3598.25	$D_{2h}$	0.31	-	0.00	-

Tabla 3.12: Resultados teóricos obtenidos para cúmulos de la forma  $(Au_mCu_n)^\nu$  con  $n+m=N=4$  y  $\nu=-1,0,1$ .

Neutro	Energía Siesta [eV]	Simetría	Brecha HOMO-LUMO [eV]	$E_{coh}$ [eV]	$E_{exc}^*$ [eV]	$\Delta_2$ [eV]
$Cu_5$	-6071.68	$C_{2v}$	0.44	1.61	0.00	-
$AuCu_4$	-5759.34	$C_s$	0.45	1.69	-0.39	-0.02
$Au_2Cu_3$	-5447.01	$C_{2v}$	0.45	1.78	-0.80	0.41
$Au_3Cu_2$	-5134.27	$C_s$	0.41	1.78	-0.79	0.28
$Au_4Cu_1$	-4821.25	$C_{2v}$	0.36	1.73	-0.51	0.22
$Au_5$	-4508.01	$C_{2v}$	0.36	1.63	0.00	-
Anión	Energía Siesta [eV]	Simetría	Brecha HOMO-LUMO [eV]	$E_{coh}$ [eV]	$E_{exc}^*$ [eV]	$\Delta_2$ [eV]
$Cu_5^-$	-6073.36	$C_{2v}$	1.13	-	0.00	-
$AuCu_4^-$	-5761.20	$C_s$	1.22	-	-0.44	0.04
$Au_2Cu_3^-$	-5449.02	$C_{2v}$	1.44	-	-0.85	0.34
$Au_3Cu_2^-$	-5136.49	$C_{2v}$	1.73	-	-0.92	0.36
$Au_4Cu_1^-$	-4823.60	$C_s$	1.48	-	-0.63	0.34
$Au_5^-$	-4510.37	$C_{2v}$	1.43	-	0.00	-
Catión	Energía Siesta [eV]	Simetría	Brecha HOMO-LUMO [eV]	$E_{coh}$ [eV]	$E_{exc}^*$ [eV]	$\Delta_2$ [eV]
$Cu_5^+$	-6064.98	$D_{3h}$	0.96	-	0.00	-
$AuCu_4^+$	-5752.79	$C_{3v}$	1.35	-	-0.62	0.13
$Au_2Cu_3^+$	-5440.48	$D_{3h}$	1.71	-	-1.11	0.93
$Au_3Cu_2^+$	-5127.24	$C_{2v}$	1.12	-	-0.67	-0.11
$Au_4Cu_1^+$	-4814.10	$C_{2v}$	1.08	-	-0.33	0.00
$Au_5^+$	-4500.97	$D_{2h}$	1.62	-	0.00	-

Tabla 3.13: Resultados teóricos obtenidos para cúmulos de la forma  $(Au_mCu_n)^\nu$  con  $n+m=N=5$  y  $\nu=-1,0,1$ .

Neutro	Energía Siesta [eV]	Simetría	Brecha HOMO-LUMO [eV]	$E_{coh}$ [eV]	$E_{exc}^*$ [eV]	$\Delta_2$ [eV]
$Cu_6$	-7287.08	$D_{3h}$	1.85	1.79	0.00	-
$AuCu_5$	-6974.82	$C_{2v}$	1.86	1.87	-0.41	0.01
$Au_2Cu_4$	-6662.55	$C_{2v}$	1.87	1.95	-0.82	0.04
$Au_3Cu_3$	-6350.25	$D_{3h}$	1.88	2.03	-1.19	0.67
$Au_4Cu_2$	-6037.28	$C_{2v}$	1.68	1.99	-0.89	0.10
$Au_5Cu$	-5724.21	$C_{2v}$	1.80	1.94	-0.49	0.10
$Au_6$	-5411.04	$D_{3h}$	2.27	1.87	0.00	-
Anión	Energía Siesta [eV]	Simetría	Brecha HOMO-LUMO [eV]	$E_{coh}$ [eV]	$E_{exc}^*$ [eV]	$\Delta_2$ [eV]
$Cu_6^-$	-7288.51	$D_{4h}$	0.25	-	0.00	-
$AuCu_5^-$	-6976.17	$C_s$	0.40	-	-0.33	0.03
$Au_2Cu_4^-$	-6663.80	$C_{2v}$	0.41	-	-0.64	-0.10
$Au_3Cu_3^-$	-6351.54	$D_{3h}$	0.36	-	-1.04	0.54
$Au_4Cu_2^-$	-6038.73	$C_{2v}$	0.40	-	-0.91	0.35
$Au_5Cu^-$	-5725.58	$C_{2v}$	0.32	-	-0.43	-0.05
$Au_6^-$	-5412.47	$D_{3h}$	0.38	-	0.00	-
Catón	Energía Siesta [eV]	Simetría	Brecha HOMO-LUMO [eV]	$E_{coh}$ [eV]	$E_{exc}^*$ [eV]	$\Delta_2$ [eV]
$Cu_6^+$	-7280.18	$C_{2v}$	0.41	-	0.00	-
$AuCu_5^+$	-6967.83	$C_s$	0.41	-	-0.50	0.07
$Au_2Cu_4^+$	-6655.41	$C_{2v}$	0.40	-	-0.92	0.34
$Au_3Cu_3^+$	-6342.65	$C_s$	0.36	-	-1.00	0.24
$Au_4Cu_2^+$	-6029.64	$C_{2v}$	0.33	-	-0.83	0.24
$Au_5Cu^+$	-5716.39	$C_{2v}$	0.08	-	-0.43	0.02
$Au_6^+$	-5403.12	$D_{3h}$	$2.6 \times 10^{-4}$	-	0.00	-

Tabla 3.14: Resultados teóricos obtenidos para cúmulos de la forma  $(Au_mCu_n)^\nu$  con  $n+m=N=6$  y  $\nu=-1,0,1$ .

Neutro	Energía Siesta [eV]	Simetría	Brecha HOMO-LUMO [eV]	$E_{coh}$ [eV]	$E_{exc}^*$ [eV]	$\Delta_2$ [eV]
$Cu_7$	-8502.357292	$D_{5h}$	0.34	1.90	0.00	-
$AuCu_6$	-8189.81783	$C_{2v}$	0.35	1.93	-0.29	-0.08
$Au_2Cu_5$	-7877.353777	$C_s$	0.34	1.97	-0.65	-0.06
$Au_3Cu_4$	-7564.94879	$C_{3v}$	0.34	2.02	-1.07	0.62
$Au_4Cu_3$	-7251.923415	$C_{3v}$	0.32	1.98	-0.87	0.03
$Au_5Cu_2$	-6938.867522	$C_s$	0.29	1.94	-0.64	0.00
$Au_6Cu$	-6625.809215	$C_s$	0.30	1.89	-0.41	0.17
$Au_7$	-6312.578142	$C_s$	0.28	1.82	0.00	-
Anión	Energía Siesta [eV]	Simetría	Brecha HOMO-LUMO [eV]	$E_{coh}$ [eV]	$E_{exc}^*$ [eV]	$\Delta_2$ [eV]
$Cu_7^-$	-8504.174634	$C_{3v}$	1.27	-	0.00	-
$AuCu_6^-$	-8191.820781	$C_{3v}$	1.10	-	-0.34	0.12
$Au_2Cu_5^-$	-7879.345496	$C_s$	1.14	-	-0.57	-0.07
$Au_3Cu_4^-$	-7566.939007	$C_{3v}$	1.37	-	-0.86	0.06
$Au_4Cu_3^-$	-7254.47751	$C_{3v}$	1.92	-	-1.09	0.55
$Au_5Cu_2^-$	-6941.470757	$C_s$	1.40	-	-0.78	-0.05
$Au_6Cu^-$	-6628.510571	$C_{2v}$	1.67	-	-0.52	0.26
$Au_7^-$	-6315.290387	$C_{2v}$	1.44	-	0.00	-
Catión	Energía Siesta [eV]	Simetría	Brecha HOMO-LUMO [eV]	$E_{coh}$ [eV]	$E_{exc}^*$ [eV]	$\Delta_2$ [eV]
$Cu_7^+$	-8496.062199	$D_{5h}$	1.09	-	0.00	-
$AuCu_6^+$	-8183.637039	$C_{2v}$	1.15	-	-0.43	0.07
$Au_2Cu_5^+$	-7871.141075	$C_{2v}$	1.28	-	-0.79	-0.03
$Au_3Cu_4^+$	-7558.675481	$C_{2v}$	1.71	-	-1.18	0.48
$Au_4Cu_3^+$	-7245.726642	$C_s$	1.85	-	-1.08	0.02
$Au_5Cu_2^+$	-6932.759593	$D_{5h}$	2.05	-	-0.97	0.48
$Au_6Cu^+$	-6619.312892	$D_{3h}$	1.93	-	-0.38	-0.21
$Au_7^+$	-6306.079859	$D_{3d}$	1.93	-	0.00	-

Tabla 3.15: Resultados teóricos obtenidos para cúmulos de la forma  $(Au_mCu_n)^\nu$  con  $n+m=N=7$  y  $\nu=-1,0,1$ .

Neutro	Energía Siesta [eV]	Simetría	Brecha HOMO-LUMO [eV]	$E_{coh}$ [eV]	$E_{exc}^*$ [eV]	$\Delta_2$ [eV]
$Cu_8$	-9717.76	$D_{2d}$	1.44	2.00	0.00	-
$AuCu_7$	-9405.26	$C_s$	1.17	2.03	-0.30	-0.24
$Au_2Cu_6$	-9093.00	$C_{2v}$	2.06	2.09	-0.84	0.11
$Au_3Cu_5$	-8780.62	$C_{3v}$	2.16	2.13	-1.27	0.00
$Au_4Cu_4$	-8468.25	$T_d$	2.29	2.18	-1.71	0.87
$Au_5Cu_3$	-8155.00	$C_{3v}$	1.82	2.12	-1.26	0.06
$Au_6Cu_2$	-7841.69	$C_{2v}$	1.86	2.05	-0.76	-0.05
$Au_7Cu_1$	-7528.43	$C_{2v}$	1.10	1.99	-0.30	-0.16
$Au_8$	-7215.33	$D_{4h}$	1.59	1.94	0.00	-
Anión	Energía Siesta [eV]	Simetría	Brecha HOMO-LUMO [eV]	$E_{coh}$ [eV]	$E_{exc}^*$ [eV]	$\Delta_2$ [eV]
$Cu_8^-$	-9719.04	$D_{2d}$	0.43	-	0.00	-
$AuCu_7^-$	-9406.72	$C_s$	0.32	-	-0.37	0.18
$Au_2Cu_6^-$	-9094.21	$C_{2v}$	0.30	-	-0.55	-0.15
$Au_3Cu_5^-$	-8781.84	$C_{2v}$	0.26	-	-0.88	0.04
$Au_4Cu_4^-$	-8469.44	$D_{2h}$	0.26	-	-1.17	0.37
$Au_5Cu_3^-$	-8156.67	$C_{2v}$	0.25	-	-1.09	0.11
$Au_6Cu_2^-$	-7843.79	$D_{2h}$	0.23	-	-0.90	0.28
$Au_7Cu_1^-$	-7530.63	$C_{2v}$	0.27	-	-0.43	-0.03
$Au_8^-$	-7217.51	$D_{4h}$	0.24	-	0.00	-
Catón	Energía Siesta [eV]	Simetría	Brecha HOMO-LUMO [eV]	$E_{coh}$ [eV]	$E_{exc}^*$ [eV]	$\Delta_2$ [eV]
$Cu_8^+$	-9711.09	$C_s$	0.30	-	0.00	-
$AuCu_7^+$	-9398.69	$C_s$	0.29	-	-0.48	0.09
$Au_2Cu_6^+$	-9086.21	$C_1$	0.28	-	-0.87	0.02
$Au_3Cu_5^+$	-8773.70	$C_s$	0.29	-	-1.24	0.25
$Au_4Cu_4^+$	-8460.93	$T_d$	0.20	-	-1.36	0.33
$Au_5Cu_3^+$	-8147.84	$C_s$	0.29	-	-1.15	0.04
$Au_6Cu_2^+$	-7834.70	$C_2$	0.24	-	-0.89	0.21
$Au_7Cu_1^+$	-7521.36	$C_{2v}$	0.26	-	-0.43	-0.04
$Au_8^+$	-7208.05	$C_{2v}$	0.20	-	0.00	-

Tabla 3.16: Resultados teóricos obtenidos para cúmulos de la forma  $(Au_mCu_n)^\nu$  con  $n+m=N=8$  y  $\nu=-1,0,1$ .

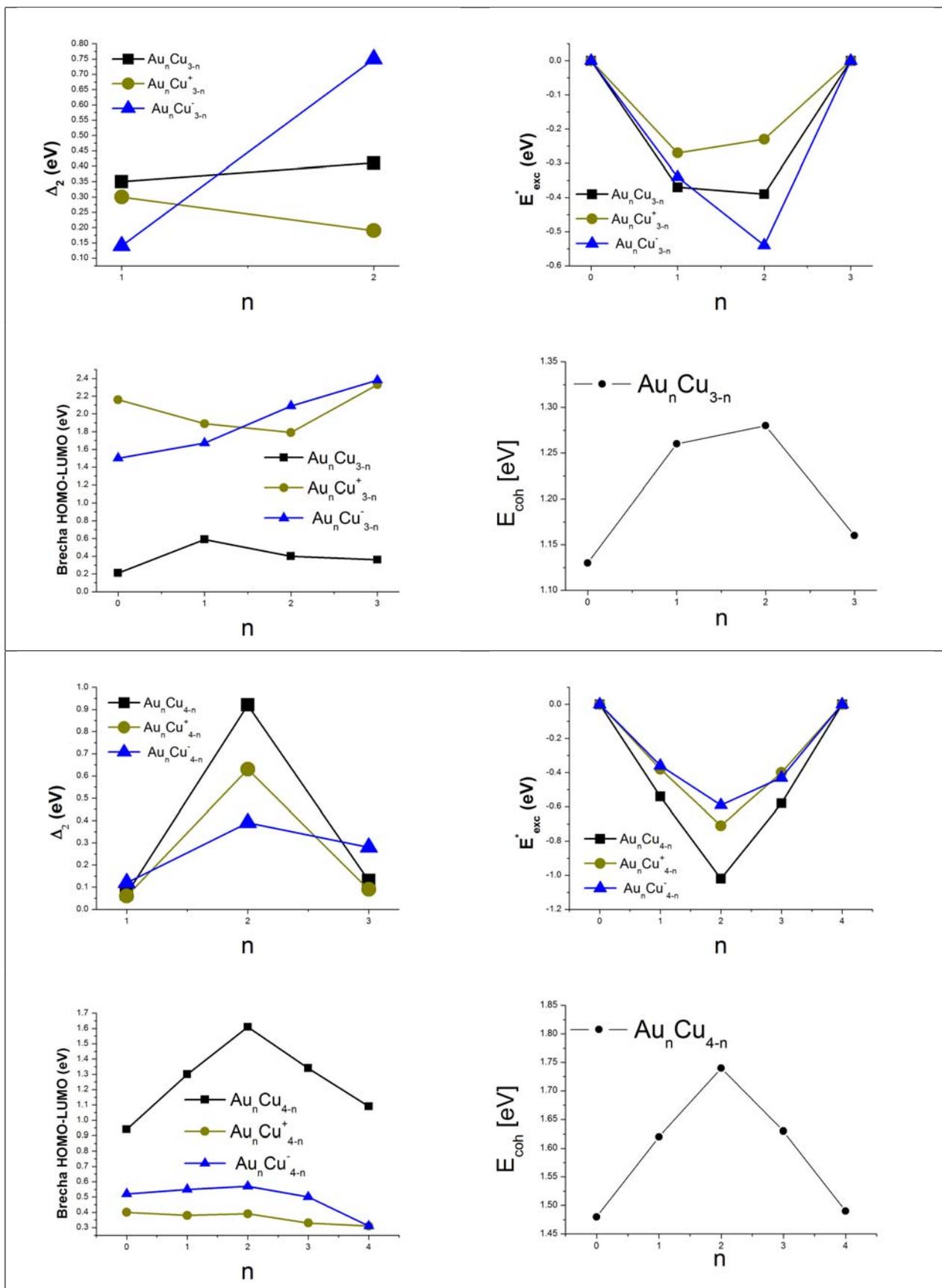


Figura 3.14: Brecha HOMO-LUMO, Energía de exceso y Segunda diferencia de energía para cúmulos del tipo  $Au_nCu_{N-n}$ , con  $N=3,4$  y  $n=0, \dots, N$ .

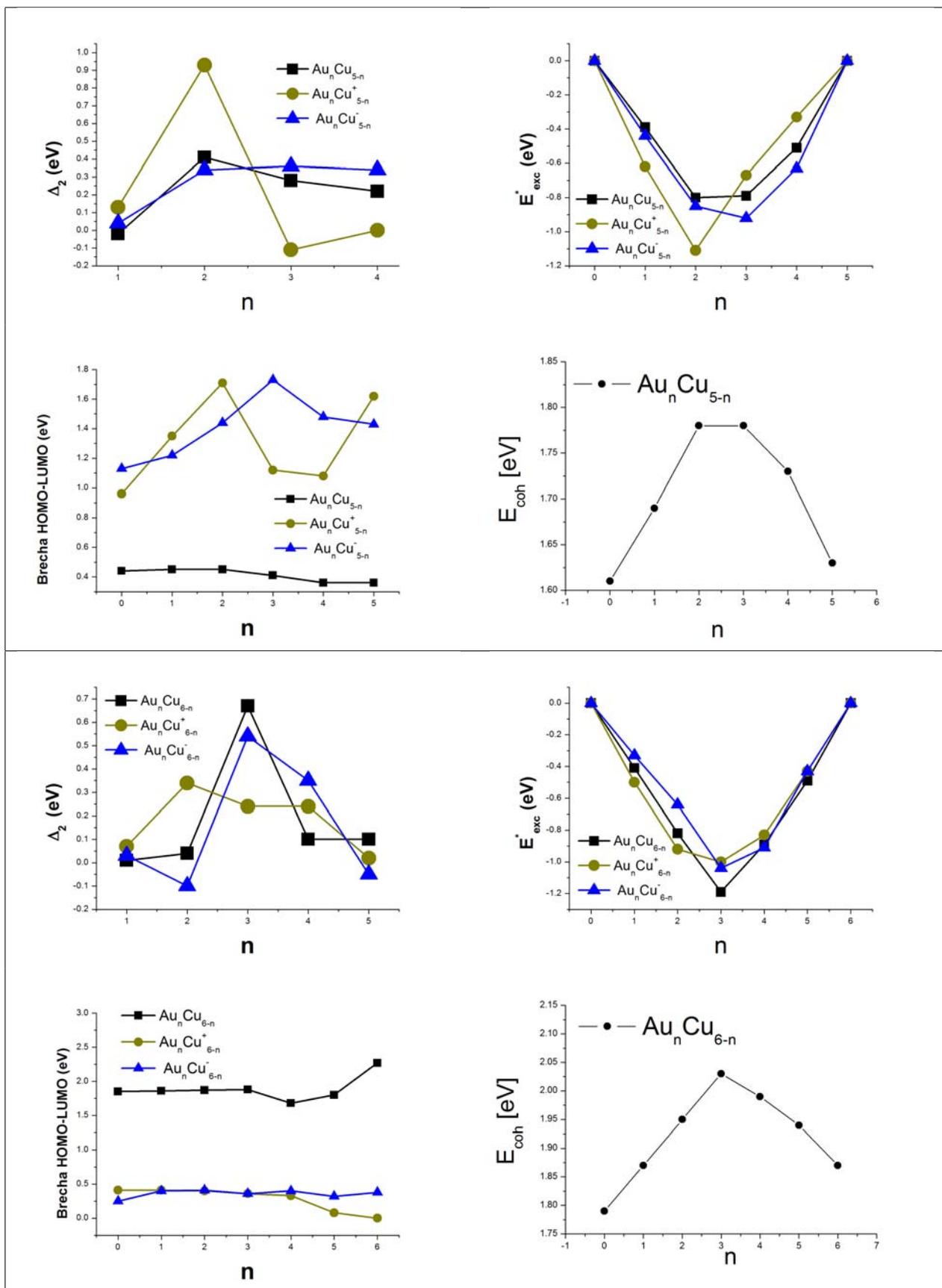


Figura 3.15: Brecha HOMO-LUMO, Energía de exceso y Segunda diferencia de energía para cúmulos del tipo  $Au_nCu_{N-n}$ , con  $N=5,6$  y  $n=0, \dots, N$ .

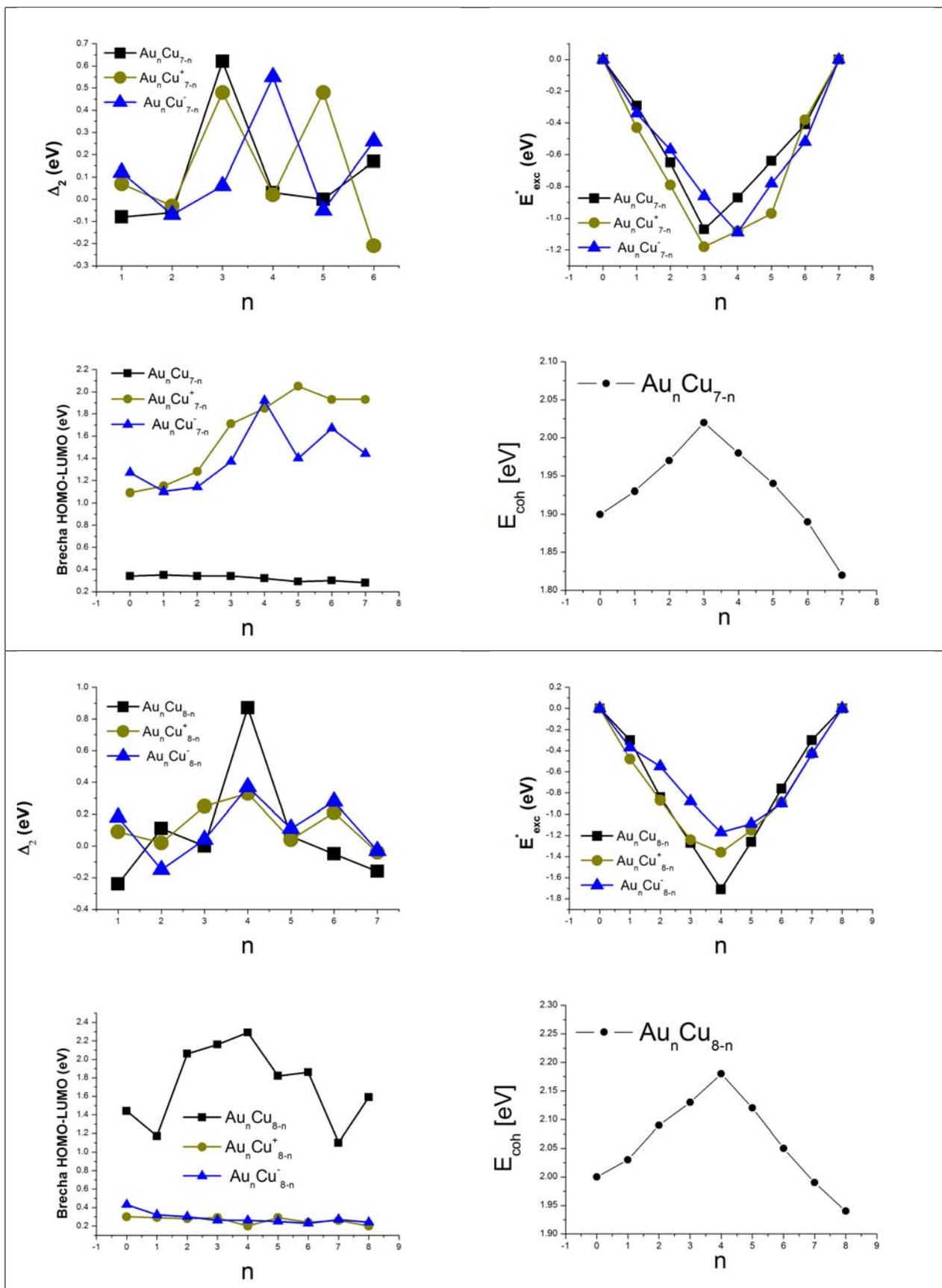


Figura 3.16: Brecha HOMO-LUMO, Energía de exceso y Segunda diferencia de energía para cúmulos del tipo  $Au_nCu_{N-n}$ , con  $N=7,8$  y  $n=0, \dots, N$ .

Durante la última década, los cúmulos compuestos de metales nobles como el cobre (Cu), el oro (Au) y la plata (Ag) han sido un campo activo de estudio tanto experimental como teórico. Con respecto a las nanopartículas de oro existe un interés extra en cuanto a sus propiedades físicas y químicas debido a sus potenciales aplicaciones en la fabricación de nuevos materiales para nanotecnología, en ciencia de materiales, catálisis, biología y en medicina. Con la finalidad de mejorar la estabilidad de los cúmulos de oro y la actividad química de estos sistemas, muchos trabajos han estudiado la forma en que se ven afectados estos cúmulos al sustituir un átomo de oro por uno o dos átomos de cobre [57, 70, 102, 103, 104, 29, 105, 100] coincidiendo todos ellos en que el cobre produce una mejora en la estabilidad de los cúmulos además de que los isómeros más estables poseen una estructura plana guardando un parentesco a los cúmulos puros de oro con respecto a su geometría en donde ninguna estructura plana es encontrada en el conjunto de cúmulos neutro y con carga negativa. En el trabajo de Hua-Qian Wang et al. [100] para las configuraciones con carga positiva se sufre un cambio notable entre los cúmulos monometálico y bimetálicos y es que las geometrías de la forma  $Au_{n-1}Cu^+$  con  $n = 2-9$  experimentan un cambio estructural de geometrías planas (2D) a tridimensionales (3D) cuando el cúmulo contiene 7 átomos.

Para el caso en que se sustituya un átomo de cobre por uno de oro en los cúmulos monometálicos de cobre, obteniéndose cúmulos de la forma  $AuCu_n$  con  $n = 1-7$ , no existen muchos estudios reportados en la literatura, sin embargo Y. Kadioglu et al. [28] reportan las estructuras más estables para los cúmulos  $AuCu_n$ ,  $Au_2Cu_n$ ,  $Au_3Cu_n$  y  $Au_nCu_{8-n}$  obteniendo que las aleaciones aumentan las energías de enlace en comparación con los cúmulos monometálicos, además de observar que las propiedades estructurales no se ven modificadas significativamente al sustituirle al cúmulo monometálico de cobre un átomo por uno de oro.

En este trabajo se estudian la forma en que son modificadas las propiedades estructurales como electrónicas de los cúmulos monometálicos de la forma  $Au_n^\nu$  y  $Cu_n^\nu$  con  $n = 2-8$  y carga  $\nu = -1,0,+1$  obteniéndose los cúmulos bimetálicos  $AuCu_n^\nu$  con  $n = 1-7$  y  $Au_nCu^\nu$  con  $n = 1-7$ .

Para los cúmulos de la forma  $Au_nCu^\nu$  con  $n = 1-7$  y  $\nu = -1,0,1$  se puede observar que las estructuras de oro puro al ser dopadas por un átomo de cobre cumplen la propiedad de que las geometrías permanecen sin cambio alguno. En el caso de las estructuras con carga negativa al igual que las configuraciones neutras las geometrías de los cúmulos de oro permanecen sin cambios excepto para el tamaño  $n = 4$  donde la estructura de oro  $Au_4^-$  más estable consiste de una cadena lineal de cuatro átomos, sin embargo, la segunda estructura más estable encontrada en este trabajo es una estructura en forma de Y invertida que difiere la más estable en  $\Delta E = 0.10$  eV. Por lo que sustituir un átomo de oro por uno de cobre en  $Au_4^-$  la estructura  $Au_3Cu^-$  adopta la segunda configuración más estable para el cúmulo monometálico de oro. Para los cúmulos con carga positiva los cúmulos bimetálicos de la forma  $Au_nCu^+$  con  $n = 2-6$  mantienen la misma estructura que sus pares monometálicos. A diferencia de lo reportado por Hua-Qian Wang et al. [100] es este trabajo se encuentra que las estructuras bimetálicas catiónicas experimentan un cambio estructural de geometrías planas (2D) a tridimensionales (3D) cuando el cúmulo contiene 8 átomos, es decir, la estructura  $Au_7Cu^+$  es tridimensional. En el trabajo de Detlef Schooss et al. [20] por medio de espectrometría de movilidad iónica se predice que la estructura tridimensional aparece para los cúmulos de oro puro cationes de tamaño  $n = 8$ , sin embargo su cálculo realizado con DFT da como resultado a una estructura plana que difiere en energía de la tridimensional en  $\Delta E = 0.06$  eV por los

que son prácticamente degeneradas. En nuestro trabajo para  $Au_8^+$  se obtiene una estructura plana y sustituir un átomo de oro por uno de cobre la geometría  $Au_7Cu^+$  cambia a una tridimensional.

Para las estructuras de la forma  $AuCu_n^\nu$  con  $n = 1-7$  y  $\nu = -1,0,1$  se observan características interesantes con respecto a la forma en que se modifica las propiedades estructurales. Las únicas estructuras de cobre  $Cu_n^\nu$  que no sufren modificación alguna en su geometría al sustituir un átomo de cobre por uno de oro corresponden a las que poseen carga positiva ( $\nu = 1$ ). Para los cúmulos neutros  $AuCu_n$  con  $n = 1-6$  las geometrías no sufren un cambio en su estructura, sin embargo, para el tamaño de ocho átomos la estructura  $AuCu_7$  difiere de la  $Cu_8$ , es decir, al dopar el cúmulo de cobre con un átomo de oro la estructura baja su simetría (pasa de una simetría  $D_{2d}$  a una  $C_s$ ). Para los cúmulos con carga negativa los únicos tamaños que sufren modificación en su estructura pertenecen a las configuraciones que poseen cinco y ocho átomos. Se tiene en este trabajo que la estructura  $AuCu_5^-$  posee precisamente la misma geometría a la segunda estructura con energía más baja para el cúmulo  $Cu_6^-$ . Las dos configuraciones de energía más baja difieren en energía en solo  $\Delta E = 7.5 \times 10^{-3}$  eV. Los tamaños para los cuales se produce un cambio estructural de geometrías planas (2D) a tridimensionales (3D) no se ven modificados durante el proceso de aleación.

En la figura 3.19 se muestran las estabilidades y energías de enlace de los cúmulos puros  $Au_n$  y  $Cu_n$  tanto neutros como cargados y de los cúmulos bimetalicos de la forma  $Au_nCu$  y  $AuCu_n$  ya sean neutros o cargados. Ya sea que se sustituya un átomo de oro por uno de cobre en  $Au_n$  o uno de cobre por uno de oro para  $Cu_n$  el efecto que se produce es aumentar la energía de cohesión como se puede ver en las gráficas 3.19 para la energía de cohesión en función del número de átomos de oro o cobre. Comparando las segundas diferencias de energía para los cúmulos compuestos de una sola especie con los bimetalicos se observa que para las estructuras  $AuCu_n^\nu$  las estructuras más estables son  $AuCu_3$ ,  $AuCu_3^+$  y  $AuCu_4^-$  mientras que para los cúmulos monometalicos  $Cu_n^\nu$  las estructuras  $Cu_4$ ,  $Cu_3^+$  y  $Cu_3^-$  son las más estables por que la única estructura que no sufre modificación es su estabilidad pose un número de átomos igual a cuatro. Para la brecha HOMO-LUMO (ver figura 3.20), se describe un comportamiento aleatorio en donde los valores de mínima brecha de energía en las estructuras neutras, corresponden a los cúmulos con un número impar de átomos mientras que las de máxima brecha de energía poseen un número par. Para el caso de los cúmulos cargados se produce un desfazamiento de un átomo para los picos máximo y mínimos.

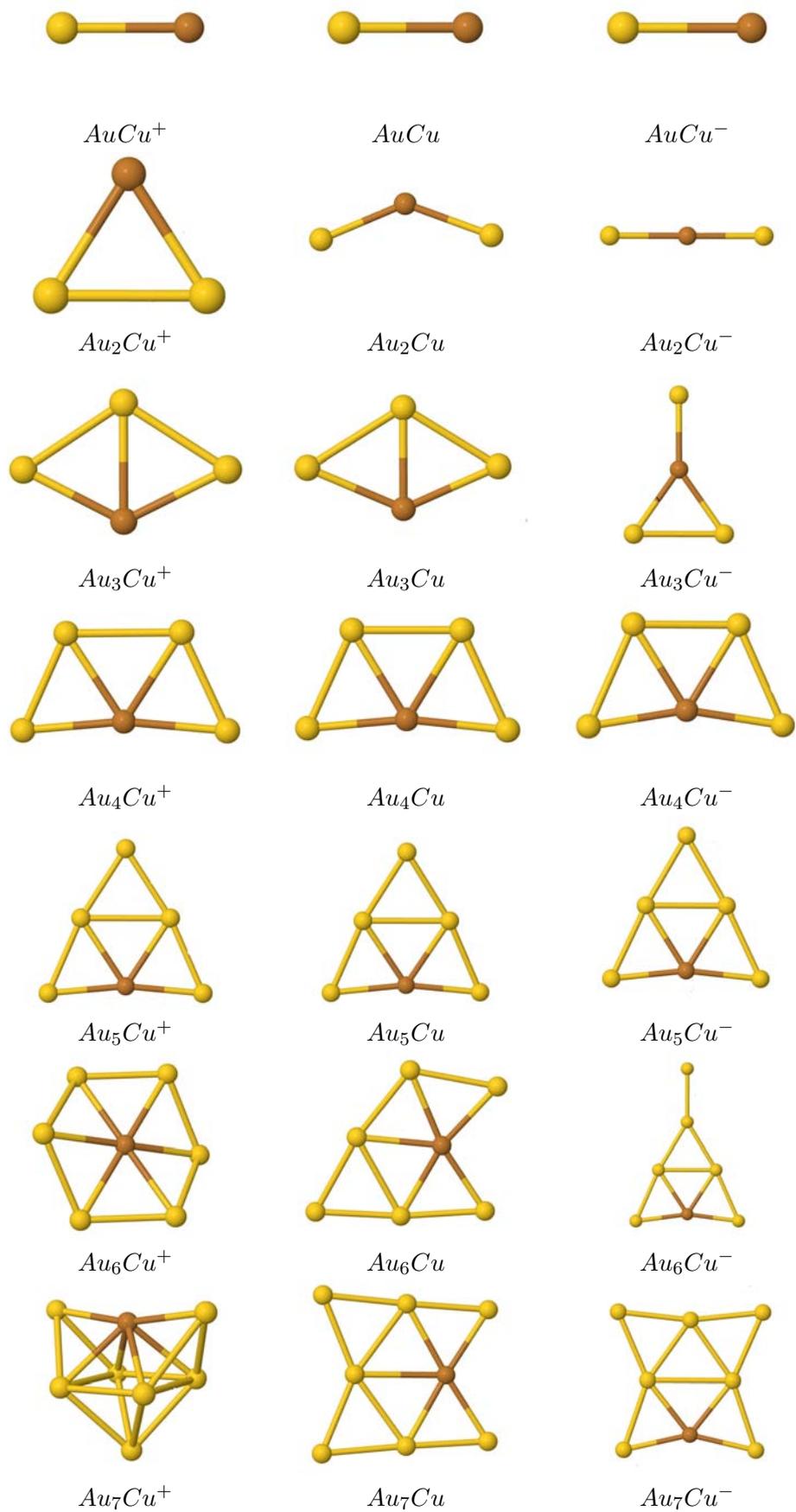


Figura 3.17: Cúmulos de la forma  $Au_nCu^\nu$  con  $n=1-7$  con  $\nu=-1,0,1$ .

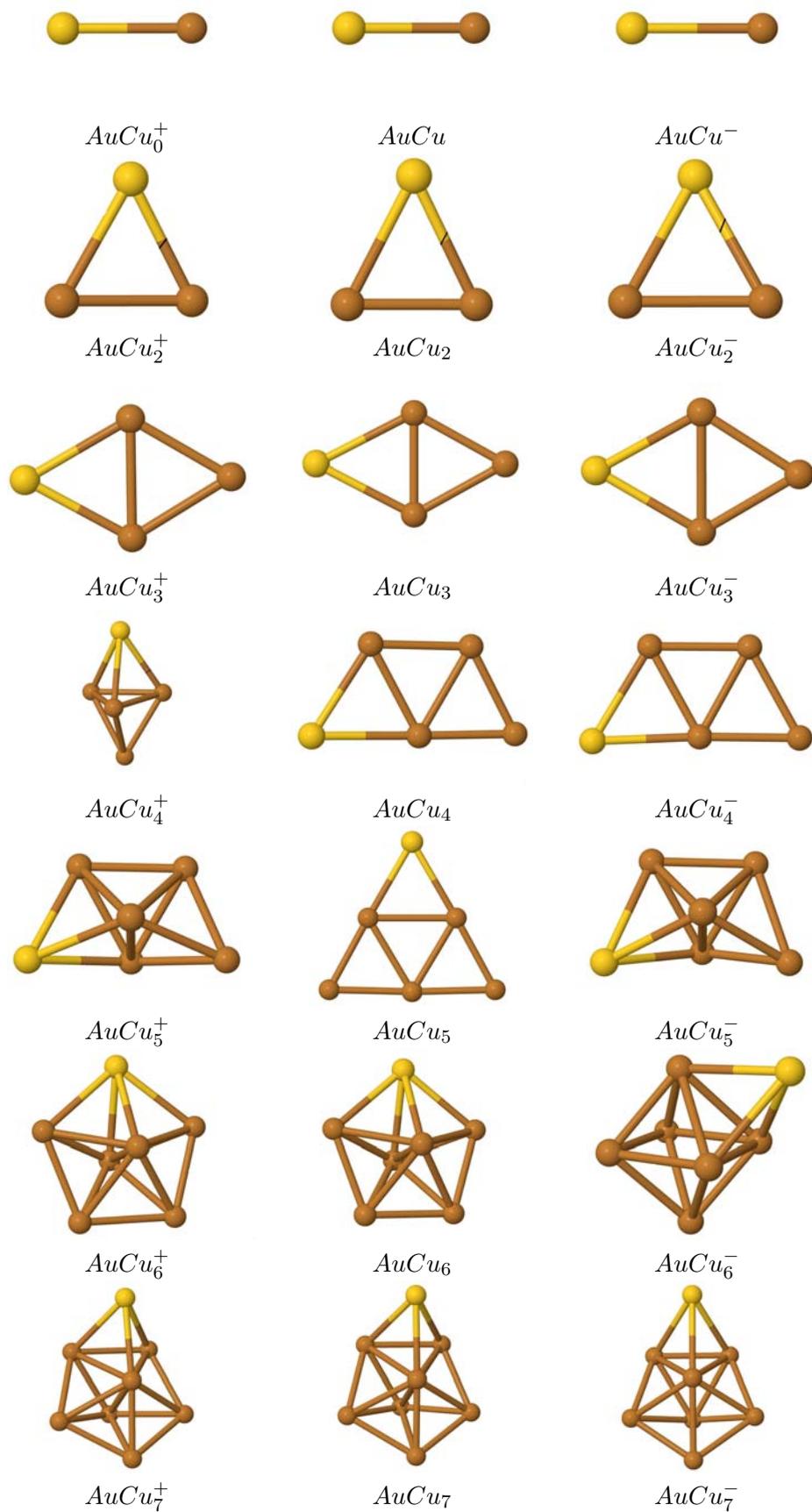


Figura 3.18: Cúmulos de la forma  $AuCu_n^\nu$  con  $n=1-7$  con  $\nu=-1,0,1$ .

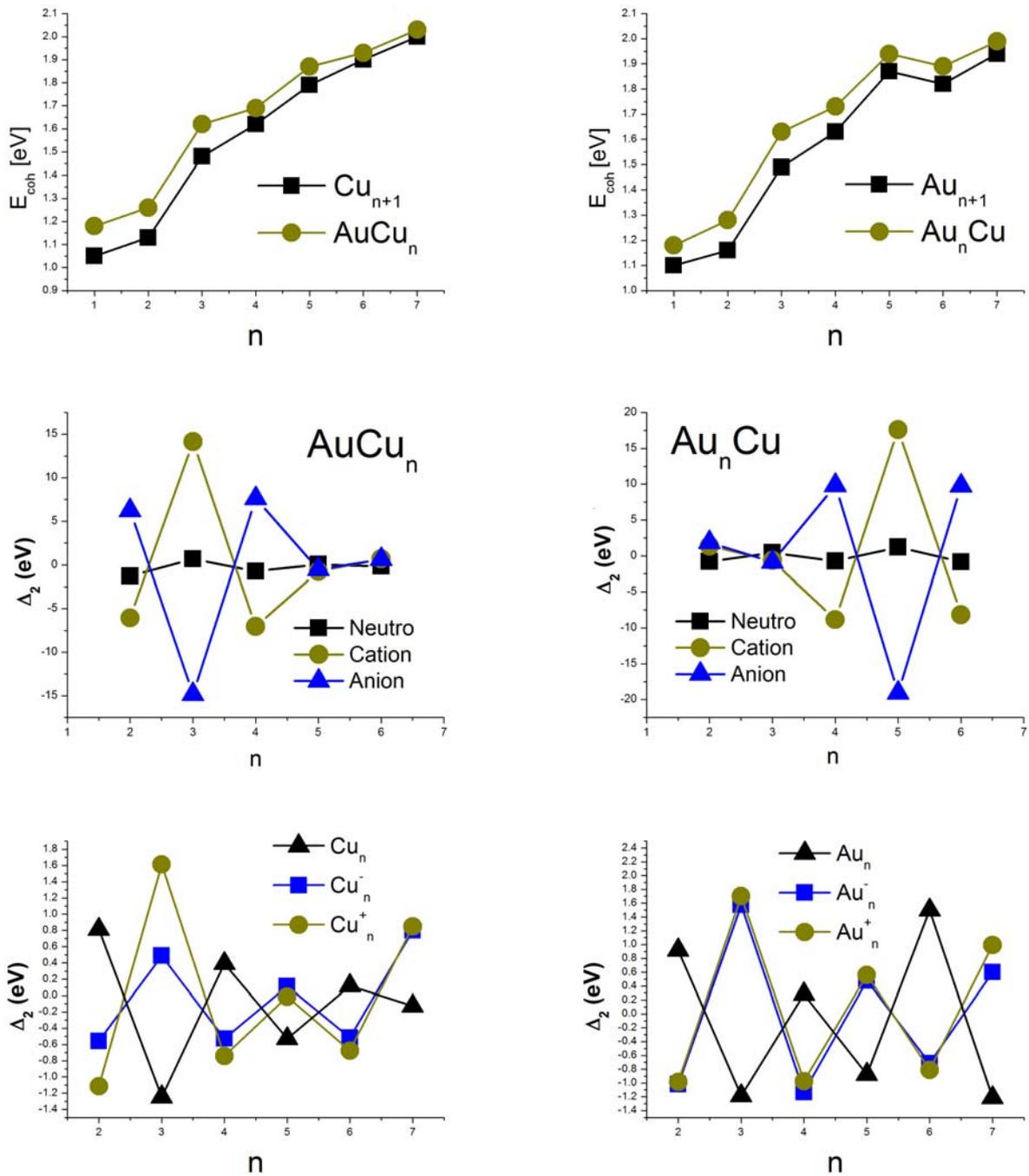


Figura 3.19: Estabilidades y energías de enlace de los cúmulos puros  $\text{Au}_n$  y  $\text{Cu}_n$  tanto neutro como cargado y de los cúmulo bimetalicos de la forma  $\text{Au}_n\text{Cu}$  y  $\text{AuCu}_n$  neutros y cargados.

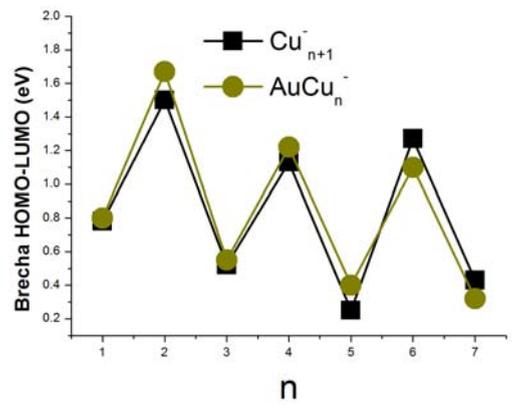
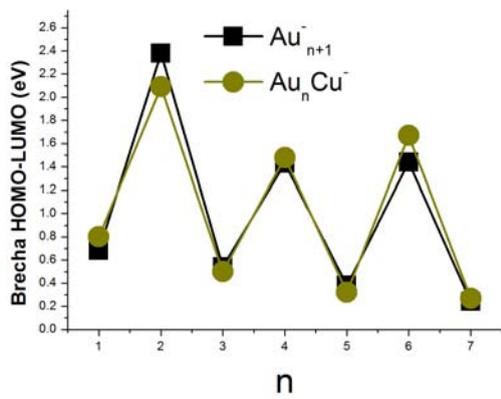
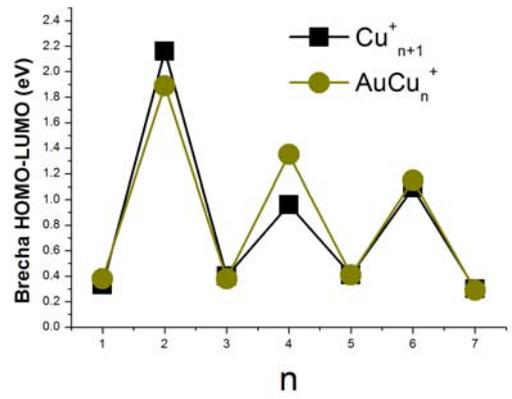
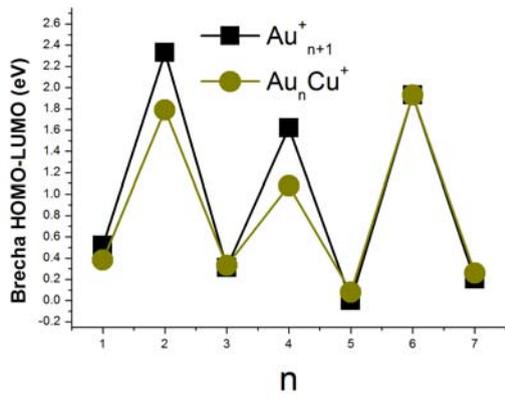
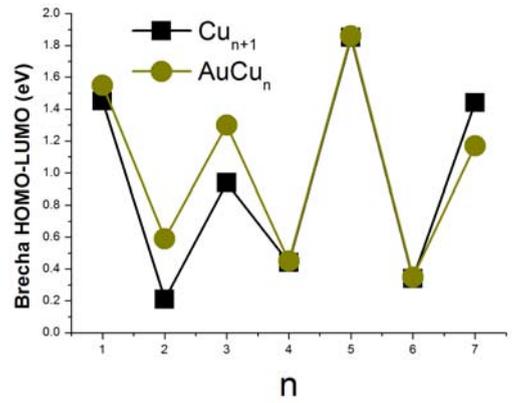
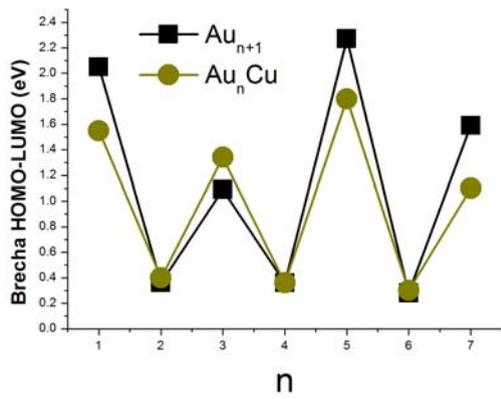


Figura 3.20: Brecha HOMO-LUMO para cúmulos de la forma  $Au_nCu$  y  $AuCu_n$  con  $n=1-7$  neutros y cargados.

Una de las propiedades importantes para en los cúmulos formados de una aleación de dos metales de transición es la transferencia de carga, en donde el elemento mejor dispuesto a soportar carga negativa ocupara los sitios mas externos con mayor probabilidad. Esta propiedad se puede cuantificar por medio de la electronegatividad. Para definir la electronegatividad se puede empezar por la definición dada por uno de los trabajos de Pauling, que siguiere tratar a la electronegatividad como la capacidad de un átomo o molécula de atraer electrones hacia si mismo.

La electronegatividad ha sido definida de muy diversas maneras después de Pauling, una de las definiciones mas aceptadas es la de asociarla con la fuerza electrostática o energía con el cual los átomos mantienen atraídos a los electrones de valencia. En este modelo electrostático la electronegatividad se origina de la atracción o (influencia) del núcleo con los electrones de valencia (o nube electrónica del átomo). Una de las características mas importantes de esta cantidad, es el comportamiento periódico que presentan los elementos atómicos con respecto a su electronegatividad, es decir, al graficar la electronegatividad como función del numero atómico. [106].

Gosh y Chakraborty (basándose en el trabajo de Gordy que propuso una relación directa entre la electronegatividad y la carga nuclear efectiva), establecieron una escala electrostática para la electronegatividad. Ellos propusieron que la electronegatividad de cualquier átomo es igual al potencial electrostático sentido por uno de los electrones de valencia, a una cierta distancia radial, debido a la acción conjunta del núcleo y el resto de los electrones en el átomo.

En la tabla 3.17 se muestran las distancias interatómicas en bulto, las energías de superficie y las electronegatividades de Pauling para los elementos de oro y cobre en bulto. Para estos elementos existe una diferencia en su distancia interatómica de aproximadamente 13%, esto contribuye a la segregación sobre la superficie de los átomos de oro hacia la superficie. La diferencia de  $17 \text{ meV \AA}^{-2}$  entre el cobre y el oro en las energías de superficie soporta la idea de que los átomos de oro prefieren ocupar los sitios en la superficie.

Elemento	Distancia interatómicas ( $\text{\AA}$ )	Energía superficial promedio ( $\text{meV \AA}^{-2}$ )	Electronegatividad de Pauli
Cu	2.56	114	1.9
Au	2.88	97	2.5

Tabla 3.17: Propiedades físicas para los sistemas monometálicos en bulto de oro y cobre

Las electronegatividades para el oro y para el cobre son de 2.5 y 1.9, esto nos dice la dirección en que se va a dar la transferencia de carga, es decir, la carga sera transferida del cobre al oro. Obviamente estas transferencias de carga variaran dependiendo si estamos tratando con nanocúmulos neutros o cargadas.

En la figura 3.21 se muestra la transferencia de carga al oro para el conjunto de cúmulos neutros  $Au_nCu_{N-n}$  con  $N = 3-8$  y  $n = 1,2,\dots,N-1$ . Para los cúmulos aniónicos la carga de un electrón es incluida en la configuración electrónica del cúmulo, esta carga sera distribuirá en los átomos de oro y cobre. Para los cúmulos aniónicos el patrón seguido en la transferencia de carga hacia los átomos de oro es que al variar la composición del cumulo partiendo de un átomo de oro la transferencia aumenta conforme la composición de átomos de oro aumenta como era de esperarse debido a la

diferencia significativa de las electronegatividades en el oro y cobre. En los cúmulos neutros, al igual que en el calculo de la energía de cohesión, la transferencia de carga a los átomos de oro alcanza valor máximo en los cúmulos  $Au_1Cu_2$ ,  $Au_2Cu_2$ ,  $Au_2Cu_3$ ,  $Au_3Cu_3$ ,  $Au_4Cu_3$  y  $Au_4Cu_4$  (el valor de la carga transferida esta marcado en la tabla 3.18). De lo anterior se obtiene que las estructuras  $Au_2Cu_2$ ,  $Au_2Cu_3$ ,  $Au_3Cu_3$  y  $Au_4Cu_4$  además maximizar la energía de cohesión y de ser las configuraciones mas estables con respecto a la segunda diferencia de energía y la energía de exceso también maximizan la transferencia de carga hacia los átomos de oro. Por ultimo, dado que en los cationes al cúmulo se le sustrae la carga de un electrón los valores obtenidos son negativos, así que el comportamiento a seguir es que conforme aumentamos la composición de átomos de oro la carga sustraída a los átomos de cobre es menor. En general al ser mas electronegativo el oro que el cobre, en el proceso de sustraerle carga al cúmulo, la tendencia nos dice que el elemento menos electronegativo sufrirá la mayor sustracción de carga.

Cumulo	Au-neutro	Au-anion	Au-cation
$Au_1Cu_2$	<b>0.171</b>	0.344	-0.202
$Au_2Cu_1$	0.127	0.928	-0.552
$Au_1Cu_3$	0.190	0.363	-0.125
$Au_2Cu_2$	<b>0.292</b>	0.654	-0.304
$Au_3Cu_1$	0.168	1.022	-0.657
$Au_1Cu_4$	0.121	0.350	0.000
$Au_2Cu_3$	<b>0.204</b>	0.716	-0.096
$Au_3Cu_2$	0.199	0.980	-0.374
$Au_4Cu_1$	0.104	1.024	-0.792
$Au_1Cu_5$	0.108	0.284	-0.053
$Au_2Cu_4$	0.192	0.567	-0.149
$Au_3Cu_3$	<b>0.248</b>	0.993	-0.285
$Au_4Cu_2$	0.166	1.006	-0.508
$Au_5Cu_1$	0.070	1.090	-0.803
$Au_1Cu_6$	0.072	0.206	-0.032
$Au_2Cu_5$	0.176	0.425	-0.110
$Au_3Cu_4$	0.236	0.760	-0.252
$Au_4Cu_3$	<b>0.305</b>	1.108	-0.392
$Au_5Cu_2$	0.149	1.074	-0.588
$Au_6Cu_1$	0.050	1.016	-0.942
$Au_1Cu_7$	0.114	0.305	-0.067
$Au_2Cu_6$	0.170	0.502	-0.132
$Au_3Cu_5$	0.234	0.682	-0.240
$Au_4Cu_4$	<b>0.272</b>	1.020	-0.406
$Au_5Cu_3$	0.204	0.970	-0.587
$Au_6Cu_2$	0.116	0.906	-0.713
$Au_7Cu_1$	0.044	1.093	-0.891

Tabla 3.18: Poblaciones de carga de Mulliken para los átomos de oro en los cúmulos  $Au_nCu_{N-n}$  con  $N=3-8$  y  $n=1,2,\dots,N-1$ .

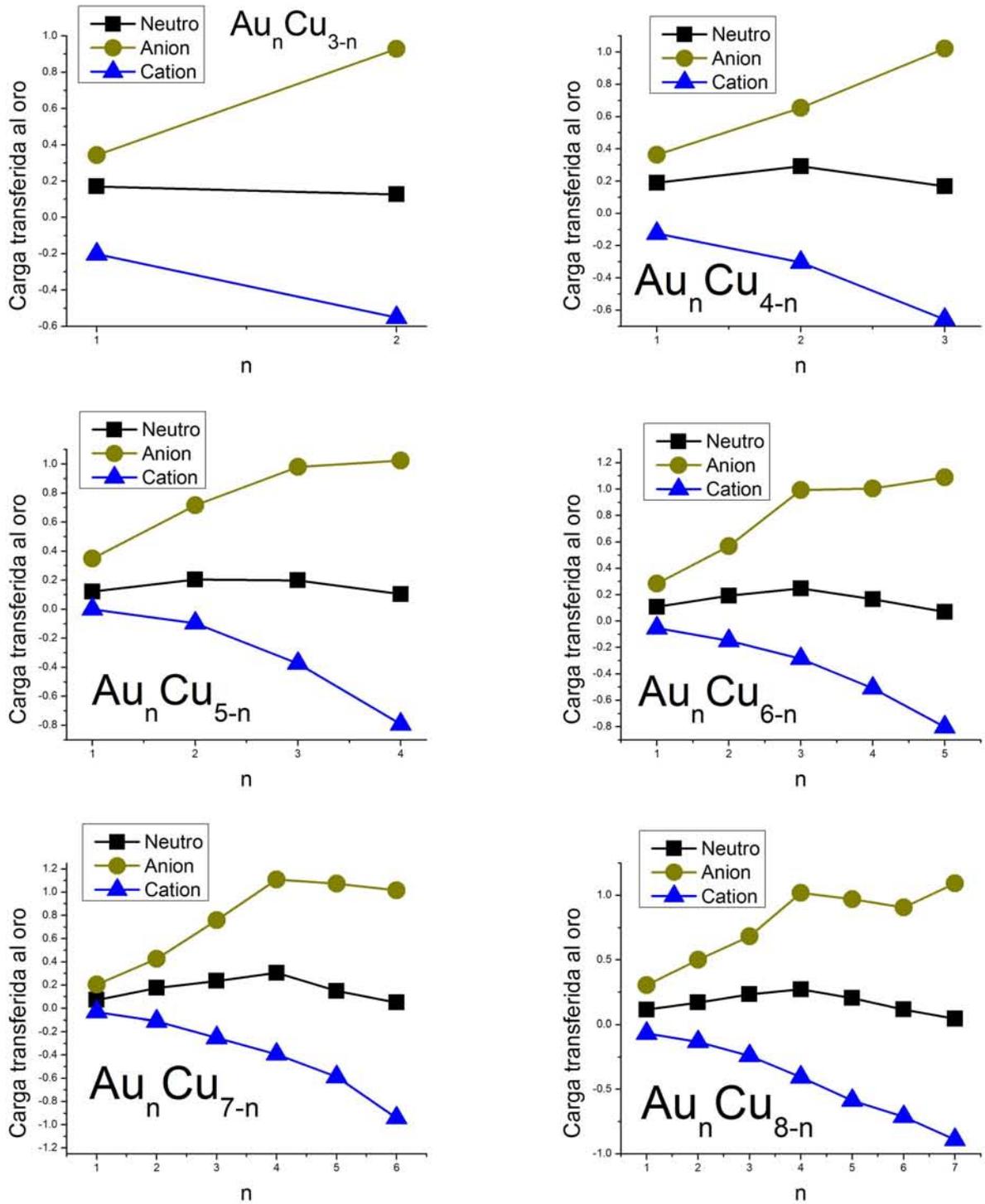


Figura 3.21: Carga transferida al oro para tamaños  $N=3,4,5,6,7,8$ ,

En general, la densidad de estados electrónicos (Density of states (DOS)) es fundamental en la determinación de las propiedades electrónicas y ópticas de los materiales. La densidad de estados  $D(E)$  multiplicada por un incremento de la energía da el número de estados que puede tomar un cierto electrón en dicho intervalo de energía. Estos estados pueden estar libres u ocupados. En los cúmulos metálicos a diferencia del metal en bulto aparecen nuevos estado llamados localizados. En el bulto los electrones de las bandas no están asociados con algún átomo en particular, sino que pueden encontrarse con igual probabilidad en cualquier átomo (estados extendidos). En cambio, un estado localizado implica que el electrón queda atrapado en cierta región [107].

Cuando una partícula metálica con las propiedades del material en bulto es reducida a un tamaño de unas cuantas docenas o a cientos de átomos, la densidad de estados en la banda de valencia y en la banda de conducción, respectivamente, decrece hasta tal punto que las propiedades electrónicas cambian dramáticamente. En un metal, los electrones están altamente deslocalizados (no confinados). Esto es debido a que la separación entre las bandas de valencia y conducción es prácticamente cero. Conforme decrece el tamaño del metal y se confina su movimiento electrónico la separación entre la banda de valencia y conducción se vuelve comparable o mas grande a  $kT$ , y el metal se vuelve un semiconductor. Conforme mas se confina a la partícula la energía de separación aumenta (brecha HOMO-LUMO) [108].

Los metales de transición son particularmente interesantes para el estudio de la formación de la estructura de bandas del metal en bulto con el aumento de tamaño de los cúmulos. Los átomos en los metales de transición incluyen a los electrones localizados en el orbital  $d$  y los deslocalizados en el orbital  $s$ . Donde se puede esperar que los estados energéticos dependan del tamaño del cúmulo. El cobre, por ejemplo, posee la estructura atómica  $3d^{10}4s$ . Tal como en los átomos alcalinos, el cobre tiene un electrón fuera de la capa cerrada electrónica  $d$ . Los estados  $3d$ , sin embargo, se localizan por debajo de los  $4s$  por lo que es de esperarse que influyan apreciablemente en las propiedades del cúmulo. En el cobre en bulto, los estados  $3d$  contribuyen significativamente a la densidad de estados en el nivel de Fermi, que produce una gran conductividad eléctrica en el cobre. En el cobre los estados  $4s$  son deslocalizados por lo tanto muestran una fuerte discontinuidad al variar el tamaño del cúmulo, mientras que los estado en la banda  $3d$  evolucionan monótonamente con el tamaño [101].

Por medio del calculo de las densidades de estados total (TDOS) y parcial de los orbitales  $d$  y  $s$  (PDOS) se puede estudiar el grado de solapamiento entre los orbitales. En el caso del cobre, a diferencia del bulto, los cúmulos de cobre exhiben una separación bien definida entre la banda  $s$  y  $d$ . Los estados de valencia ocupados poseen un carácter  $s$ , mientras que los niveles ocupados mas grandes poseen un carácter  $d$ . Los estados es en el HOMO y los estados desocupados tiene sobre tienen carácter  $s-d$  y con una contribución menor para  $d$ . Esto muestra que los estados electrónicos en  $d$  forman una banda estrecha en los cúmulos con los estados extendidos  $s-p$  estando localizados en regiones de energía separadas por por debajo y por encima de la banda  $d$ . La hibridación entre estos dos caracteres se encuentra que es pequeña estos cúmulos.

En este trabajo se calcula la densidad de estados electrónicos total y parcial para los orbitales  $s$  y  $d$  por cada átomo además de las contribuciones totales de los orbitales  $s$  y  $d$  a la densidad de estado total, para los cúmulos de  $Au-Cu$  de tamaño fijo (variando la composición de oro partiendo del cúmulo de cobre puro) en donde ocurre una transición geométrica de una estructura

tridimensionales a una plana. En la tabla 3.19 se muestran las razón entre las contribuciones de los orbitales  $d$  y  $s$  para cada una de las transiciones geométricas para cúmulos neutros y cargados. Para el conjunto de cúmulos estudiados en este trabajo se obtiene en total ocho transiciones.

Para los cúmulos neutros se obtiene dos transiciones, la primera transición  $Au_4Cu_3 \rightarrow Au_5Cu_2$  esta caracterizada por un aumento en la contribución  $s$ , pasando a un estado de menor hibridación entre los orbitales  $s-d$ . En la segunda transición  $Au_6Cu_2 \rightarrow Au_7Cu_1$  tenemos una situación contraria a la de la primera transición, disminuyendo la contribución  $s$  a la densidad de estados total y por ende aumentando la de  $d$ . Para los cationes se tienen tres transiciones, las primeras dos  $Au_3Cu_2^+ \rightarrow Au_4Cu_1^+$  y  $Au_4Cu_2^+ \rightarrow Au_5Cu_1^+$  están caracterizadas por un aumento en de la contribución  $d$  en el HOMO, siendo muy significativa para el tamaño  $N = 5$ . Para la transición  $Au_7Cu_1^+ \rightarrow Au_8^+$  las contribución de  $s$  aumenta. Esta es la única transición que se obtiene de un cúmulo bimetalico a uno monometálico. En los cúmulos aniónicos la transición  $Au_2Cu_4^- \rightarrow Au_3Cu_3^-$  a razón  $d/s$  no se ve significativamente alterada durante la transición.

En los cúmulos de tamaño  $N = 5$  no se puede encontrar una tendencia en las transiciones geométricas definida. Para el cúmulo de tamaño  $N = 6$  podemos decir que la razón  $d/s$  aumenta para el HOMO y LUMO en el catión mientras disminuye en el anión. En  $N = 7$  esta razón disminuye en el HOMO para el neutro y anión. Por ultimo para  $N = 8$  la razón  $d/s$  disminuye en el catión mientras aumenta para el neutro y anión. Es sabido que los cúmulos de oro prefieren adoptar estructuras planas, un incremento en la hibridación  $s-d$  conduce a una mejor estabilización de estas estructuras. Al sustituir átomos de de oro por cobre se contribuye a un incremento de la contribución  $s$  mientras la hibridación  $s-d$  disminuye y por lo tanto se modifica la transición geométrica en el oro [69]. La figura 3.37 muestra las densidad de estado integrada hasta el nivel de Fermi (lo que nos da el numero de estados ocupados en el orbital  $s$  de las estructuras planas y tridimensionales. La tendencia para todas las transiciones geométricas es que el número de estado ocupados en el orbital  $s$  para las geometrías planas es mayor a los estados ocupados correspondiente a la geometría tridimensional.

En las estructuras planas los electrones de valencia tienden a estar menos confinadas en comparación con las estructuras tridimensionales donde las distancia promedio entre átomos en el cúmulo es menor. La energía total para cúmulos pequeños es en parte cinética y potencial. Debido al tipo de confinamiento que presentan tanto las estructuras planas como tridimensionales, la perdida en la energía cinética es compensada con una ganancia en la energía potencial en los cúmulos planos mientras que para los tridimensionales sucede lo contrario.

Por ultimo en este trabajo se graficaron las densidades de estados totales y parciales para cada una de las transiciones geométricas (ver figuras del 3.22 a 3.36). En la figura 3.22 se observa que para la estructura tridimensional  $Au_3Cu_2^+$ , los orbitales  $d$  del cobre y  $s$  del oro, contribuyen casi por igual a la densidad de estados total, por lo que la estabilidad de esta configuración esta determinada una hibridación  $s-d$ , sin embargo, en la transición a  $Au_4Cu_1^+$ , la hibridación se rompe, dando como resultado que la contribución del orbital  $d$  del átomo de cobre al TDOS sea la dominante. Para la transición entre cúmulos catiónicos de tamaño  $N = 6$ , los átomos de oro son los que mas contribuye al TDOS, tanto para la estructura plana como tridimensional. Para el tamaño tamaño  $N = 7$  neutro, la banda  $s$  y  $d$  del oro y cobre respectivamente son las dominantes mientras que para la estructura plana, los es para el orbital  $s$  del oro. En el caso  $N = 7$  aniónico tridimensional el orbital  $d$  del cobre es el dominante, mientras que para la estructura plana (ver figura 3.30), se presenta una hibridación marcada  $s-d$  entre los orbitales del  $s$  oro y  $d$  del cobre. Para los cúmulos neutros de tamaño  $N = 8$ , el orbital  $d$  del cobre es el que pose el mayor número de estados, tanto para la

estructuras y tridimensional, mientras que para la transición de cúmulos aniónicos, el orbital  $s$  del oro es dominante como se puede ver en la figura 3.35. Analizando las densidades de estados parciales se concluye que no existe una tendencia definida para las transiciones geométricas en la densidad de estados parcial.

Neutro			
Transición	cúmulo	d/s-HOMO	d/s-LUMO
2D	$Au_5Cu_2$	0.36	0.61
3D	$Au_4Cu_3$	0.66	0.91
2D	$Au_7Cu_1$	5.8	0.21
3D	$Au_6Cu_2$	3.3	0.18
Cation			
Transición	cúmulo	d/s-HOMO	d/s-LUMO
2D	$Au_4Cu_1^+$	14.62	0.21
3D	$Au_3Cu_2^+$	1.02	0.24
2D	$Au_5Cu_1^+$	1.53	1.86
3D	$Au_4Cu_2^+$	0.43	0.5
2D	$Au_8^+$	0.36	0.38
3D	$Au_7Cu_1^+$	0.52	0.57
Anion			
Transición	cúmulo	d/s-HOMO	d/s-LUMO
2D	$Au_3Cu_3^-$	0.26	0.3
3D	$Au_2Cu_4^-$	0.35	0.32
2D	$Au_5Cu_2^-$	1.36	0.17
3D	$Au_4Cu_3^-$	2.14	0.16
2D	$Au_4Cu_4^-$	0.44	0.54
3D	$Au_3Cu_5^-$	0.11	0.13

Tabla 3.19: Razón entre las contribuciones de los orbitales  $d$  y  $s$  a la densidad de estados total (TDOS) para cada una de las transiciones de geometrías planas a tridimensionales en los cúmulos neutros y cargados.

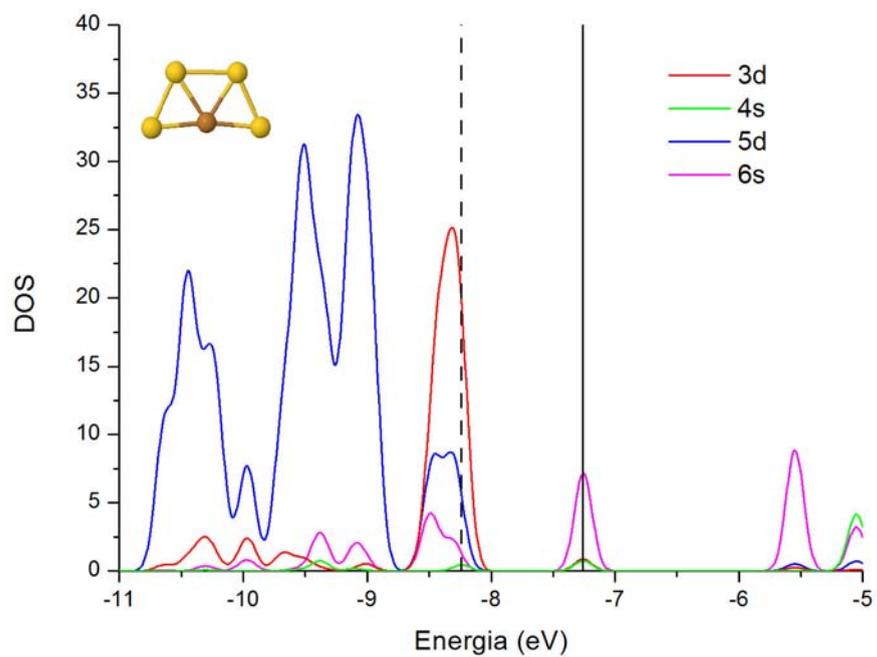
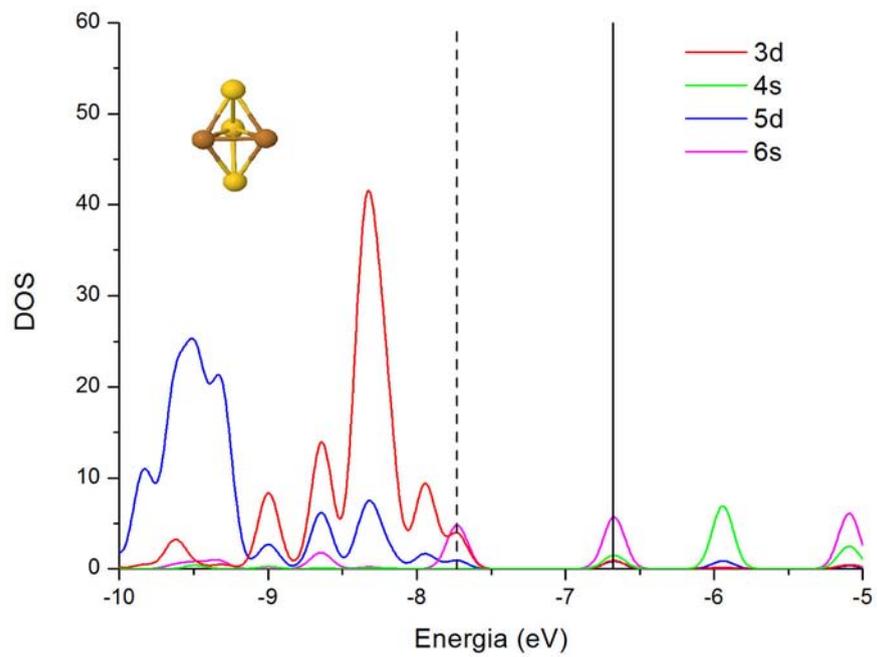


Figura 3.22: Densidad de estados por orbital atómico de los cúmulos implicados en la transición geométrica de estructuras planas a tridimensionales para el tamaño  $N=5$  y carga  $\nu=1$

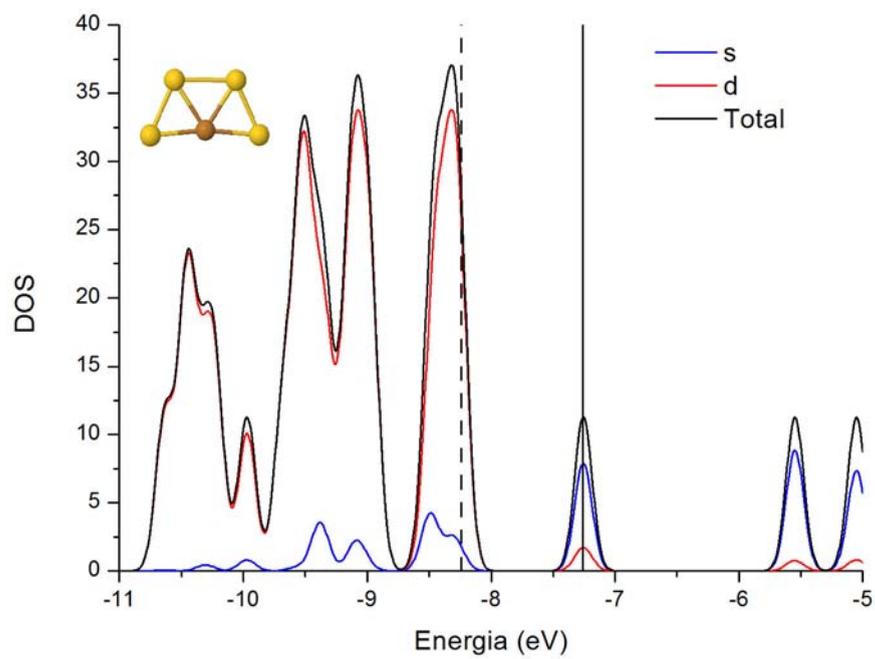
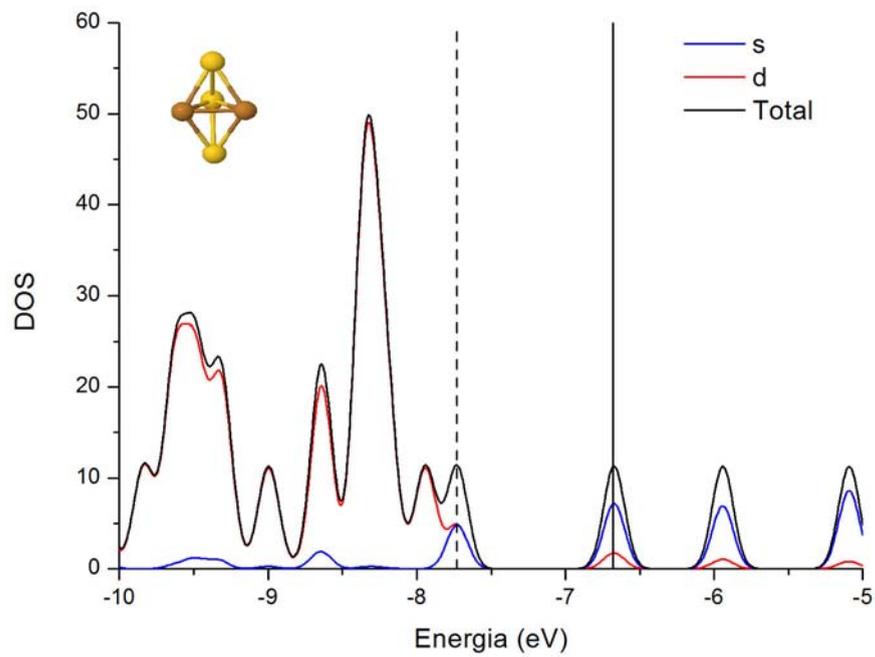


Figura 3.23: Densidad de estados parcial y total de los cúmulos implicados en la transición geométrica de estructuras planas a tridimensionales para el tamaño  $N=5$  y carga  $\nu=1$

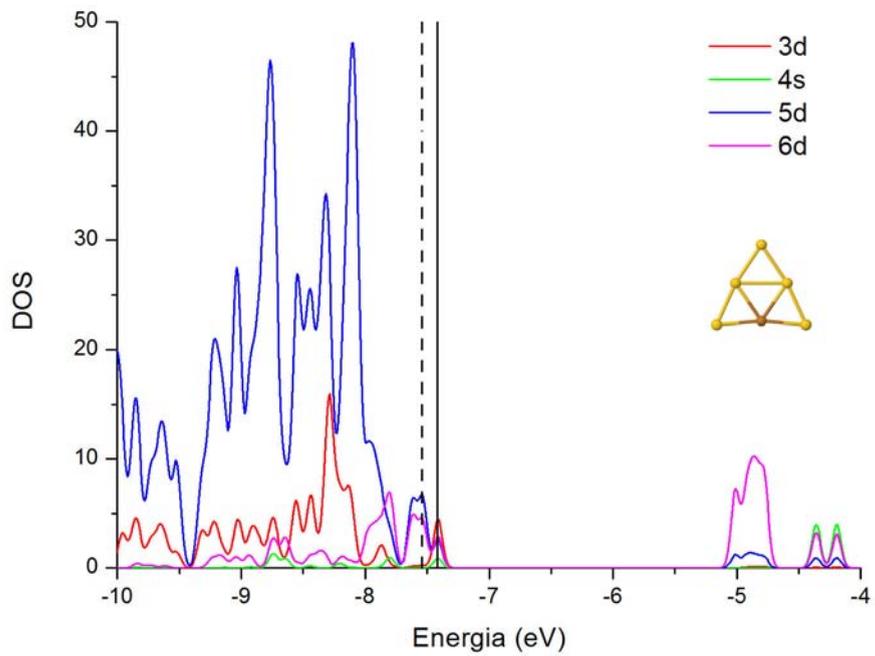
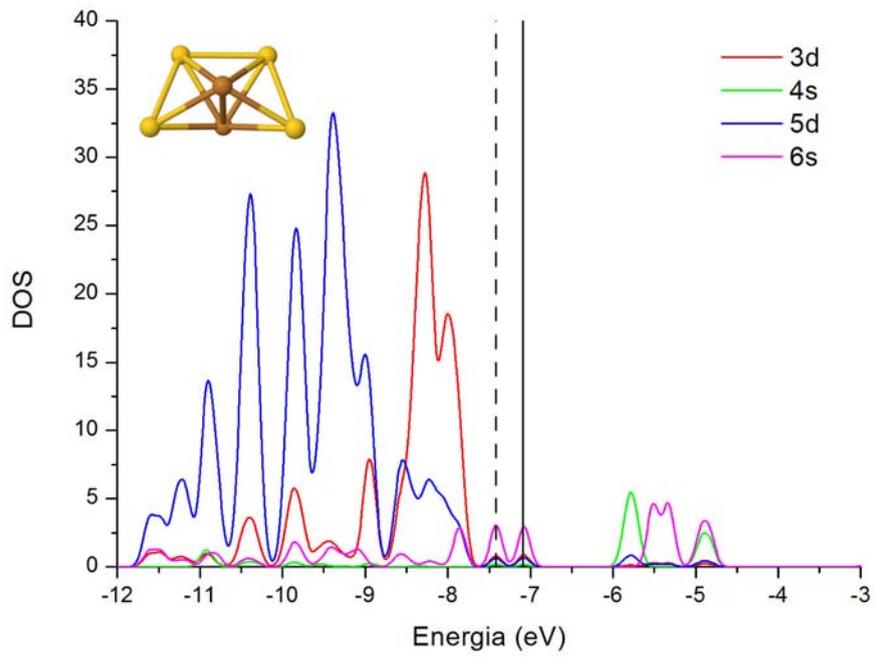


Figura 3.24: Densidad de estados por orbital atómico de los cúmulos implicados en la transición geométrica de estructuras planas a tridimensionales para el tamaño  $N=6$  y carga  $\nu=1$

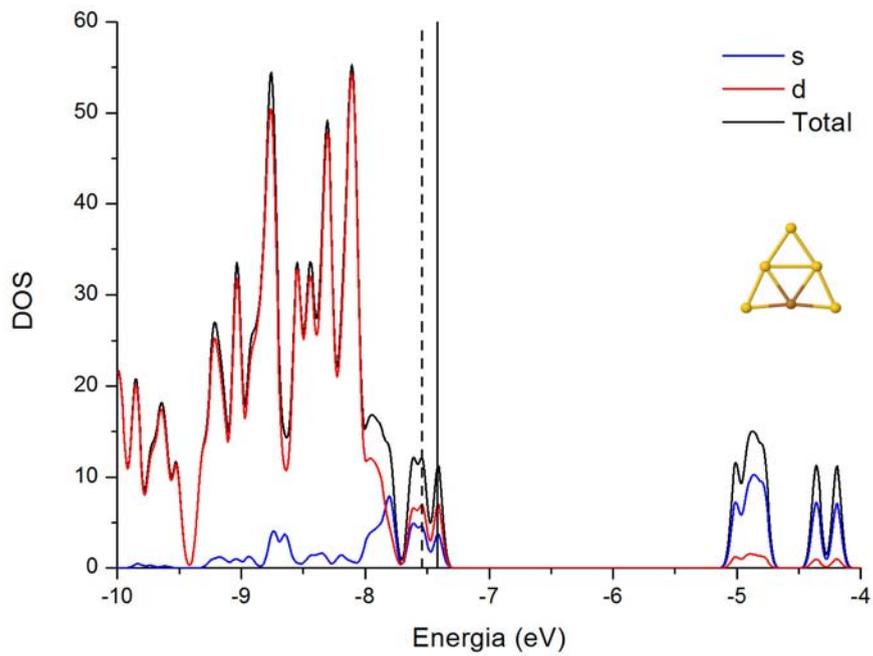
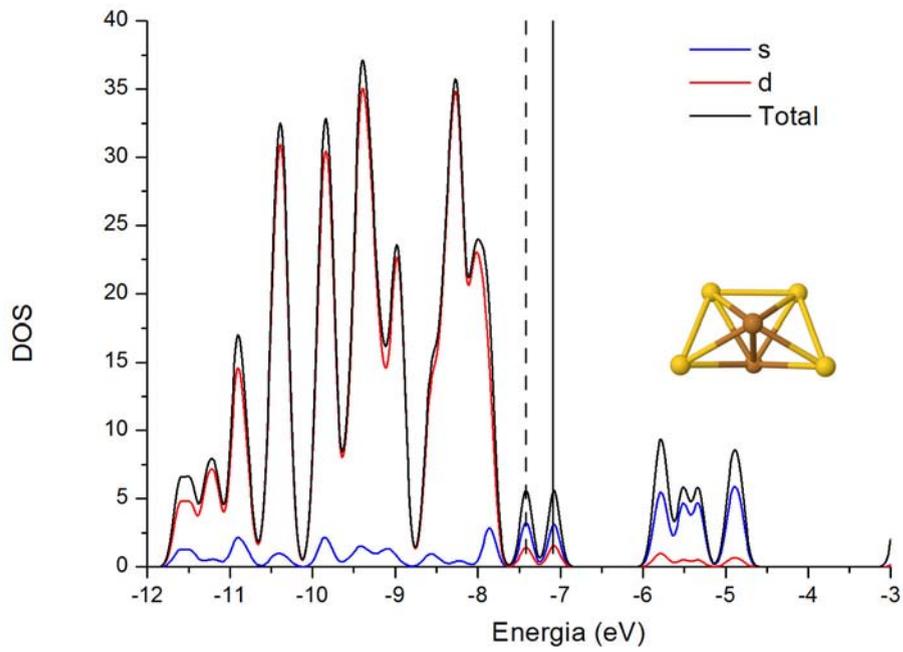


Figura 3.25: Densidad de estados parcial y total de los cúmulos implicados en la transición geométrica de estructuras planas a tridimensionales para el tamaño  $N=6$  y carga  $\nu=1$

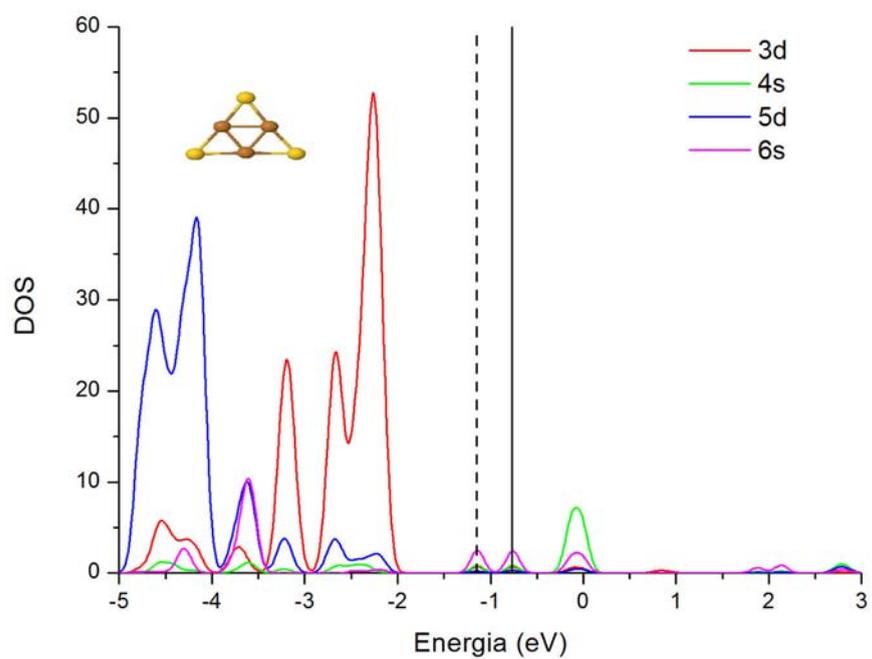
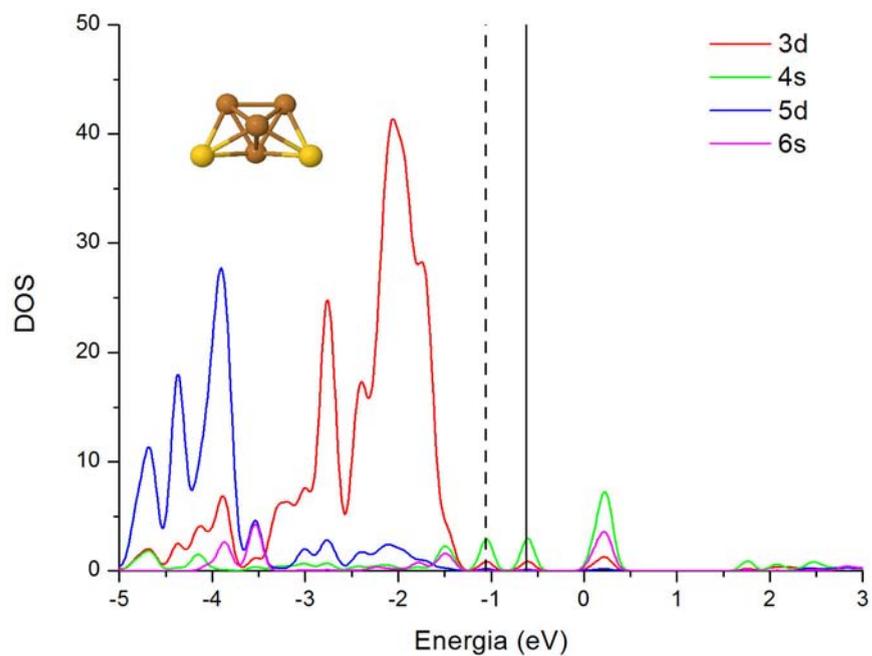


Figura 3.26: Densidad de estados por orbital atómico de los cúmulos implicados en la transición geométrica de estructuras planas a tridimensionales para el tamaño  $N=6$  y carga  $\nu=-1$

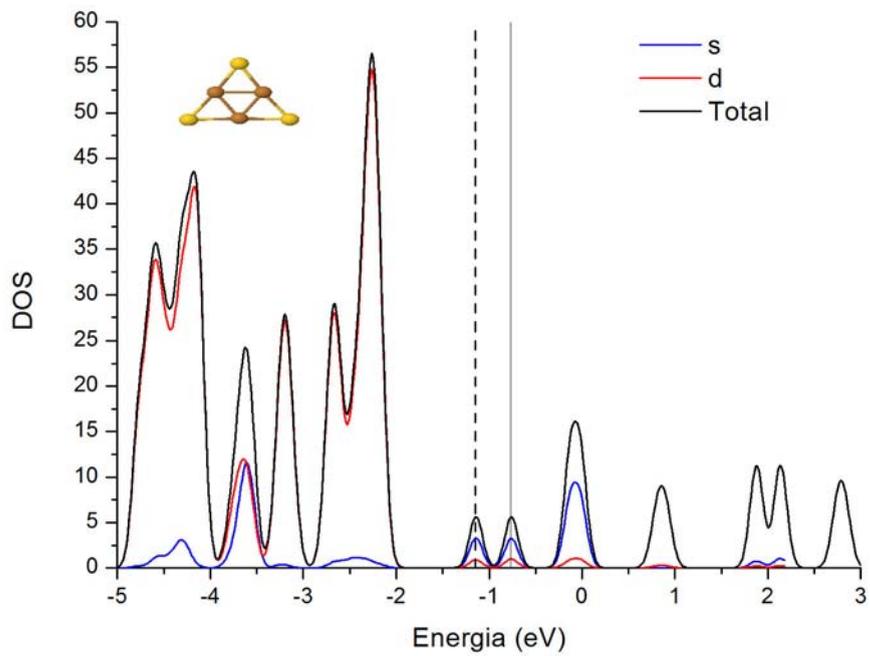
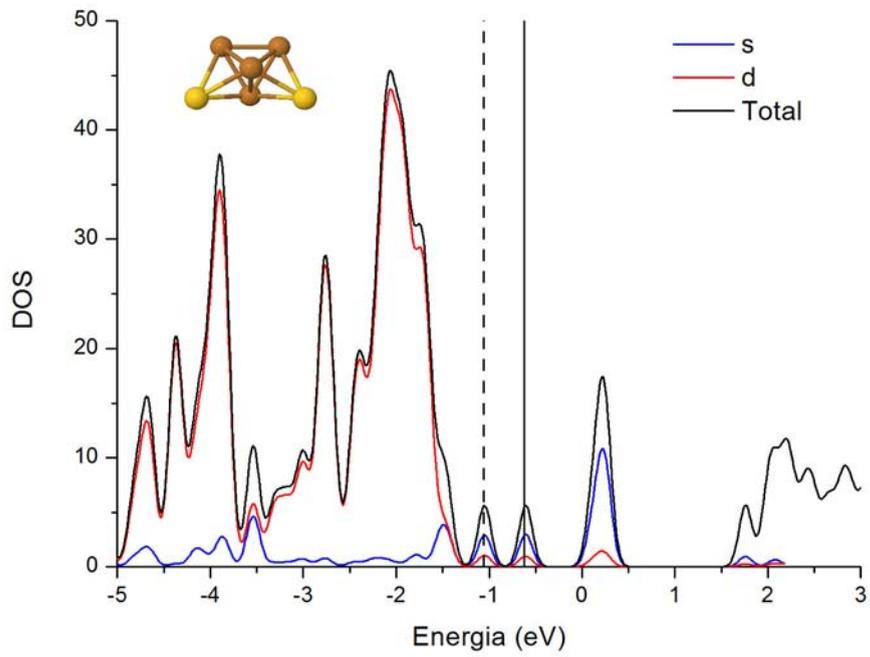


Figura 3.27: Densidad de estados parcial y total de los cúmulos implicados en la transición geométrica de estructuras planas a tridimensionales para el tamaño  $N=6$  y carga  $\nu=1$

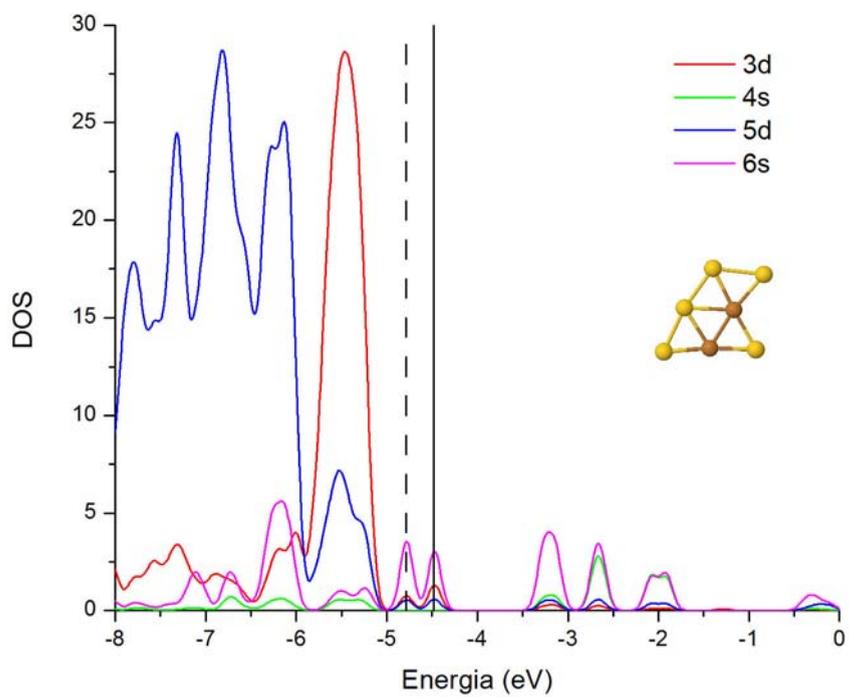
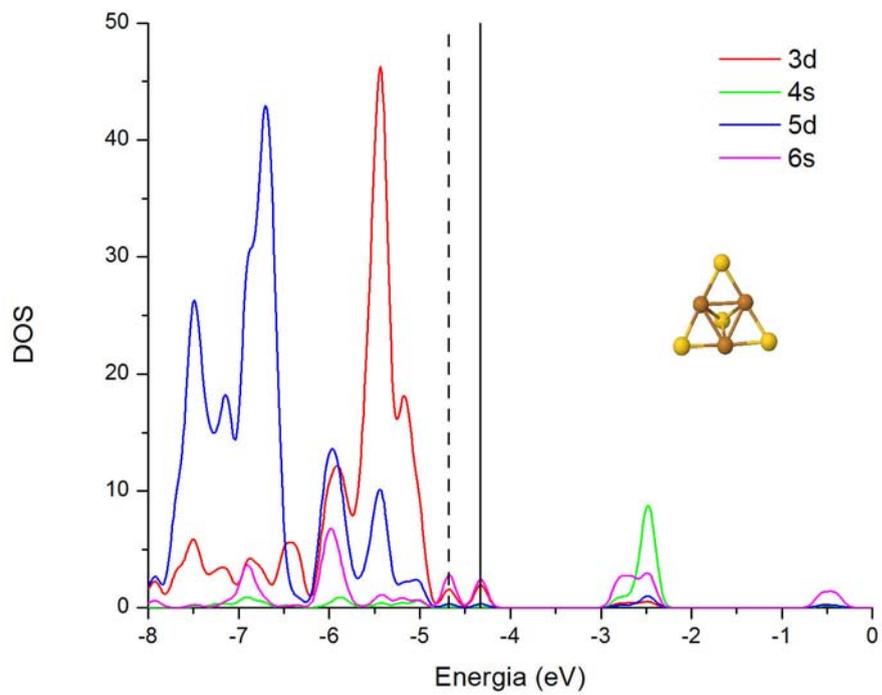


Figura 3.28: Densidad de estados por orbital atómico de los cúmulos implicados en la transición geométrica de estructuras planas a tridimensionales para el tamaño  $N=7$  neutro

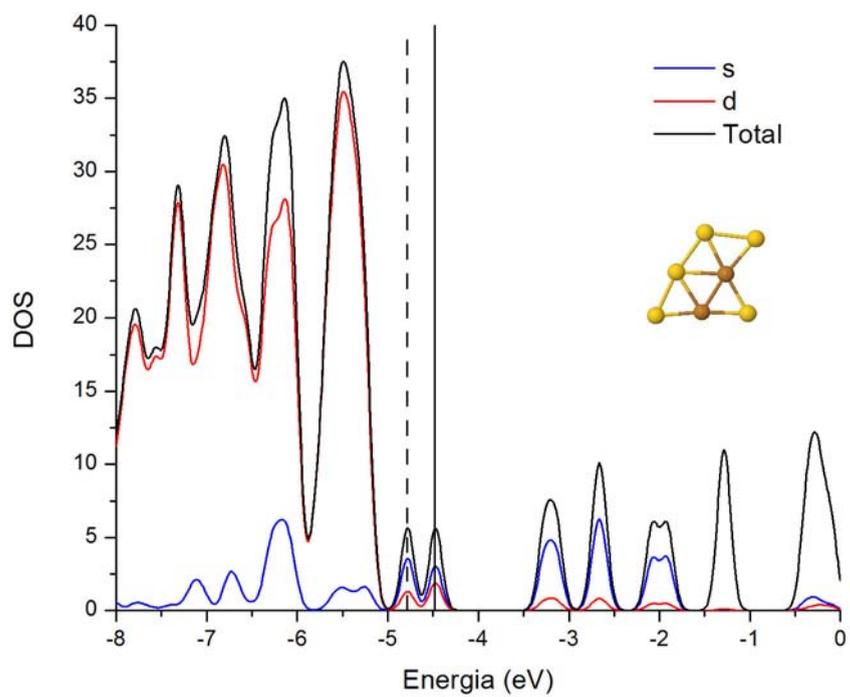
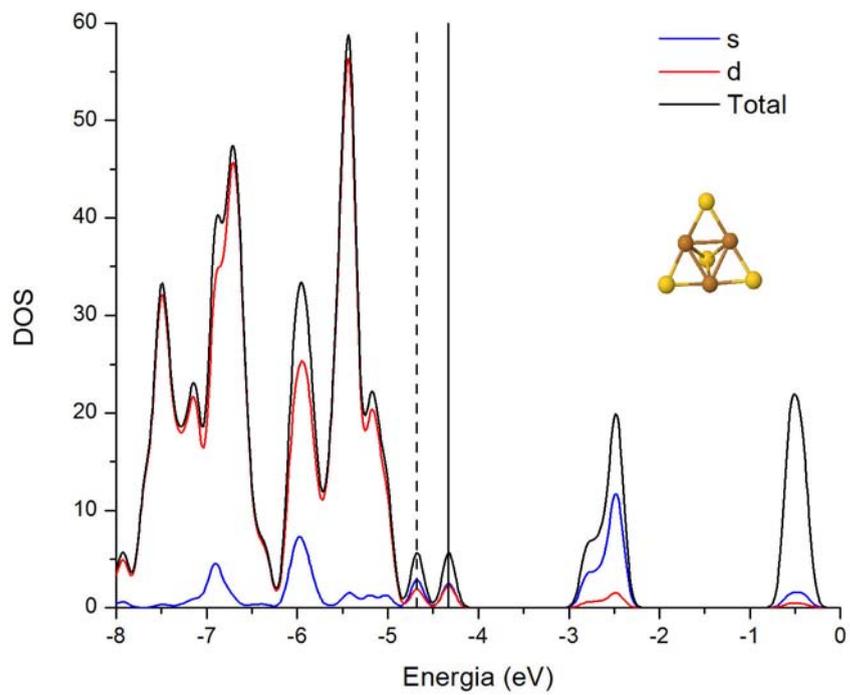


Figura 3.29: Densidad de estados parcial y total de los cúmulos implicados en la transición geométrica de estructuras planas a tridimensionales para el tamaño  $N=7$  neutro

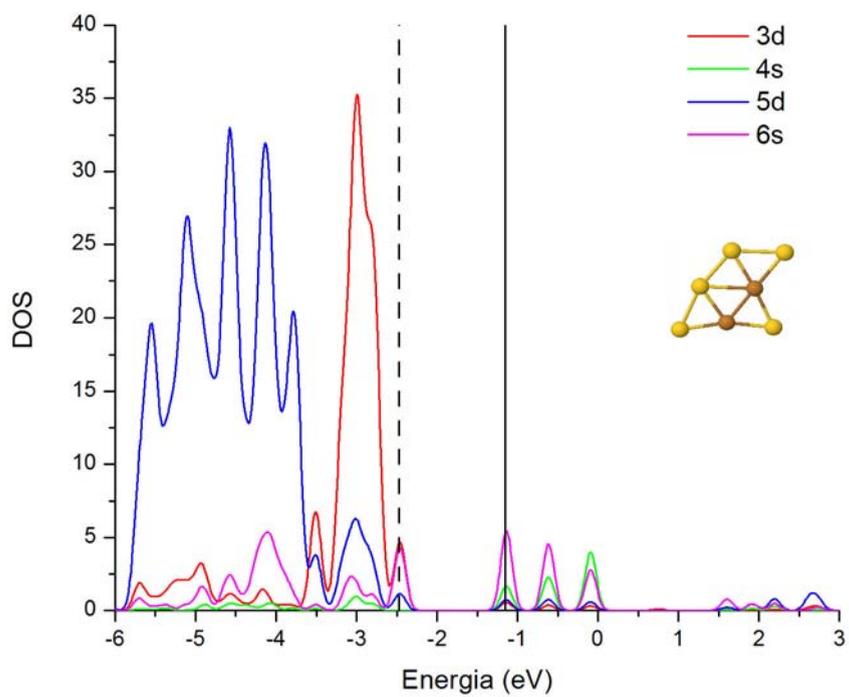
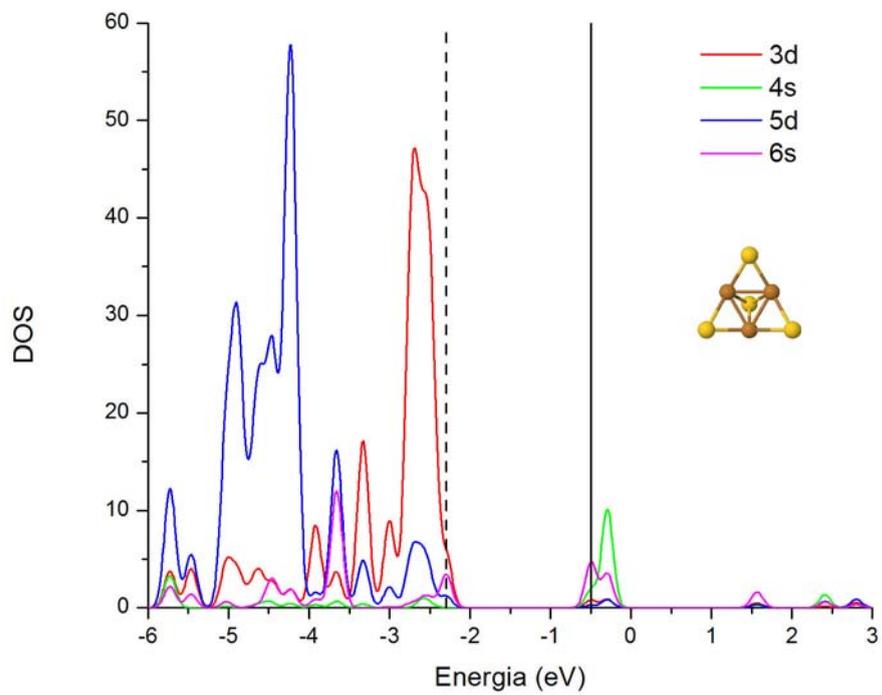


Figura 3.30: Densidad de estados por orbital atómico de los cúmulos implicados en la transición geométrica de estructuras planas a tridimensionales para el tamaño  $N=7$  y carga  $\nu=-1$

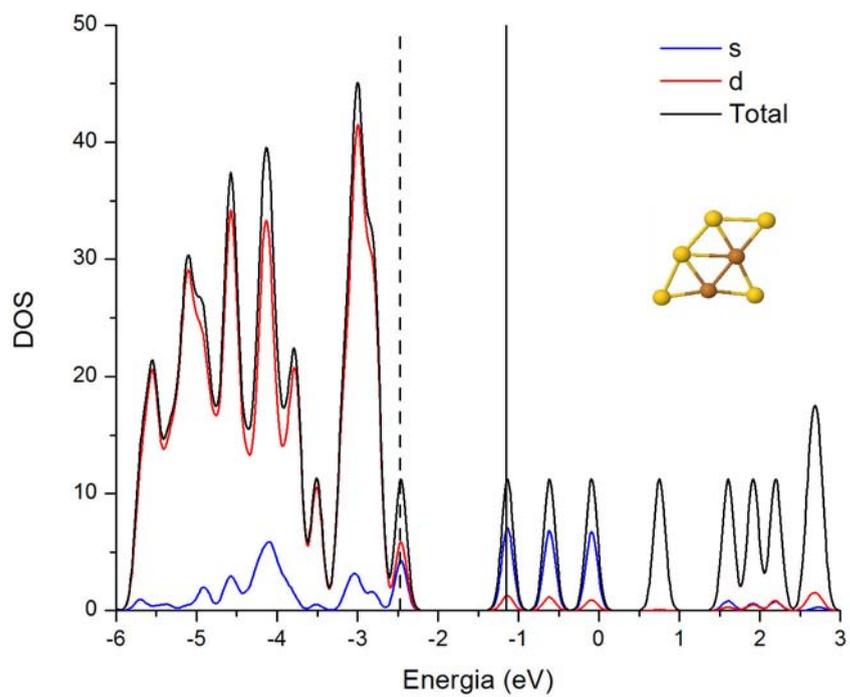
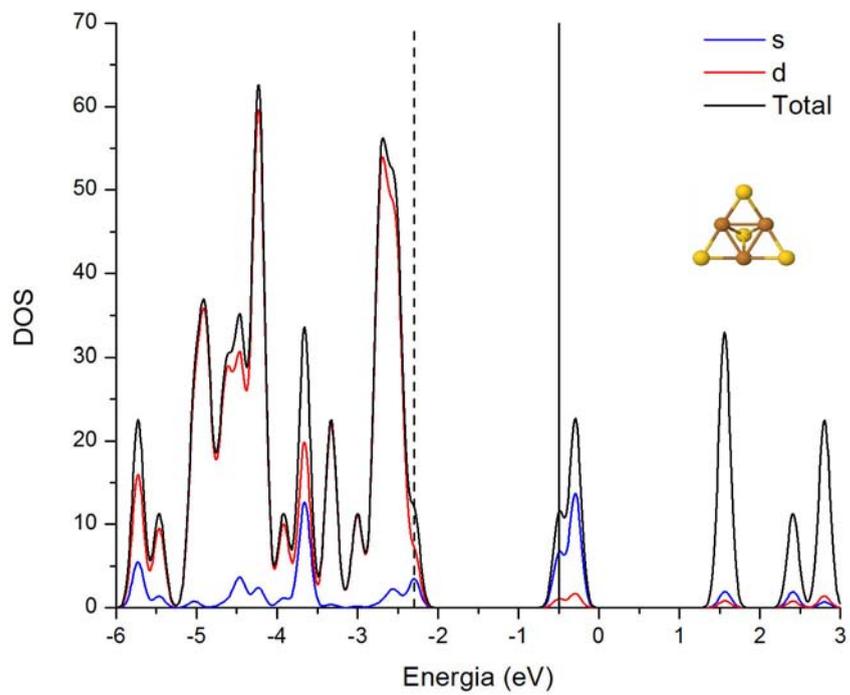


Figura 3.31: Densidad de estados parcial y total de los cúmulos implicados en la transición geométrica de estructuras planas a tridimensionales para el tamaño  $N=7$  y carga  $\nu=-1$

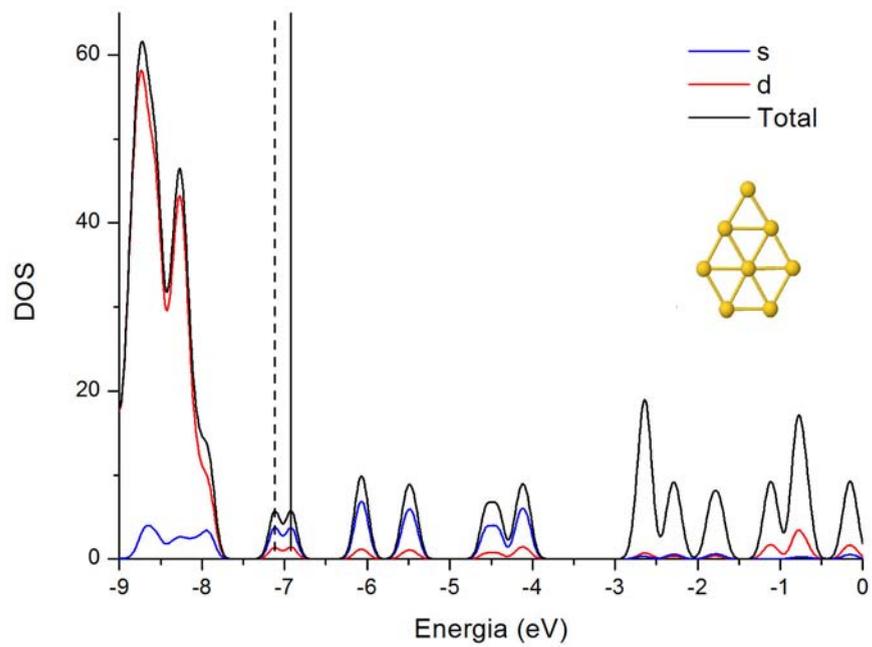
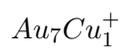
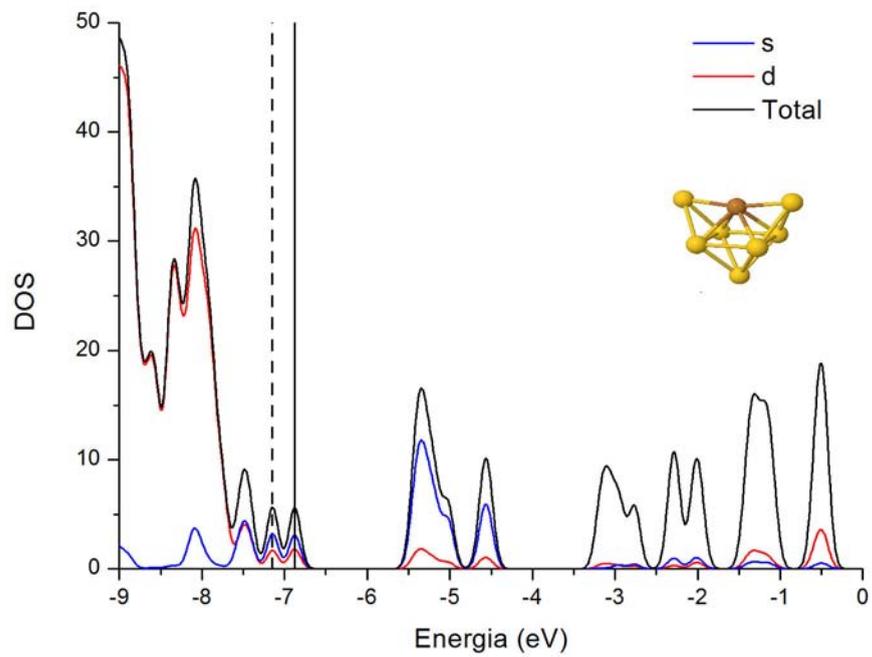
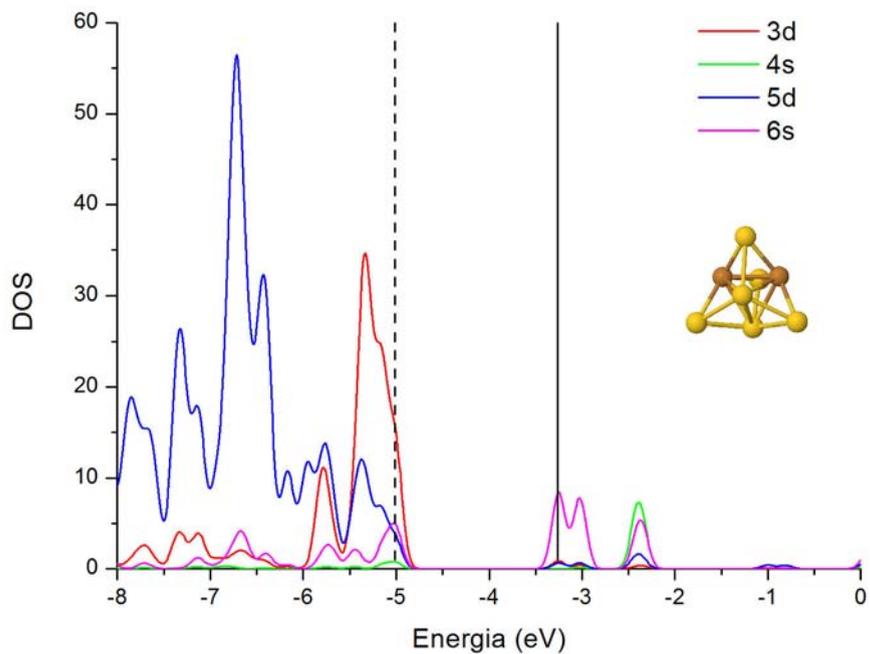
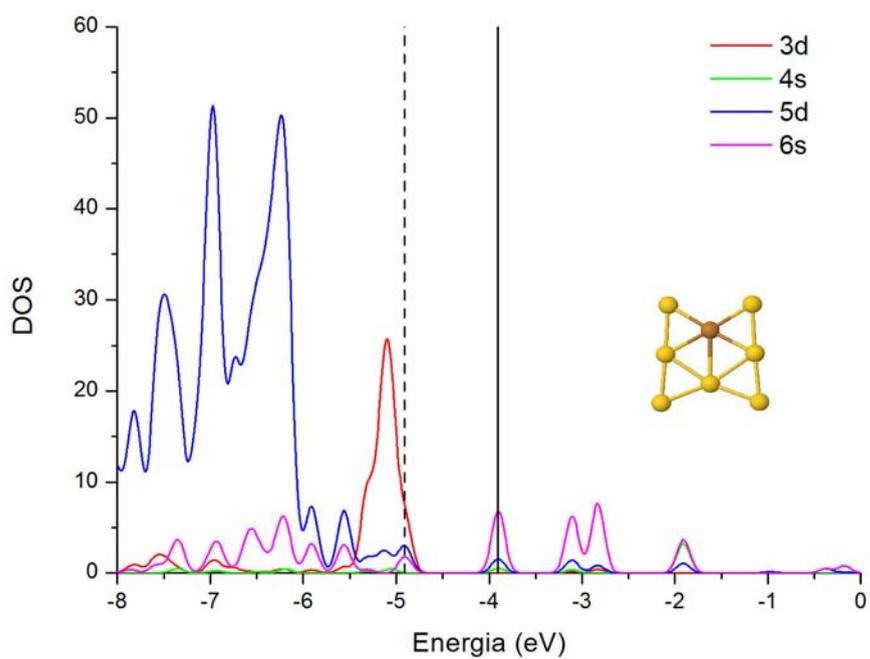


Figura 3.32: Densidad de estados parcial y total de los cúmulos implicados en la transición geométrica de estructuras planas a tridimensionales para el tamaño  $N=8$  y carga  $\nu=1$

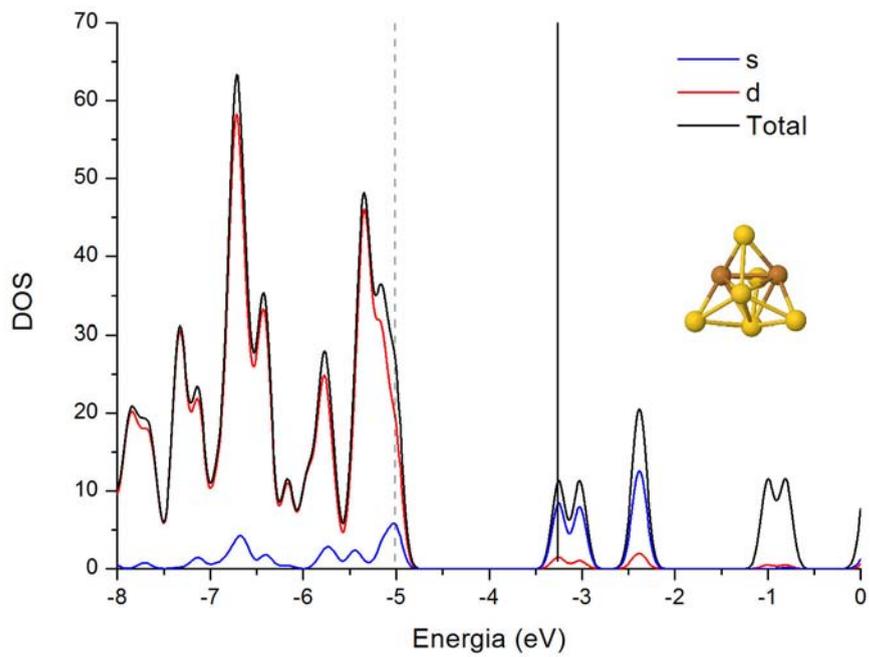


$Au_6Cu_2$

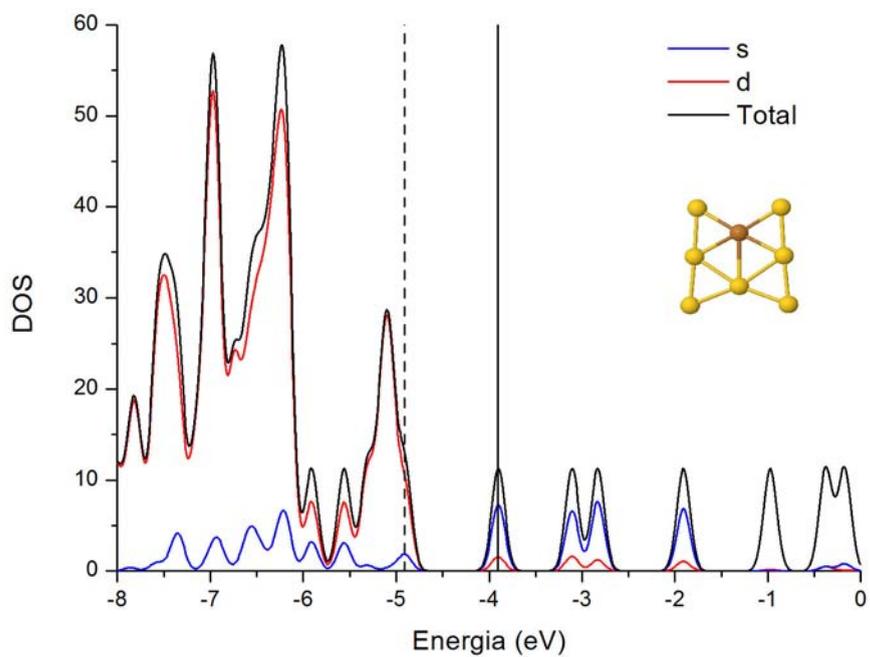


$Au_7Cu_1$

Figura 3.33: Densidad de estados por orbital atómico de los cúmulos implicados en la transición geométrica de estructuras planas a tridimensionales para el tamaño  $N=8$  neutro



$Au_6Cu_2$



$Au_7Cu_1$

Figura 3.34: Densidad de estados parcial y total de los cúmulos implicados en la transición geométrica de estructuras planas a tridimensionales para el tamaño  $N=8$  neutro

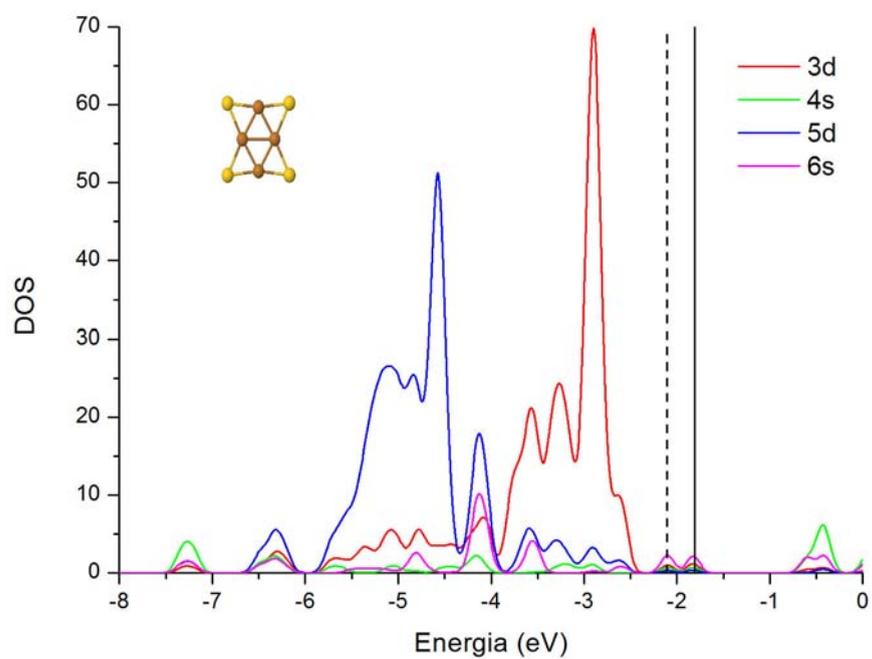
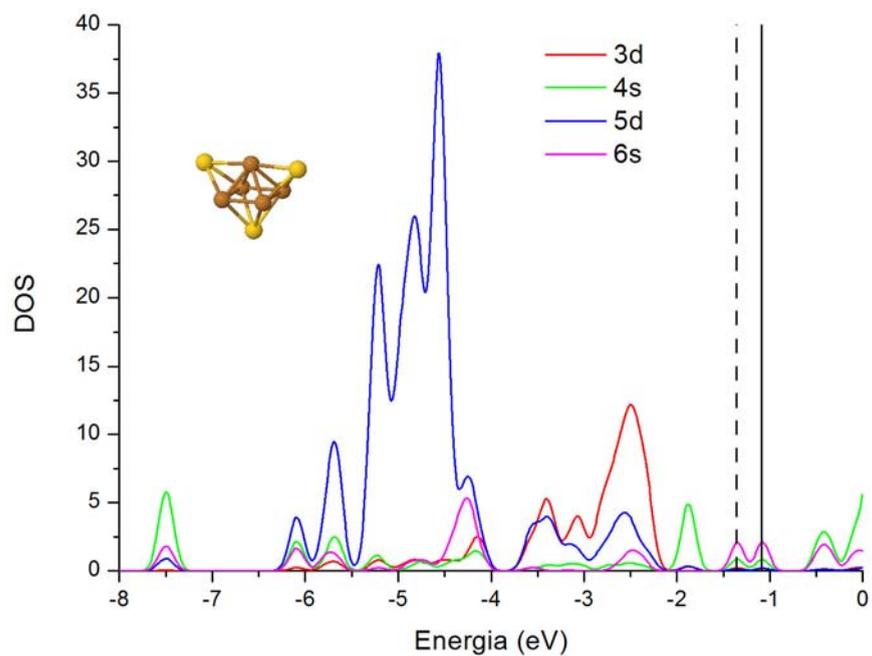


Figura 3.35: Densidad de estados parcial y total de los cúmulos implicados en la transición geométrica de estructuras planas a tridimensionales para el tamaño  $N=8$  y carga  $\nu=-1$

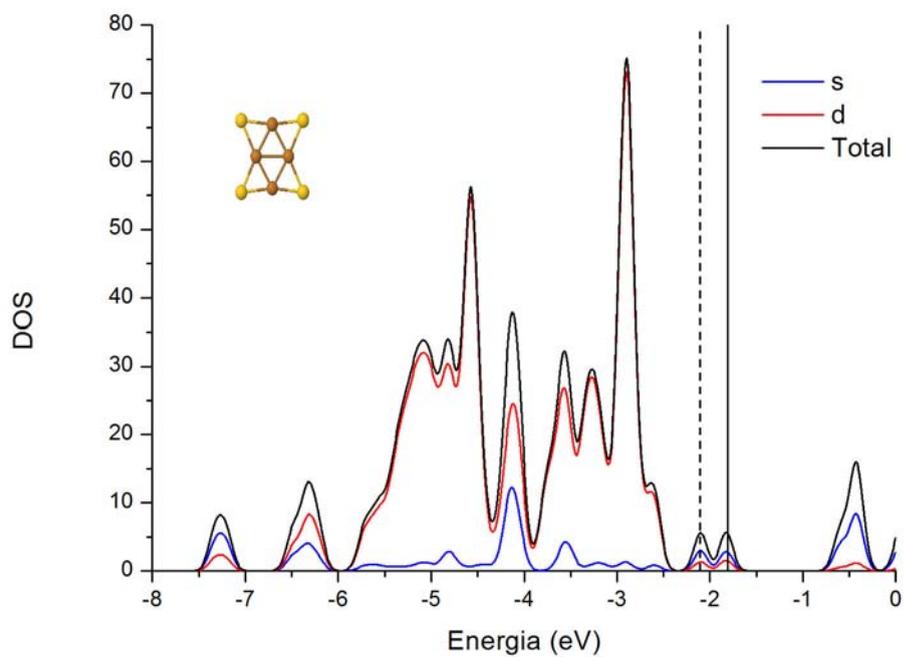
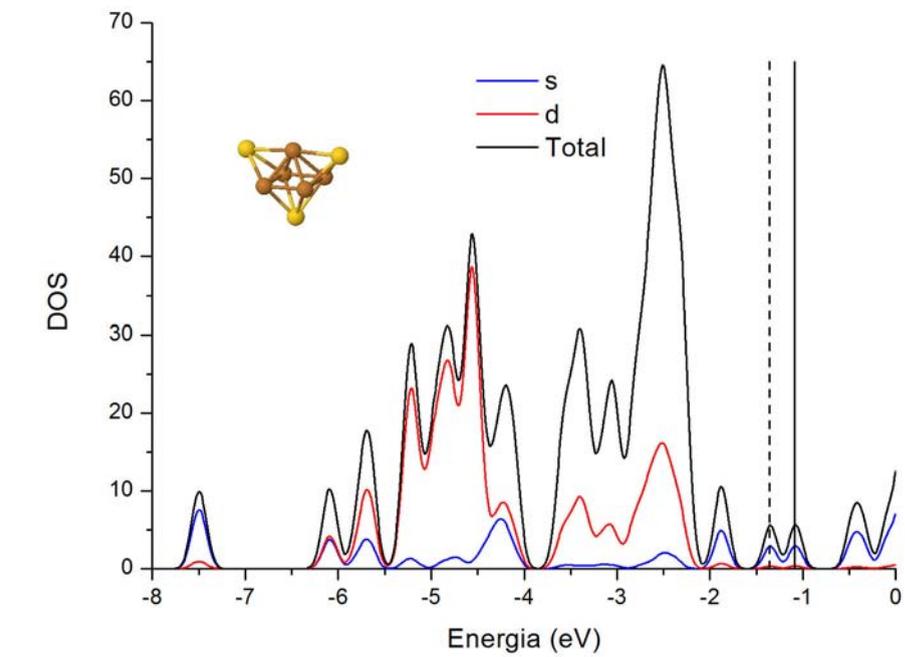


Figura 3.36: Densidad de estados por orbital atómico de los cúmulos implicados en la transición geométrica de estructuras planas a tridimensionales para el tamaño  $N=8$  y carga  $\nu=-1$

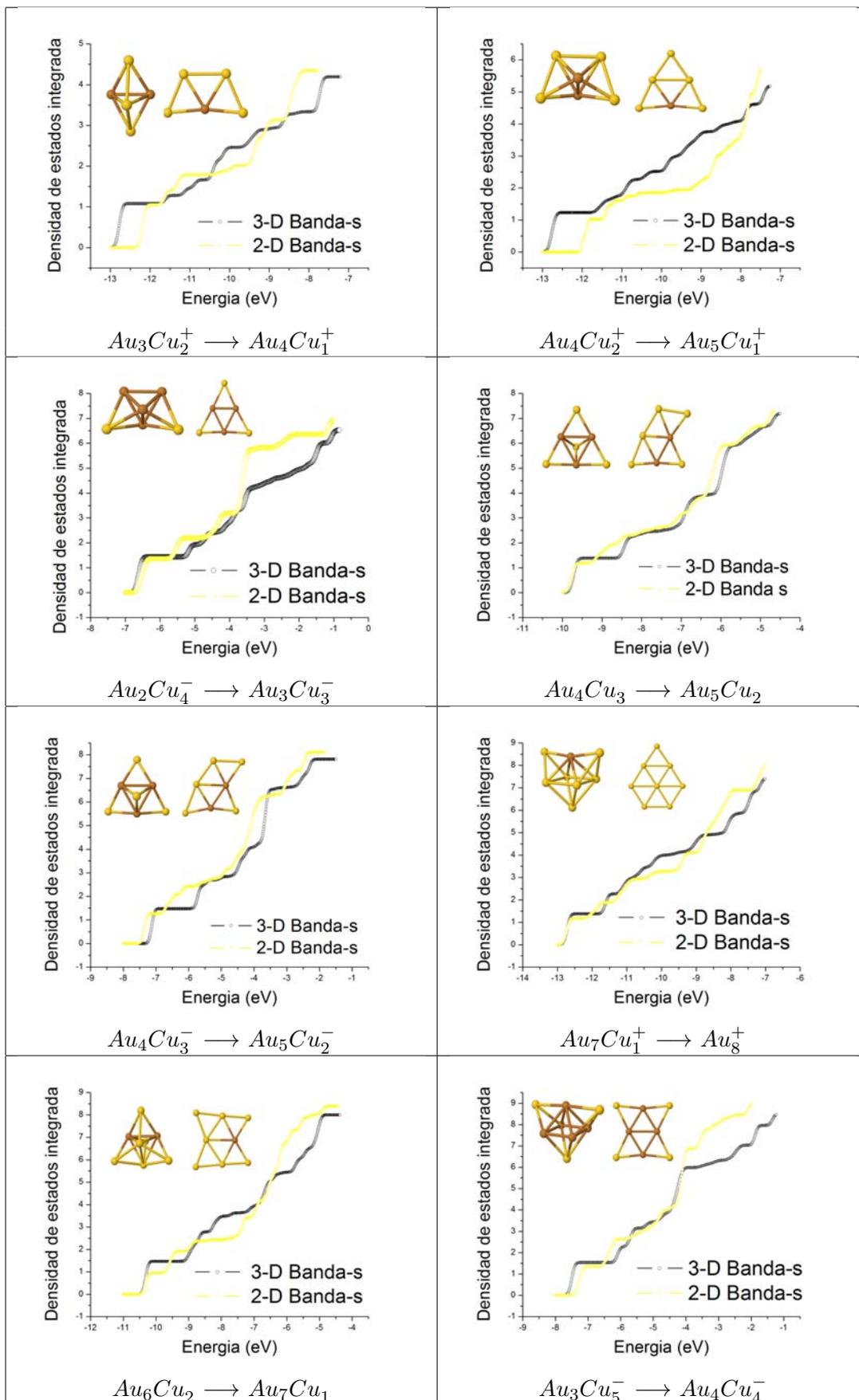


Figura 3.37: Densidad de estados integrada del orbital s para los cúmulos implicados en la transición geométrica de estructuras planas a tridimensionales.

La energía de ionización o potencial de ionización [ionization potential (IP)] es la mínima energía necesaria para sustraer al electrón más externo y débilmente unido a una molécula en su forma neutra (primera energía de ionización). Para el retiro de un segundo electrón se requiere una energía diferente y mayor denominada segundo potencial de ionización. Es común calcular aproximadamente el IP adiabática como la diferencia entre las energías de la molécula neutra y su correspondiente ión positivo donde cada una de estas estructuras han sido relajadas estructuralmente. El potencial de ionización adiabático esta definido como (donde  $X$  y  $X^+$  son las estructuras relajadas para el cúmulo neutro y catiónico).

$$IP_{ad} = E(X) - E(X^+) \quad (3.7)$$

Cuando el proceso es demasiado rápido no se le da tiempo a la estructura ionizada de relajarse por lo que se obtiene una estructura ionizada sin cambio de las posiciones o momentos de los átomos, obteniendo las energías de estas estructuras es posible obtener el potencial de ionización vertical definido como (donde  $X_{neutra}^+$  es la energía del cúmulo con la estructura del neutro  $X$  ionizada positivamente).

$$IP_{vert} = E(X) - E(X_{neutra}^+) \quad (3.8)$$

La afinidad electrónica [electron affinity (EA)] es la cantidad de energía liberada en el cúmulo en el proceso de captura de un electrón dando como resultado a un ión con carga negativa. Por convención, un valor positivo de la EA indica que el anión resultante después de la adición del electrón es estable, mientras que un valor negativo de EA muestra que existe una inestabilidad del anión. La definición para la afinidad electrónica adiabática como vertical es la siguiente. Es bien sabido que la EA es considerablemente mas difícil de calcular aproximadamente que el potencial de ionización, debido básicamente al hecho a que la ionización se lleva a cabo mediante un proceso endotérmico mientras que la captura electrónica puede ser endotérmica o exotérmica. La afinidad electrónica es mucho mas pequeña en magnitud que las energías de ionización, y el electrón adicional tiende a hacer que la distribución de carga en el anión mas difusa que en los cúmulos neutros y catiónicos [109].

$$EA_{ad} = E(X) - E(X^-) \quad (3.9)$$

$$EA_{vert} = E(X) - E(X_{neutra}^-) \quad (3.10)$$

En la tabla 3.20 se recopilan los cálculos para el potencial de ionización de los cúmulos de cobre de la forma  $Cu_n$  con  $n = 1, 2, \dots, 8$  comparados con los experimentales [77]. Como se puede observar en esta tabla los valores para el potencial de ionización adiabático y vertical son cercanos. Los valores teóricos obtenidos para  $Cu$  y  $Cu_2$  son los que mas se alejan de los valores experimentales. Los cálculos teóricos para las afinidades electrónicas y el potencial de ionización adiabático y vertical de los cúmulos bimetalicos de oro y cobre se reportan en la tabla 3.21.

En la gráfica 3.38 se muestra el comportamiento de las afinidades electrónicas y el potencial de ionización adiabático y vertical de los cúmulos monometalicos de oro y cobre. Se puede observar que la EA tanto vertical y adiabática para el oro describe un comportamiento alternante donde los valores máximos corresponden a los cúmulos impares, sin embargo, para los cúmulos de cobre

el comportamiento no es alternante debido a los valores de la afinidad electrónica para  $Cu_1$  y  $Cu_3$  no toman valores máximos locales. Para el IP el cobre describe un comportamiento alternante a partir de  $N = 2$ , tomando valores máximos locales en cúmulos pares. En el oro tenemos el mismo comportamiento que en el cobre salvo para los valores del IP para  $Au_1$  y  $Au_3$ . En lo general salvo para los tamaños  $N = 1$  y  $3$  el IP y la EA muestran comportamiento alternante en los cúmulos monometálicos de oro y cobre, alcanzándose el valor máximo para IP en los cúmulos pares mientras que para la EA en los impares. Esto no dice que la energía necesaria para extraer un electrón de sistemas cuya configuración electrónica es de capa cerrada (doblemente ocupado en el HOMO y por lo tanto con mayor estabilidad) es mayor al de sistemas abiertos (con un solo electrón en el HOMO). Para la EA se tiene que la energía liberada al formarse el anión en los cúmulos impares es mayor que para los pares, esto se debe a que estos sistemas son de capa abierta y después de la transferencia de un electrón en estos sistemas se cerrara su capa electrónica, dando como resultado un cúmulo mas estable que el original contrariamente a los cúmulos pares en donde el sistema original pasa a uno menos estable. Tomando en cuenta que la energía liberada en la ionización del cúmulo es igual a la energía necesaria para extraerle el mismo electrón capturado entonces costara mas energía extraerle un electrón al cúmulo iónico impar (configuración estable) que al par.

En las gráficas 3.39 y 3.40 se muestra los potenciales de ionización y la afinada electrónica para los cúmulos bise puede explicarmetálicos de la forma  $Au_nCu_{N-n}$  con  $N = 3,4,\dots,8$  y  $n = 0,1,\dots,N$ . Para todos los tamaños se obtiene que la afinidad electrónica adiabática es mayor que la vertical salvo para el tamaño  $N = 5$  en  $Cu_5$ . Esto es debido a a diferencia del proceso vertical en el adiabático el cúmulo libera una energía extra debido a la relajación estructural. Para el potencial de ionización se sigue cumpliendo esta tendencia salvo para los tamaños  $N = 3, 4$  y  $5$  en los cúmulos  $Cu_3, Cu_4$  y  $Cu_5$ . Para el tamaño  $N = 4$  el potencial de ionización como la afinidad electrónica presenta un valor mínimo para el cúmulo  $Au_2Cu_2$ , esta estructuras precisamente la presenta la mayor estabilidad relativa, reactividad y energía de cohesión en este para este tamaño. En general la tendencia para todos los tamaños es que partiendo de un cumulo de cobre puro el IP y la EA crecen conforme aumenta la composición de átomos de oro en el cúmulo, cumpliéndose siempre que la magnitud de el IP como de la EA es mayor en el oro que en el cobre.

Cúmulo	IP-A [eV]	IP-V [eV]	IP-Expt. [eV]
$Cu$	8.39	8.39	7.724
$Cu_2$	8.26	8.32	$7.9042 \pm 0.0006$
$Cu_3$	6.22	6.18	$5.8 \pm 0.04$
$Cu_4$	7.03	7.00	$7.15 \pm 0.75$
$Cu_5$	6.70	6.57	$6.3 \pm 0.1$
$Cu_6$	6.90	7.24	$7.15 \pm 0.75$
$Cu_7$	6.30	6.39	$6.1 \pm 0.05$
$Cu_8$	6.67	6.85	6.42-7.90

Tabla 3.20: Cálculo teórico y experimental del potencial de ionización vertical y adiabático para cúmulos de cobre.

Cúmulo	EA-A [eV]	IP-A [eV]	EA-V [eV]	IP-V [eV]
<i>Cu</i> <sub>2</sub>	0.6	8.26	0.53	8.32
<i>AuCu</i>	0.86	8.69	0.77	8.77
<i>Au</i> <sub>2</sub>	1.17	9.08	1.09	9.12
<i>Cu</i> <sub>3</sub>	1.81	6.22	1.15	6.18
<i>Au</i> <sub>1</sub> <i>Cu</i> <sub>2</sub>	2.16	6.55	0.87	6.66
<i>Au</i> <sub>2</sub> <i>Cu</i> <sub>1</sub>	2.72	6.83	2.44	8.21
<i>Au</i> <sub>3</sub>	2.93	6.90	2.70	8.16
<i>Cu</i> <sub>4</sub>	1.28	7.03	1.27	7.00
<i>Au</i> <sub>1</sub> <i>Cu</i> <sub>3</sub>	1.28	7.33	1.21	7.39
<i>Au</i> <sub>2</sub> <i>Cu</i> <sub>2</sub>	1.23	7.63	1.13	7.73
<i>Au</i> <sub>3</sub> <i>Cu</i> <sub>1</sub>	1.70	7.64	1.45	7.70
<i>Au</i> <sub>4</sub>	2.03	7.60	1.65	7.63
<i>Cu</i> <sub>5</sub>	1.68	6.70	1.69	6.57
<i>Au</i> <sub>1</sub> <i>Cu</i> <sub>4</sub>	1.87	6.54	1.82	6.81
<i>Au</i> <sub>2</sub> <i>Cu</i> <sub>3</sub>	2.00	6.53	1.96	7.02
<i>Au</i> <sub>3</sub> <i>Cu</i> <sub>2</sub>	2.21	7.03	2.18	7.20
<i>Au</i> <sub>4</sub> <i>Cu</i> <sub>1</sub>	2.35	7.15	2.31	7.23
<i>Au</i> <sub>5</sub>	2.36	7.05	2.30	7.19
<i>Cu</i> <sub>6</sub>	6.90	1.43	1.01	7.24
<i>Au</i> <sub>1</sub> <i>Cu</i> <sub>5</sub>	6.99	1.35	1.06	7.39
<i>Au</i> <sub>2</sub> <i>Cu</i> <sub>4</sub>	7.14	1.25	1.12	7.58
<i>Au</i> <sub>3</sub> <i>Cu</i> <sub>3</sub>	7.60	1.28	1.17	7.76
<i>Au</i> <sub>4</sub> <i>Cu</i> <sub>2</sub>	7.64	1.45	1.34	7.77
<i>Au</i> <sub>5</sub> <i>Cu</i> <sub>1</sub>	7.82	1.37	1.34	7.82
<i>Au</i> <sub>6</sub>	7.93	1.43	1.31	7.93
<i>Cu</i> <sub>7</sub>	1.82	6.30	1.70	6.39
<i>Au</i> <sub>1</sub> <i>Cu</i> <sub>6</sub>	2.00	6.18	1.66	6.32
<i>Au</i> <sub>2</sub> <i>Cu</i> <sub>5</sub>	1.99	6.21	1.86	6.49
<i>Au</i> <sub>3</sub> <i>Cu</i> <sub>4</sub>	1.99	6.27	1.89	6.51
<i>Au</i> <sub>4</sub> <i>Cu</i> <sub>3</sub>	2.55	6.20	2.39	7.10
<i>Au</i> <sub>5</sub> <i>Cu</i> <sub>2</sub>	2.60	6.11	2.51	6.98
<i>Au</i> <sub>6</sub> <i>Cu</i> <sub>1</sub>	2.70	6.50	2.46	6.89
<i>Au</i> <sub>7</sub>	2.71	6.51	2.55	6.89
<i>Cu</i> <sub>8</sub>	1.28	6.67	1.24	6.85
<i>Au</i> <sub>1</sub> <i>Cu</i> <sub>7</sub>	1.46	6.57	1.33	6.66
<i>Au</i> <sub>2</sub> <i>Cu</i> <sub>6</sub>	1.21	6.79	0.87	7.11
<i>Au</i> <sub>3</sub> <i>Cu</i> <sub>5</sub>	1.22	6.93	0.86	7.23
<i>Au</i> <sub>4</sub> <i>Cu</i> <sub>4</sub>	1.19	7.32	0.86	7.43
<i>Au</i> <sub>5</sub> <i>Cu</i> <sub>3</sub>	1.67	7.16	1.30	7.43
<i>Au</i> <sub>6</sub> <i>Cu</i> <sub>2</sub>	2.10	6.99	1.31	7.41
<i>Au</i> <sub>7</sub> <i>Cu</i> <sub>1</sub>	2.20	7.07	2.06	7.19
<i>Au</i> <sub>8</sub>	2.18	7.28	2.09	7.56

Tabla 3.21: Cálculo teórico del potencial de ionización como de la afinidad electrónica vertical y adiabático para los cúmulos bimetalicos de oro y cobre.

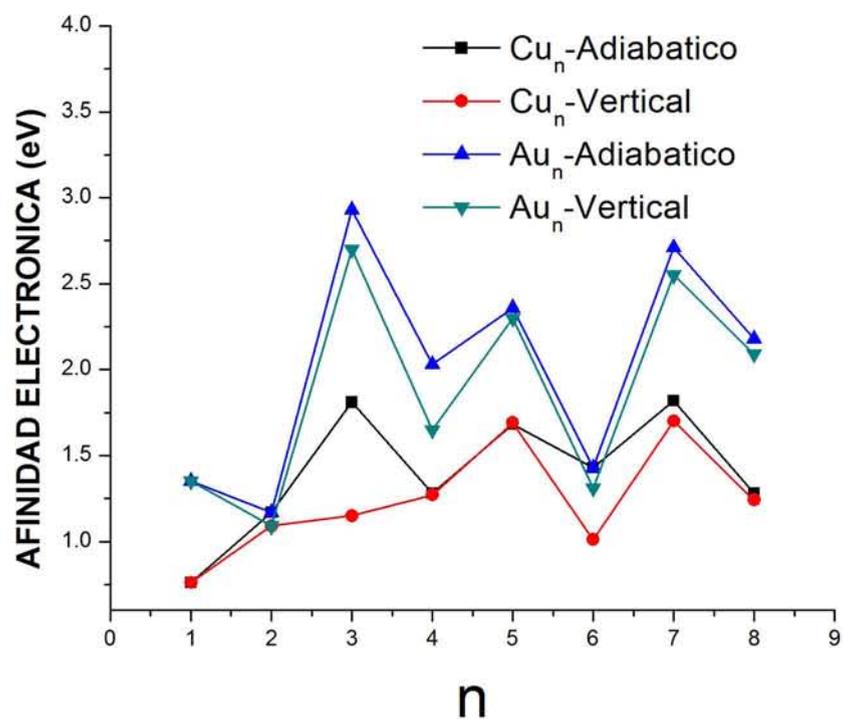
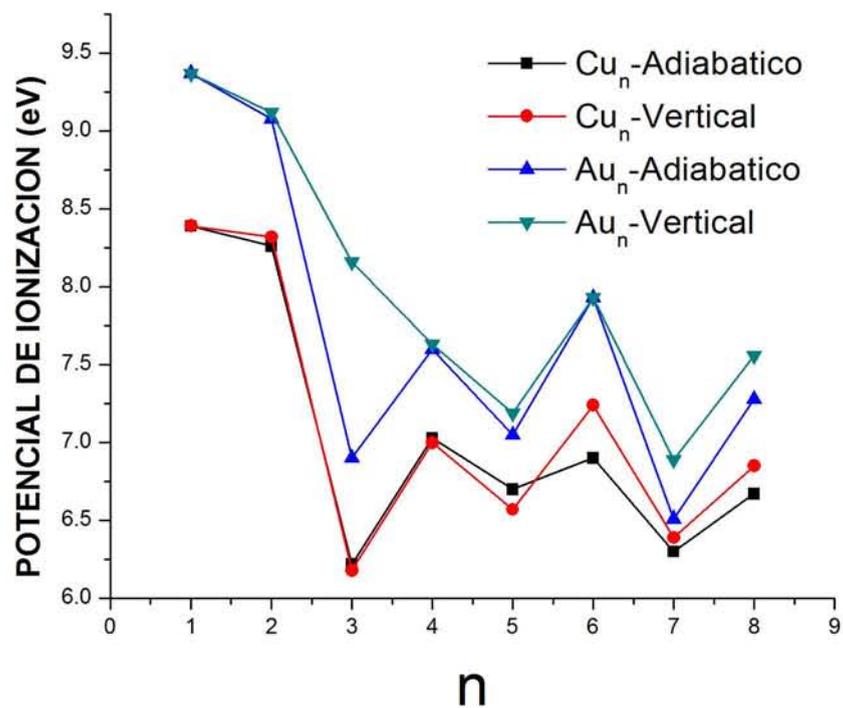


Figura 3.38: Potencial de ionización y Afinidad electrónica para cúmulos de oro  $A_n$  y cobre  $Cu_n$  con  $n = 1,2,3,4,5,6,7,8$

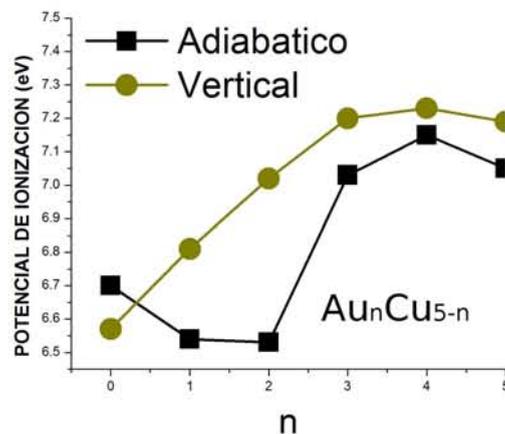
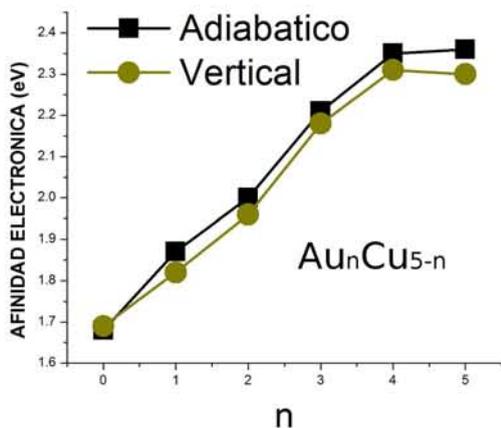
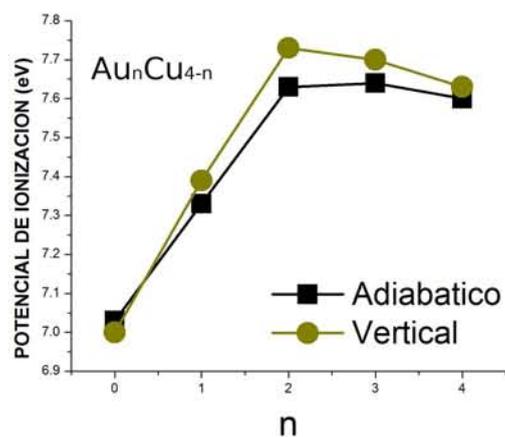
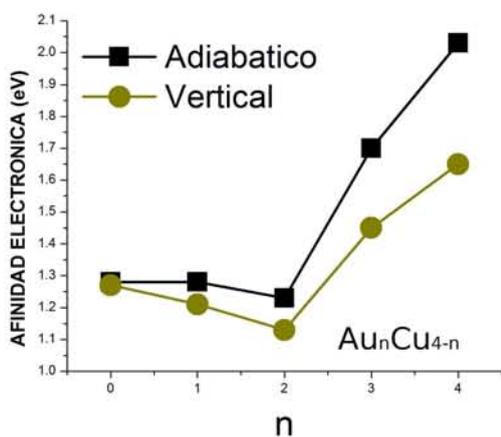
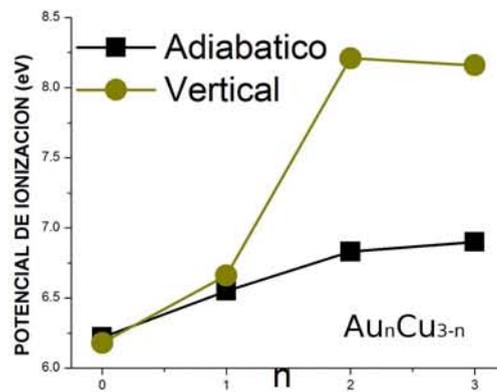
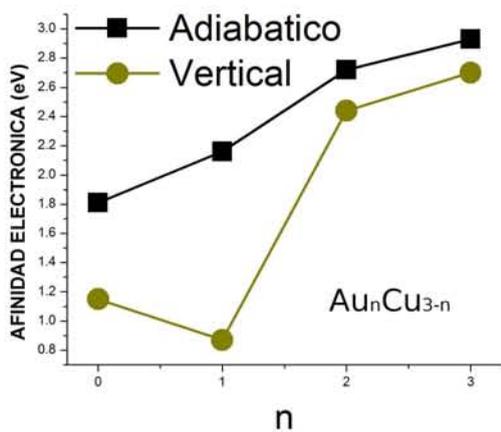


Figura 3.39: Afinidad electrónica y Potencial de ionización para cúmulos del tipo  $Au_nCu_{N-n}$ , con  $N=3,4,5$  y  $n=0,1,\dots,N$ .

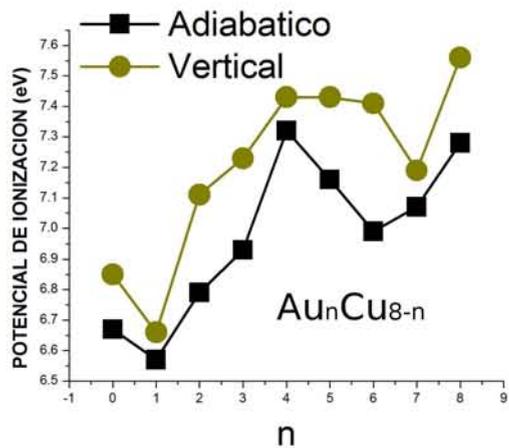
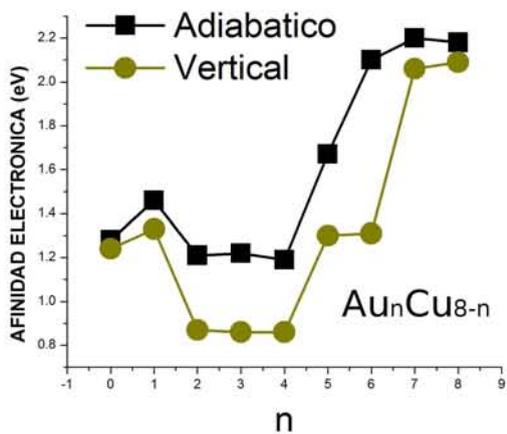
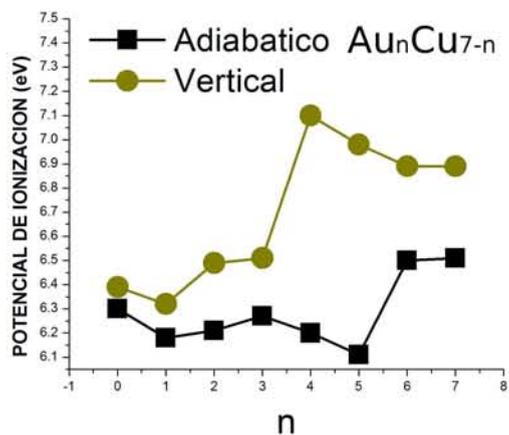
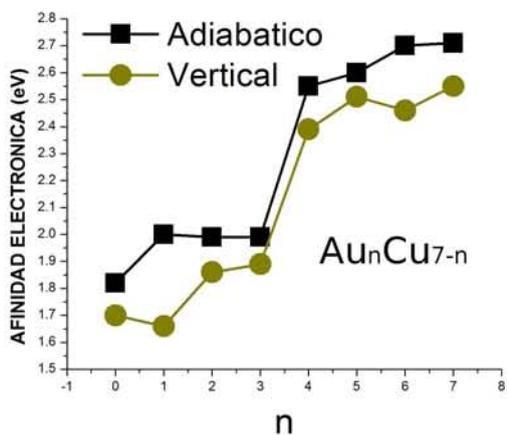
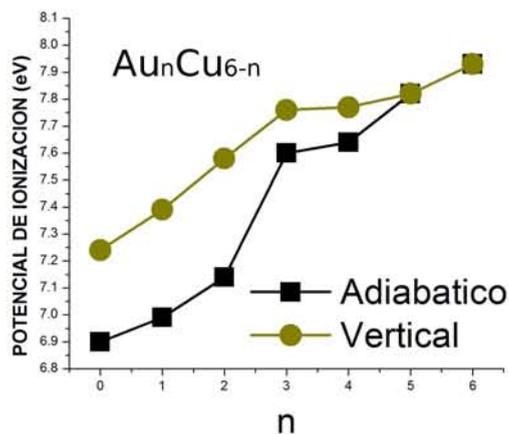
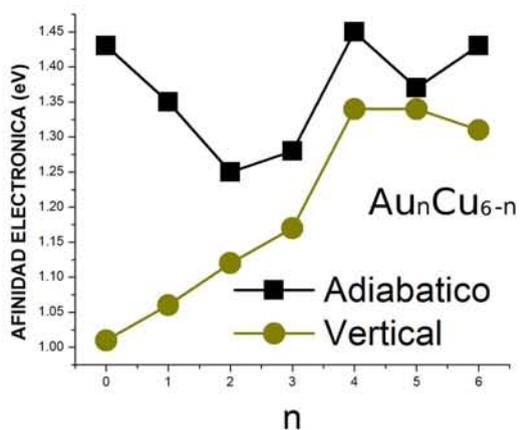


Figura 3.40: Afinidad electrónica y Potencial de ionización para cúmulos del tipo  $Au_nCu_{N-n}$ , con  $N=6,7,8$  y  $n=0,1,\dots,N$ .

Tenemos que para los cúmulos bimetalicos de oro-cobre obtenidos en este trabajo por medio AG-DFT, el oro es segregado a la superficie mientras que el cobre ocupa el núcleo del cúmulo. Este comportamiento es de esperarse dado que el oro tiene un radio atómico mayor, una energía superficial menor y una mayor electronegatividad que el cobre.

Para obtener las composiciones más estables de los cúmulos bimetalicos de un tamaño dado se calcularon las energías de exceso así como las segundas diferencias de energía. Se encontró que para cúmulos de tamaño par, tanto neutros como cargados, la composición más estable es la 1:1. Por otro lado, para los cúmulos de tamaño impar, si son aniónicos, la composición más estable es aquella que tiene un átomo más de oro que de cobre mientras que para los catiónicos ocurre lo opuesto. Finalmente, se encontró que para los cúmulos neutros de tamaño impar, la composición más estable no sigue una regla definida.

Cabe mencionar que las estructuras de los cúmulos monometalicos neutros y cargados coinciden en la mayoría de los casos con las configuraciones reportadas en la literatura inclusive usando otros funcionales de intercambio y correlación. Al comparar las energías de cohesión de los cúmulos monometalicos  $Au_n^\nu$  y  $Cu_n^\nu$  se obtiene que las de oro tienden a ser mayores que las de cobre como es de esperarse a partir de los valores experimentales de las correspondientes energías de cohesión en bulto. Además se encontró que la tendencia para las energías de cohesión de los cúmulos cargados y neutros esta dada por  $E_{coh}(X_n) < E_{coh}(X_n^-) < E_{coh}(X_n^+)$  donde  $X = Au, Cu$ .

Las geometrías de los cúmulos  $Au_nCu^\nu$  y  $AuCu_n^\nu$  con  $n = 1-7$  y  $\nu = -1, 0, 1$  son iguales a las de los correspondientes cúmulos monometalicos  $Au_{n+1}^\nu$  y  $Cu_{n+1}^\nu$ , respectivamente. En general se encuentra que al sustituir un átomo de oro por uno de cobre en  $Au_{n+1}^\nu$  y al sustituir uno de cobre por uno de oro en  $Cu_{n+1}^\nu$ , la energía de cohesión se incrementa pero las correspondientes brechas HOMO-LUMO no se ven significativamente modificadas.

La transición de una estructura bidimensional a una tridimensional en los cúmulos bimetalicos de oro-cobre con un tamaño fijo, partiendo de un cúmulo de oro puro, ocurre para una menor concentración de átomos de cobre para cationes que en los correspondientes cúmulos neutros y aniónicos. La tendencia observada es que el número de estados ocupados en la banda  $s$  es mayor en las geometrías planas que en las estructuras tridimensionales.

Por otra parte, se confirma que hay transferencia de carga de los átomos de cobre a los átomos de oro en los cúmulos aniónicos bimetalicos de oro y cobre y, como es de esperarse, esta aumenta con el número de átomos de oro en los cúmulos bimetalicos de tamaño fijo. Asimismo, para los cúmulos neutros existe un conjunto de cúmulos para los cuales la transferencia de carga, de los átomos de cobre hacia los de oro, es máxima y estos son  $Au_1Cu_2$ ,  $Au_2Cu_2$ ,  $Au_2Cu_3$ ,  $Au_3Cu_3$ ,  $Au_4Cu_3$  y  $Au_4Cu_4$ . Por último, para los cúmulos catiónicos otra vez se confirma que los átomos de cobre son los que pierden la mayor cantidad de carga negativa.

Finalmente, en los cúmulos bimetalicos de oro y cobre con tamaño fijo, el potencial de ionización y la afinidad electrónica crecen cuando aumenta el número de átomos de oro partiendo del cúmulo de cobre puro, cumpliéndose siempre que la magnitud de estas dos cantidades es mayor en el cúmulo de oro puro que en el cúmulo correspondiente de cobre.

---

# BIBLIOGRAFÍA

- [1] Klaus D.Sattler, Ed., “HANDBOOK OF NANOPHYSICS”, VOL.2, CRS Press, London, 2010.
- [2] G. Schmid and D. Fenske, *Phil. Trans. R. Soc. A* **368**, 1207 (2010).
- [3] Purusottan Jena, A.Welford Castleman Jr, Ed., “Nanoclusters: A Bridge Across Disiciplines”, ELSEVIER, Amsterdam, 2010.
- [4] Phuong Mai Dinh, Paul-Gerhard Reinhard, Eric Suraud, “An Introduction to Cluster Science”, WILEY-VCH, Weinheim, Germany, 2014.
- [5] Brack, Matthias, *Rev. Mod. Phys* **65**, 677 (1993).
- [6] Eleftherios N.Economou, “The Physics of solids Essentials and Beyond”, Springer, Berlin, 2010.
- [7] Ferrando, Riccardo and Jellinek, Julius y Johnston, Roy L., *Chem. Rev.* **108**, 845 (2008).
- [8] Alberto P.Guimarães, “Principles of Nanomagnetism”, Springer, Berlin, 2009.
- [9] Toshima, Naoki y Yonezawa, Tetsu, *New J. Chem.* **22**, 1179 (1998).
- [10] Pei, Yong y Shao, Nan y Gao, Yi y Zeng, Xiao Cheng, *ACS Nano* **4**, 2009 (2010).
- [11] Periyasamy, Ganga y Remacle, F., *Mol. Sim.* **9**, 3007 (2009).
- [12] Fauth, K. y Kreibig, U. y Schmid, G., *Z. Phys. D-Atoms, Mol. and Clus.***12**, 515 (1989).
- [13] Gates, B. C., *Chem. Rev.* **95**, 511 (1995).
- [14] Beatriz Roldan Cuenya, *Thin Sol. Films* **518**, 3127 (2010).
- [15] Didier Astruc, Ed., “Nanoparticles and Catalysis Vol.1”, WILEY-VCH, Weinheim, 2008.
- [16] F. Tournus, N. Blanc, A. Tamion, M. Hillenkamp y V. Dupuis, *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 1868 (2011).
- [17] Rahman, Md. Taifur y Rebrov, Evgeny V., *Processes* **2**, 466 (2014).

- [18] Michael Quinten, "Optical Properties of Nanoparticle Systems", WILEY-VCH, Weinheim, Germany, 2011.
- [19] Duncan, Michael A., *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 041101 (2012)
- [20] Schooss, Detlef y Weis, Patrick y Hampe, Oliver y Kappes, Manfred M., *Phil. Trans. R. Soc. A* **368**, 1211 (2010).
- [21] Xiaohua Huang, Prashant K Jain, Ivan H El-Sayed y Mostafa A El-Sayed, *Nanomedicine* **2**, 681 (2007).
- [22] Ganteför, Gerd y Cha, Chia-Yen y Handschuh, Haiko y Schulze Icking-Konert, Georg y Kessler, Barbara y Gunnarsson, Olle and Eberhardt, Wolfgang, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **76**, 37 (1995).
- [23] Lu, YiZhong and Wei, WenTao and Chen, Wei, *Chi. Sci. Bulletin* **57**, 41 (2012).
- [24] Daniel C.Harris, "Análisis químico cuantitativo", Editorial Reverte, Barcelona, España, 2007.
- [25] <http://www.nanoparticles.org/pdf/PerezBaxEscolano.pdf> 2005
- [26] Yeh, Yi-Cheun and Creran, Brian and Rotello, Vincent M., *Nanoscale* **4**, 1871 (2012).
- [27] Malin Cui and Yuan Zhao y Qijun Song, *Trends in Anal. Chem.* **57**, 73 (2014).
- [28] Kadioglu, Y. y Üzengi Aktürk, O. y Tomak, M., *Int. J. Mod. Phys. C* **25**, 1450011 (2014).
- [29] Wang Hong-Yan et al, *Chinese Phys.* **16**, 1660 (2007).
- [30] Hijazi, Iyad A. y Park, Young Ho, *Mol. Sim* **39**, 505 (2013).
- [31] Tran, Dung T. y Johnston, Roy L., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 10340 (2009).
- [32] J. Laxmikanth Rao y G. Krishna Chaitanya y S. Basavaraja y K. Bhanuprakash y A. Venkataramana, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **803**, 89 (2007).
- [33] Murray S. Daw y M.I. Baskes, *Phys. Rev. B* **29**, 12 (1984).
- [34] Cleri, Fabrizio y Rosato, Vittorio, *Phys. Rev. B* **48**, 22 (1993).
- [35] Gupta, Raju P., *Phys. Rev. B* **23**, 6265 (1981).
- [36] R. Kojima, M. Susa, *Sci. Technol. Adv. Mater* **5**, 497 (2004).
- [37] I.L. Garzón, K. Michaelian, et al., *Eur. Phys. J. D* **9**, 211 (1999)
- [38] K. Michaelian, N. Rendón, y I. L. Garzón, *PHYS. REV. B* **60**, 3 (1999).
- [39] Sarah Darby, Thomas V. Mortimer-Jones, Roy L. Johnston, y Christopher Roberts, *J.Chem. Phys* **116**, 1536 (2002).
- [40] Johnston, Roy L., *Dalton Trans.* **22**, 4193 (2003).
- [41] Deaven, D. M. and Ho, K. M., *Phys. Rev. Lett.* **75**, 288 (1995).
- [42] Richard M.Martin, "Electronic Structure: Basic Theory y Practical", Cambridge University Press, Cambridge, U.K, 2004.

- [43] Kieron Burke y friends, “The ABC of DFT”, Department of Chemistry, University of California, April 10, 2007
- [44] Wolfram Koch, Max C. Holthausen, “A Chemist’s Guide to Density Functional Theory”, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2001.
- [45] John P. Perdew, Kieron Burke, Matthias Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 18 (1996).
- [46] N. Sukumar, Ed., “A Matter of Density: Exploring the Electron Density Concept in the Chemical, Biological, y Materials Sciences”, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 2013
- [47] Troullier, N. y Martins, José Luriaas, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [48] K. Michaelian, *Chem. Phys.* **293**, 202 (1998).
- [49] K. Michaelian, *Phys. Rev.* **60**, 2000 (1999).
- [50] Alina Bruma, Ramli Ismail, L. Oliver Paz-Borbon, et al., *Nanoscale* **5**, 646 (2013).
- [51] Kleinman, Leonard y Bylander, D. M., *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982).
- [52] Zhang, Meng y Yang, Su-Bin y Feng, Xiao-Juan y Zhao, Li-Xia y Zhang, Hong-Yu y Luo, You-Hua, *Eur. Phys. J. D* **67**, 11 (2013)
- [53] Häkkinen, Hannu y Yoon, Bokwon y Landman, Uzi y Li, Xi y Zhai, Hua-Jin y Wang, Lai-Sheng, *J. Phys. Chem. A* **107**, 6168 (2003).
- [54] Guvelioglu, Galip H. y Ma, Pingping y He, Xiaoyi y Forrey, Robert C. y Cheng, Hansong, *American Physical Society* **73**, 155436 (2006).
- [55] <http://cccbdb.nist.gov/exp2.asp?casno=12190704> 1999
- [56] Pakiari, A. H. y Jamshidi, Z., *J. Phys. Chem. A* **48**, 9212 (2010).
- [57] Zhao, Ya-Ru y Kuang, Xiao-Yu y Zheng, Bao-Bing y Li, Yan-Fang y Wang, Su-Juan, *J. Phys. Chem. A* **115**, 569 (2011).
- [58] Juarez L.F. Da Silva y Catherine Stampfl y Matthias Scheffler, *Surf. Sci.* **600**, 703 (2006).
- [59] E.Yu. Zarechnaya y N.V. Skorodumova y S.I. Simak y B. Johansson y E.I. Isaev, *Comp. Mat. Sci.***43**, 522 (2008).
- [60] CHARLES KITTEL, “Introduction to Solid State Physics”, John Wiley & Sons,Inc, 2005.
- [61] Neil W.Ashcroft, N.David Mermin, “Solid State Physics”, Harcourt College Publishers, 1976.
- [62] Guvelioglu, Galip H. y Ma, Pingping y He, Xiaoyi y Forrey, Robert C. y Cheng, Hansong, *Phys. Rev. B* **73**, 155436 (2006).
- [63] <http://xxx.tau.ac.il/abs/0805.1396> 2008
- [64] [http://www.mcgraw-hill.es/bcv/tabla\\_periodica/defi/definicion\\_radio\\_atomico.html](http://www.mcgraw-hill.es/bcv/tabla_periodica/defi/definicion_radio_atomico.html) 2015
- [65] L. Vitos y A.V. Ruban y H.L. Skriver y J. Kollár, *Surf. Sci.* **411**, 186 (1998).
- [66] <http://www.sciencegeek.net/tables/Electronegativity.pdf> 2014

- [67] Fuyi Chen y Roy L. Johnston, *Acta Materialia* **56**, 2374 (2008).
- [68] Soto, J. R. y Molina, B. y Castro, J. J., *RSC Adv.* **4**, 8157 (2014).
- [69] Heard, Christopher J. y Johnston, Roy L., *Eur. Phys. J. D* **67**, 34 (2013).
- [70] Wang, Lei-Ming y Pal, Rhitankar y Huang, Wei y Zeng, Xiao Cheng y Wang, Lai-Sheng, *J. Chem. Phys.* textbf132, 054305 (2010).
- [71] Heiles S, Logsdail AJ, Schafer R, Johnston RL., *Nanoscale* **4**, 1109 (2012).
- [72] Assadollahzadeh, Behnam y Schwerdtfeger, Peter, *J. Chem. Phys.* **131**, 064306 (2009).
- [73] Jackson, Koblar A., *Phys. Rev. B* **47**, 9715 (1993).
- [74] Jena, P. y Rao, B.K. y Khanna, S.N., "Physics y Chemistry of Small Clusters", pp. 435-438, Springer US, 1987.
- [75] Lecoultre, S. y Rydlo, A. y Félix, C. y Buttet, J. y Gilb, S. y Harbich, W., *J. Chem. Phys.* **134**, 074303 (2011).
- [76] Fernández, Eva M. y Soler, José M. y Garzón, Ignacio L. y Balbás, Luis C., *Phys. Rev. B* **70**, 165403 (2004).
- [77] Jug, Karl y Zimmermann, Bernd y Calaminici, Patrizia y Koster, Andreas M., *J. Chem. Phys.* **116**, 4497 (2002).
- [78] Guzmán-Ramírez, G. y Aguilera-Granja, F. y Robles, J., *Eur. Phys. J. D* **57**, 49 (2010).
- [79] Pakiari, A. H. y Jamshidi, Z., *J. Phys. Chem. A* **111**, 4391 (2007).
- [80] Howard, James A. y Sutcliffe, Roger y Mile, Brynmor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1449 (1983).
- [81] Yoon, Bokwon y Häkkinen, Hannu y Landman, Uzi, *J. Phys. Chem. A* **107**, 4066 (2003).
- [82] Wu, X. y Senapati, L. y Nayak, S. K. y Selloni, A. y Hajaligol, M., *J. Chem. Phys.* **117**, 4010 (2002).
- [83] Sergey A. Varganov, Ryan M. Olson, Mark S. Gordon, y Horia Metiu, *J. Chem. Phys.* **119**, 2531 (2003).
- [84] Häkkinen, Hannu y Yoon, Bokwon y Landman, Uzi y Li, Xi y Zhai, Hua-Jin y Wang, Lai-Sheng, *J. Phys. Chem. A* **107**, 6168 (2003).
- [85] Furche, Philipp y Ahlrichs, Reinhart y Weis, Patrick y Jacob, Christoph y Gilb, Stefan y Bierweiler, Thomas y Kappes, Manfred M., *J. Chem. Phys.* **117**, 6982 (2002).
- [86] Tanwar, Akhilesh y Fabiano, Eduardo and Trevisanutto, Paolo Emilio y Chiodo, Letizia y Della Sala, Fabio, *Eur. Phys. J. B* **86**, 161 (2013).
- [87] Li Xiao y Lichang Wang, *Chem. Phys. Lett.* **392**, 452 (2004).
- [88] Zhao, Yu y Li, Zhenyu y Yang, Jinlong, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 2329 (2009).
- [89] Wang, Jinlan y Wang, Guanghou y Zhao, Jijun, *Phys. Rev. B* **66**, 035418 (2002).

- [90] Häkkinen, Hannu y Landman, Uzi, *Phys. Rev. B* **62**, R2287 (2000).
- [91] Jain, PrashantK., *Struct. Chem.* **16**, 421 (2005).
- [92] Huang, Wei y Pal, Rhitankar y Wang, Lei-Ming y Zeng, Xiao Cheng y Wang, Lai-Sheng, *J. Chem. Phys.* **132**, 054305 (2010).
- [93] Johansson, Mikael P. y Lechtken, Anne y Schooss, Detlef y Kappes, Manfred M. y Furche, Filipp, *Phys. Rev. A* **77**, 053202 (2008).
- [94] Gruene, Philipp y Rayner, David M. y Redlich, Britta y van der Meer, Alexander F. G. y Lyon, Jonathan T. y Meijer, Gerard y Fielicke, André, *Sci.* **321**, 674 (2008).
- [95] Assadollahzadeh, Behnam y Schwerdtfeger, Peter, *J. Chem. Phys.* **131**, 064306 (2009).
- [96] Domingos D.C. Rodrigues, Augusto M. Nascimento, Hélio A. Duarte, Jadson C. Belchior, *Chem. Phys.* **349**, 91 (2008).
- [97] R. A. LORDEIRO, F. F. GUIMARAES, J. C. BELCHIOR, R. L. JOHNSTON, *International Jour. of Quan. Chem.* **95**, 112 (2003)
- [98] J.A. ASCENCIO, H.B. LIU, U. PAL, A. MEDINA y Z.L. WANG, *MICROSCOPY RESEARCH AND TECHNIQUE* **69**, 522 (2006).
- [99] Lang, Sandra M. and Claes, Pieterjan y Cuong, Ngo Tuan y Nguyen, Minh Tho y Lievens, Peter y Janssens, Ewald, *J. Chem. Phys.* **135**, 224305 (2011).
- [100] Wang, Huai-Qian y Kuang, Xiao-Yu y Li, Hui-Fang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 5156 (2010).
- [101] Hari Singh Nalwa, Ed., “Handbook of Thin Films Materials”, Vol.5, Elsevier, 2002.
- [102] Kuang, Xiangjun y Wang, Xinqiang y Liu, Gaobin, *Transition Met. Chem.* **36**, 643 (2011).
- [103] Zorriasatein, Shahab y Joshi, Kavita y Kanhere, D. G., *J. Chem. Phys.* **128**, 184314 (2008).
- [104] Guo Jian-Jun y Wei Cheng-Fu y Yang Ji-Xian y Die Dong, *Chin. Phys. B* **19**, 113601 (2010).
- [105] YANG Ji-xian ,GUO Jian-jun, *Journal of Xihua University, Nat. Sci.* **29**, 4 (2010).
- [106] Nazmul Islam, Dulal C. Ghosh, *Jour. of Quan. Inf. Sci.* **1**, 3 (2011).
- [107] Pablo Mora, Ed., “LA FÍSICA CONTEMPORANEA”, TOMO 2, Universidad Autónoma de Mexico, 1983
- [108] H.S Nalwa, Ed., “Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology”, Volume 8, pp. 9-40, USA, 2004.
- [109] Jaque, Pablo y Toro-Labbé, Alejandro, *J. Chem. Phys.* **117**, 3208 (2002).