



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y
ELECTRÓNICAS DE CÚMULOS
SUBNANOMÉTRICOS DE PLATA (Ag)
FUNCIONALIZADOS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A:

MARIO ADRIÁN COLÍN VALERO

DIRECTOR DE TESIS:

Dra. BERTHA MOLINA BRITO

Cd. Universitaria, CDMX 2018





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.

1. Datos del alumno

Colín

Valero

Mario Adrián

66421682

Universidad Nacional Autónoma de

México

Facultad de Ciencias

Física

305099891

2. Datos del tutor

Dra

Bertha

Molina

Brito

3. Datos del sinodal 1

Dra

Renela María

Valladares

Mc Nelis

4. Datos del sinodal 2

Dr

Lauro Oliver

Paz

Borbón

5. Datos del sinodal 3

Dr

Tomás

Rocha

Rinza

6. Datos del sinodal 4

Dra

Vicenta

Sánchez

Morales

7. Datos del trabajo escrito

Propiedades estructurales y electrónicas de cúmulos
subnanométricos de plata (Ag) funcionalizados

88p

2018

En primer lugar doy gracias a Dios por guiarme a lo largo de mi vida y por permitirme disfrutar a mí familia y amigos. Agradezco a mi familia por apoyarme y motivarme a concluir este proyecto, en especial a mis padres María del Rosario Valero Becerril, Raymundo Colín Chávez y a mis hermanos Gabriela Rodríguez Valero, Fabián Colín Soto y Gregorio Daniel Colín Valero. Esta es una de las muchas satisfacciones que espero les daré. A todos mis amigos, que sintieron mi ausencia mientras trabajaba en esta tesis, espero darles más de mi tiempo, ya que son parte de mi motivación diaria por superarme a mi mismo.

Agradezco a mi asesor de tesis la Dra. Bertha Molina Brito por haberme brindado su conocimiento científico, por su continua guía y por la paciencia que demostró ante las dificultades que surgieron durante el desarrollo de esta tesis. Mi agradecimiento también va dirigido hacia el Dr. Jorge Ramón Soto Mercado, hacia el MenCelM Pedro Francisco Santiago por sus asesorías, consejos y apoyo en la finalización de este trabajo de investigación y gracias a mis sinodales, Dra. Renela María Valladares Mc Nelis, Dr. Lauro Oliver Paz Borbón, Dr. Tomás Rocha Rinza, y a la Dra. Vicenta Sánchez Morales por sus comentarios, sugerencias y correcciones a mi tesis.

Estoy sumamente agradecido con la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), de la cual formo parte desde hace trece años, por no solo darme una educación de calidad sino también haberme permitido conocer a todos mis compañeros y amigos presentes y pasados, quienes compartieron y comparten su conocimiento, alegrías y tristezas conmigo.

Agradezco a la Dirección General de cómputo y de Tecnologías de la Información (**DGTIC-UNAM**) por los recursos otorgados en "Miztli" a través de los proyectos **SC16-1-IG-83** y **LANCAD-UNAM-DGTIC-298**. También agradezco la beca de Licenciatura otorgada por la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (**DGAPA-UNAM**) a través del proyecto **PAPIIT-IN115515** del cual se deriva esta tesis.

Resumen

Las nanopartículas y cúmulos de plata funcionalizados han surgido como potentes agentes antivirales, por lo que el estudio teórico de las propiedades electrónicas y estructurales de estas partículas es importante, ya que puede ser utilizado como guía para su preparación y caracterización experimental. Esto puede ser alcanzado en parte por medio de la variación sistemática de la composición del sistema $Ag_n(SCH_3)_m$ (tanto con el número de átomos de plata, n , como con el número de ligandos metilsulfanil, m), dando lugar a la predicción de especies moleculares con las propiedades electrónicas, estructurales y ópticas que se desee. En este trabajo se obtienen y estudian los isómeros de cúmulos de Ag_n ($n = 1-3$) más estables y se funcionalizan con ligandos metilsulfanil (SCH_3), para obtener moléculas estables de fórmula $Ag_n(SCH_3)_m$ ($n = 1-3, m = 1, \dots, n + 1$). La estabilidad es calculada empleando técnicas de primeros principios, como lo es la Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT por su acrónimo en inglés). Este tipo de cálculos, basados en la estructura electrónica del sistema, contribuyen a un mayor entendimiento sobre los mecanismos de recubrimiento y de crecimiento de los nanocúmulos de plata funcionalizados. Así mismo, contribuyen en la determinación de la influencia de la adsorción sistemática de ligandos a los cúmulos de plata, la identificación de parámetros y configuraciones estructurales estables característicos de estos sistemas y de las propiedades electrónicas (brecha HOMO-LUMO, distribución de carga y orbitales moleculares) de los complejos más estables. Se concluye que los ligandos más favorecidos energéticamente son los motivos tipo grapa $SCH_3-Ag-SCH_3$, las formaciones en *bridge* del átomo de azufre en configuración *trans* y las configuraciones en zig-zag $SCH_3-Ag-SCH_3-Ag-SCH_3$. Los resultados señalan un comportamiento par-impar de incremento y disminución en la energía de adsorción (E_{ads}) de estos ligandos al ser adsorbidos sobre cúmulos de plata Ag_n . Asimismo, se obtiene un comportamiento de incremento y disminución par-impar de la brecha de energía HOMO-LUMO en función del número par o impar de electrones contenidos en el sistema.

Índice general

Capítulo 1 Introducción	1
1.1 Motivación	2
1.2 Objetivos	3
1.2.1 Objetivos generales	3
1.2.2 Objetivos particulares	3
1.3 Antecedentes	4
1.3.1 Cúmulos de átomos de plata (Ag_n , $n = 1-3$)	4
1.3.2 Cúmulos de plata funcionalizados con ligandos metilsulfanil SCH_3	6
Capítulo 2 Marco teórico y metodología.	9
2.1 La aproximación de Born-Oppenheimer	10
2.2 Los Teoremas de Hohenberg-Kohn	11
2.3 El método Kohn-Sham	15
2.4 Aproximación Regular de Orden Cero	18
2.5 Función base tipo Slater y tipo Gaussiano	22
2.6 Conjunto TZ2P de funciones base	22
2.7 El funcional de intercambio y correlación PBE	23
2.8 Conceptos empleados en la descripción de los sistemas estudiados	24
2.8.1 Energía de enlace relativa	24
2.8.2 Grupos Puntuales de Simetría	24
2.8.3 Distancia media interatómica de la plata en bulto	25
2.8.4 Orbitales frontera HOMO y LUMO	25
2.8.5 Energía de adsorción	26
2.8.6 Carga de Mülliken	26
2.9 Moléculas base	27
2.10 Método computacional	28
Capítulo 3 Análisis de resultados	30
3.1 Cúmulos de plata Ag_n ($n = 2$ y 3)	31
3.2 Ligando metilsulfanil SCH_3	34
3.3 Isómeros estables $Ag(SCH_3)_m$ [$m = 1$ y 2]	35
3.4 Isómeros estables $Ag_2(SCH_3)_m$ [$m = 1, 2$ y 3]	39
3.4.1 Ag_2SCH_3	39
3.4.2 $Ag_2(SCH_3)_2$	42
3.4.3 $Ag_2(SCH_3)_3$	46
3.5 Isómeros estables $Ag_3(SCH_3)_m$ [$m = 1, 2, 3$ y 4]	51
3.5.1 I- Ag_3SCH_3	51
3.5.2 I- $Ag_3(SCH_3)_2$	53
3.5.3 I- $Ag_3(SCH_3)_3$	57
3.5.4 I- $Ag_3(SCH_3)_4$	62
3.5.5 L- Ag_3SCH_3	65
3.5.6 L- $Ag_3(SCH_3)_2$	65
3.5.7 L- $Ag_3(SCH_3)_3$	67
Conclusiones	72
Bibliografía	74
Apéndice	80

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo se describen la motivación y los objetivos, generales y particulares, en que se enfoca el presente estudio teórico. Existen ya varios estudios teóricos que tratan la caracterización de las propiedades estructurales y electrónicas de cúmulos de átomos de plata, desnudos o funcionalizados. Se hace un breve resumen de los resultados reportados en la literatura para subnanocúmulos de plata desnuda Ag_n ($n = 1-3$) y complejos de plata $Ag_n(SCH_3)_m$ ($n = 1-3$, $m = 1, \dots, n+1$), los cuales se abordan en este trabajo.

1.1 Motivación

Se sabe que virus potencialmente mortales para el ser humano (tales como el Virus de la Inmunodeficiencia Humana (VIH), el virus del herpes y el virus del ébola, entre otros) poseen la capacidad innata de desarrollar cada vez más resistencia a las drogas antivirales convencionales empleadas para inhibirlos, por ello es necesario desarrollar antivirales alternativos seguros y potentes.^[1] En este contexto, los materiales a escala nanométrica han surgido como potentes agentes antivirales debido a las posibilidades que ofrecen sus propiedades químicas y físicas únicas.^[1] En particular, recientemente se reportó que las nanopartículas de plata funcionalizadas son efectivas como agentes antivirales.^[1] Por otro lado, algunos estudios han demostrado que partículas de plata tioladas con núcleo metálico subnanométrico exhiben propiedades antibacteriales superiores hacia un amplio espectro de bacterias comparadas con antibióticos tradicionales.^[2, 3]

Se debe recalcar que el tamaño de un cúmulo es de gran importancia para su posible interacción con las células infectadas, pero, debido a que su tamaño es tan pequeño, aún un átomo de plata adicional, o un ligando más, cambian drásticamente sus propiedades físico-químicas.^[4] La estructura del cúmulo es otro factor que influye en sus propiedades físico-químicas, y por esta razón la determinación estructural de estas especies, tanto teórica como experimentalmente, es uno de los temas que han atraído gran atención en los últimos años.^[1]

Cabe señalar que comparada con los nanocúmulos de oro funcionalizados, la síntesis y resolución de la estructura de nanocúmulos de plata tiolados representa un mayor desafío debido a su menor estabilidad en solución bajo condiciones atmosféricas, lo cual se refleja en los pocos cúmulos estables que han sido reportados en la literatura comparados con los de oro tiolado.^[5]

El estudio teórico de las propiedades electrónicas y estructurales de cúmulos subnanométricos de plata funcionalizados es importante, ya que puede ser empleado como una guía para la preparación y caracterización experimental de estos sistemas, estrategia que ya ha sido utilizada en la síntesis de cúmulos de oro funcionalizado.^[6, 7] Esto puede ser alcanzado por medio de la variación sistemática de la composición del sistema $Ag_n(SCH_3)_m$ (número átomos de plata, n , versus número de ligandos metilsulfanil, m), dando lugar a la predicción de especies moleculares con las propiedades electrónicas, estructurales y ópticas que se desee.^[8] En particular, la predicción y caracterización de las propiedades electrónicas y estructurales de motivos geométricos característicos de crecimiento y recubrimiento del núcleo metálico subnanométrico, es un paso fundamental dentro de este estudio para un mayor entendimiento de estas especies.

1. 2 Objetivos

1.2.1 *Objetivos generales*

Aplicar un esquema de cálculos basado en la Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT por su acrónimo en inglés) para caracterizar y estudiar los isómeros más estables de plata desnuda Ag_n ($n = 1-3$) y funcionalizarlos con ligandos metilsulfanil SCH_3 para predecir las moléculas más estables de fórmula $Ag_n(SCH_3)_m$ ($n = 1-3$, $m = 1, \dots, n+1$), con el propósito de contribuir a obtener un mayor entendimiento sobre los mecanismos de recubrimiento y crecimiento de los nanocúmulos de plata y de sus propiedades electrónicas.

1.2.2 *Objetivos particulares*

- Determinar la influencia de la adsorción sistemática de ligandos metilsulfanil SCH_3 en las propiedades estructurales y electrónicas de los cúmulos de plata aquí considerados.
- Identificar parámetros y configuraciones estructurales estables característicos de estos sistemas.
- Calcular y analizar propiedades electrónicas (brecha HOMO-LUMO, distribución de carga y orbitales moleculares) de los complejos más estables, para identificar los sitios más probables de recubrimiento.

1.3 Antecedentes

Las propiedades físicas, químicas y biológicas únicas de los nanocúmulos de plata tiolados hacen de ellos excelentes candidatos para aplicaciones biomédicas, tales como agentes antimicrobianos, biosensores y para aplicaciones en bioimagen.^[5] Sin embargo, la síntesis de estos nanocúmulos ha sido difícil de concretar a diferencia de los cúmulos de oro tiolado, cuya síntesis ha alcanzado mayor grado de desarrollo gracias al esfuerzo combinado de teóricos y experimentales, quienes han propuesto diferentes modelos para describir y predecir la estructura del núcleo de oro y su mecanismo de recubrimiento,^[6, 9] lo cual ha conducido a la síntesis de una serie de cúmulos de oro funcionalizados, llegándose a la conclusión de que el recubrimiento del núcleo está dominado por motivos tipo grapa $-RS-Au-SR-$ y $-RS-Au-SR-Au-SR-$.^[6]

Para plata tiolada se muestran escasos resultados en la literatura, tanto teóricos como experimentales, y no se ha precisado un modelo de recubrimiento del núcleo metálico de plata, aunque las estructuras propuestas para los cúmulos sintetizados muestran motivos de recubrimiento estructurales análogos a los identificados para cúmulos de oro.^[10-17]

Por lo anterior, es de gran interés el estudio de estructuras $Ag_n(SCH_3)_m$ [$n = 1-3$ y $m = 1-4$] que resulten estructuralmente estables y sean semejantes a los distintos motivos estructurales aislados que recubren los cúmulos de oro. A continuación se hace una revisión bibliográfica acerca de los antecedentes para cúmulos de plata Ag_n ($n = 1-3$) y cúmulos de plata funcionalizados $Ag_n(SCH_3)_m$ [$n = 1-3$ y $m = 1-4$] con el fin de comparar con nuestros resultados.

1.3.1 Cúmulos de átomos de plata (Ag_n , $n = 1-3$)

Z. Tian et al.^[18] exploraron mecanismos de formación de cúmulos de plata Ag_n ($n = 2-6$). Efectuaron cálculos *ab initio* de optimización geométrica sobre todas las estructuras utilizadas como reactivos, intermediarios, estados de transición, así como en productos finales, usando el método de perturbaciones de Moller-Plesset de segundo orden (MP2 por sus siglas en inglés),^[19] en conjunción con los potenciales nucleares efectivos relativistas de Bonačić-Kouteký's (11e-RECP^[20]) y el correspondiente conjunto base (6s 5p 5d/5s 3p 2d). Las frecuencias de vibración (sin escalamiento) se calcularon dentro del mismo nivel de teoría para caracterizar las estructuras estables de menor energía. Todos los cálculos se realizaron por medio del software Gaussian-98.^[21] Los isómeros estables de energía más baja, dos y tres átomos de plata, obtenidos se muestran en la Figura 1. Los autores reportan dos isómeros para el trímero de plata, un triángulo isósceles y un trímero lineal. Estas estructuras no presentan frecuencias de vibración imaginarias, por lo que corresponden a puntos mínimos en la superficie de energía potencial (son moléculas estables).

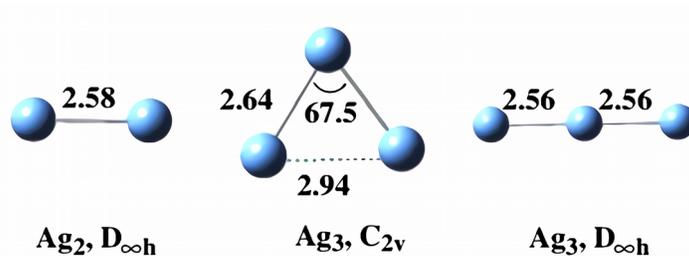


Figura 1. Cúmulos de plata (Ag_n, n = 2 y 3) estables de energía más baja reportados por Z. Tian et al.^[18] Se muestra para cada cúmulo el grupo de simetría, las distancias de enlace (Å) y los ángulos de enlace (°) más relevantes. El ángulo entre los tres átomos de plata en el trímero lineal es de 180°.

W. Zhang et al.^[22] efectuaron una búsqueda global de cúmulos de plata Ag_n (n = 2-34) de energía más baja, y realizaron la caracterización de algunas de sus propiedades electrónicas relacionadas con la estabilidad de los mismos. Todos los cálculos en este estudio fueron realizados dentro del marco de trabajo de la Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT por su acrónimo en inglés) implementado en el paquete Dmol^[23] en Materials Studios,^[24] en el nivel del funcional Perdew-Wang 1991 (PW91^[25]). Se adoptó el pseudopotencial seminuclear (DSPP^[26]) como aproximación para el tratamiento del núcleo y se eligió una doble función numérica con polarización (DNP^[27]) como conjunto base. Todas las estructuras en este estudio fueron relajadas hasta que la tolerancia en la convergencia de la energía alcanzó 1.0X10⁻⁵ Hartree (1 Hartree = 27.2114 eV). El isómero estable de energía más baja Ag₃ obtenido (ver Figura 2) posee una estructura de triángulo. El análisis de frecuencias de estas estructuras arrojó únicamente frecuencias positivas, así que son mínimos locales estables. Las brechas HOMO-LUMO reportadas para estas estructuras son 2.0905 eV y 2.0023 eV respectivamente.

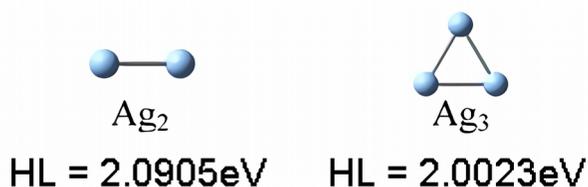


Figura 2. Cúmulos de plata estables de energía más baja, dímero (Ag₂) y trímero (Ag₃, en forma de triángulo), reportados por W. Zhang et al.^[22] Se indica el valor de la brecha HOMO-LUMO para cada cúmulo.

D. Tian et al.^[28] caracterizaron los isómeros de plata Ag_n (n = 3-22) de energía más baja y estudiaron sus propiedades electrónicas, usando cálculos de algoritmos genéticos (GA por sus siglas en inglés) seguidos de una optimización local por medio de la DFT. Los mínimos locales de la simulación de GA fueron completamente relajados usando técnicas de la DFT sin ningún tipo de restricción en la geometría. Se adoptó el funcional de intercambio y correlación PW91^[25] dentro de la aproximación de gradiente generalizado (GGA^[29]), así como un pseudopotencial DSPP^[30] y una base numérica DNP^[27] que incluye funciones de polarización "d", tal como son implementadas en Dmol^[23]. El dímero Ag₂ de energía más baja presenta una distancia Ag-Ag de 2.58 Å. El trímero de energía más baja es una estructura plana de geometría triangular perteneciente al grupo de simetría D_{3h} y con una brecha HOMO-LUMO menor a 0.25 eV. No se calcularon frecuencias de vibración imaginarias en ambos.

1.3.2 Cúmulos de plata funcionalizados con ligandos metilsulfanil SCH₃

L. Gell et al.^[8] llevaron a cabo un estudio teórico de las propiedades ópticas y estructurales de ciertos cúmulos de plata funcionalizados con ligandos metilsulfanil SCH₃. Consideraron sistemas con n átomos de plata (Ag _{n}) y x ligandos en complejos aniónicos de fórmula química [Ag _{n} (SCH₃) _{x}]⁻. Implementaron un método de la Teoría del Funcional de la Densidad para determinar las propiedades de dichos complejos, empleando el funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE^[31]) y el potencial nuclear efectivo relativista (RECP^[32]) del grupo Stuttgart para los átomos de plata. Se usó la base orbital atómica de valencia polarizada (TZVP^[33]) para el resto de los átomos. Una búsqueda estructural intensiva les reveló que los isómeros de energía más baja, de entre todas las especies investigadas, están conformados por un núcleo de plata y un conjunto de ligandos descritos por los autores como “tipo grapa”, de composición S–Ag–S y S–Ag–S–Ag–S (L1 y L2 respectivamente Figura 3).

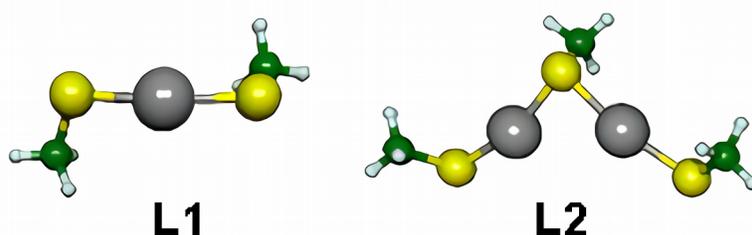


Figura 3. Ligandos tipo grapa L1 y L2 incorporados en las estructuras estables [Ag _{n} (SCH₃) _{x}]⁻ de energía más baja reportadas por L. Gell et al.^[8] Se muestran en color gris los átomos de plata, en amarillo los de azufre, en verde los de carbono y en blanco los de hidrógeno.

Las distancias Ag–Ag entre una plata perteneciente a un ligando y una plata contenida en un núcleo de plata (de 3.1 Å a 3.2 Å) es significativamente mayor que la distancia entre dos platas contenidas en el núcleo (2.8 Å a 2.9 Å), lo cual permite distinguir los componentes del núcleo de aquellos que conforman los ligandos. La molécula [Ag₂ + L1]⁻ (Figura 4), que presenta un núcleo Ag₂ (resaltado con color rojo) enlazado con un ligando tipo grapa L1, es de particular interés para el trabajo de esta tesis.

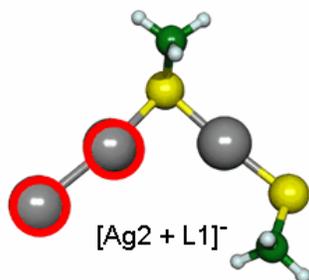


Figura 4. Molécula [Ag₃ + L1]⁻ calculada por L. Gell et al.,^[8] cuya geometría es de relevancia en el presente trabajo. La notación [Ag₂ + L1]⁻ indica que se tiene un dímero de plata funcionalizado con un ligando tipo grapa L1 (ver Figura 3). En color gris los átomos de plata, en amarillo los de azufre, en verde los de carbono y en blanco los de hidrógeno.

Siguiendo con la revisión bibliográfica, en un estudio teórico computacional J. A. S. Howell^[34] empleó métodos de la DFT para calcular algunas estructuras de anillo simple de fórmula química $M_n(\text{SCH}_3)_n$ ($M = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$; $n = 2-6$). Los cálculos fueron realizados con el software Gaussian-03,^[35] usando una base LANL2DZ^[36] (Los Alamos National Laboratory 2 double zeta) y el funcional de intercambio y correlación B3PW91^[37] (Becke three-parameter Perdew-Wang 1991). Los cálculos de frecuencia para las estructuras de energía más baja no presentan frecuencias imaginarias. Las frecuencias calculadas fueron escaladas por un factor de 0.9613. Todas las moléculas fueron optimizadas a partir de moléculas base $M_n(\text{SCH}_3)_n$ de geometría plana. Las moléculas de relevancia en [34] para este trabajo de tesis son ilustradas en la Figura 5.

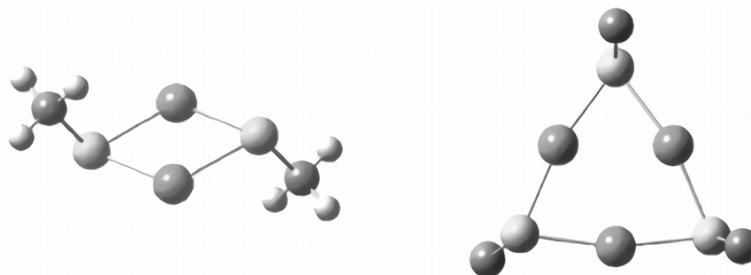


Figura 5. Moléculas predichas por J. A. S. Howell,^[34] y que son de interés para el presente trabajo. A la izquierda una molécula de fórmula química $\text{Ag}_2(\text{SCH}_3)_2$ y a la derecha una de fórmula $\text{Ag}_3(\text{SCH}_3)_3$. Los átomos de hidrógeno en la molécula de la derecha han sido omitidos por el autor para facilitar su visualización. Los átomos de mayor tamaño son los de plata (en un tono gris), le siguen en tamaño los átomos de azufre (en tono gris claro) y los átomos de carbono (en tono gris oscuro). Los átomos de hidrógeno son los más pequeños.

La Tabla 1 contiene los parámetros estructurales reportados por J. A. S. Howell^[34] para cada una de las moléculas en la Figura 5. Los átomos de hidrógeno en la molécula de la derecha han sido omitidos por el autor para facilitar su visualización, pero se distribuyen en configuración tetraedral con los átomos de carbono y de azufre.

Tabla 1. Promedio de la distancia Ag-Ag y de los ángulos S-Ag-S y Ag-S-Ag en las moléculas de la Figura 5.

Estructura	Ag-Ag (Å)	S-Ag-S (°)	Ag-S-Ag (°)
$\text{Ag}_2(\text{SCH}_3)_2$	2.8	114	66
$\text{Ag}_3(\text{SCH}_3)_3$	3.1	164-165	75

En el artículo de J. A. S. Howell^[34] también se incluyen Figuras del HOMO para el ligando radical metanotiol $[\text{SCH}_3]^-$ y para la molécula AgSCH_3 (Figura 6). El segundo HOMO mencionado en realidad se reportó para la molécula CuSCH_3 , pero se menciona en el mismo artículo que el HOMO de AgSCH_3 es muy similar. Se busca comparar la distribución de estos orbitales moleculares con el de sus posibles isómeros estructurales en los resultados de este trabajo.

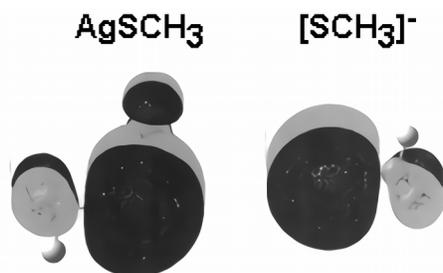


Figura 6. HOMO del isómero estable AgSCH_3 de menor energía y del ligando $[\text{SCH}_3]^-$ reportados por J. A. S. Howell.^[34] Ambos HOMO se distribuyen principalmente en torno del átomo de azufre.

K. A. Kacprzak et al.^[38] llevan a cabo una caracterización teórica de las propiedades estructurales, electrónicas y vibracionales de ciertos cúmulos anulares de cobre, plata y oro tiolados por medio de la DFT. Se implemento el método del proyector de ondas aumentadas (PAW, acrónimo en inglés).^[39] El funcional de intercambio-correlación empleado es PBE.^[31] Se utiliza una aproximación de núcleo congelado,^[40] que junto con los proyectores, tienen correcciones relativistas escalares para Cu, Ag y Au.^[41] En la Figura 7 se muestra a la izquierda una molécula de fórmula molecular $\text{Ag}_2(\text{SCH}_3)_2$ y a la derecha otra de fórmula $\text{Ag}_3(\text{SCH}_3)_3$, obtenidas por K. A. Kacprzak et al., y que son de interés para este trabajo de tesis.



Figura 7. Isómeros estables entre las moléculas reportadas por K. A. Kacprzak et al.^[38] La molécula de la izquierda es de fórmula química $\text{Ag}_2(\text{SCH}_3)_2$ y la de la derecha de fórmula $\text{Ag}_3(\text{SCH}_3)_3$. En color naranja los átomos de plata, en amarillo de los de azufre, en gris los de carbono y en blanco los de hidrógeno.

En ambas estructuras de la Figura 7 los ligandos SCH_3 se enlazan en configuración *bridge*, dando lugar a anillos cerrados. Estas moléculas poseen una geometría predominantemente plana. La molécula de la izquierda $[\text{Ag}_2(\text{SCH}_3)_2]$ está orientada en configuración *cis* y su energía se encuentra por encima de su isómero *trans* en aproximadamente 40 meV. En cuanto a la molécula de la derecha $[\text{Ag}_3(\text{SCH}_3)_3]$, de configuración *trans*, su isómero *cis* es más alto en energía por cerca de 20 meV. Algunos de los parámetros estructurales más importantes de las estructuras en la Figura 7 se reportan en la Tabla 2. Cabe mencionar que en la referencia [38] original (ver Tabla 2 de este artículo) se verifica que el ángulo S–Ag–S converge a 180° con el incremento en el tamaño del cúmulo y que la brecha HOMO-LUMO más pequeña calculada para los dímeros es 2.13 eV.

Tabla 2. Valores promedio de las distancias Ag–S, S–C, Ag–Ag y de los ángulos planos Ag–S–Ag, S–Ag–S de las moléculas en la Figura 7 reportadas por K. A. Kacprzak et al.^[38]

Estructura	Ag–S (Å)	S–C (Å)	Ag–Ag (Å)	Ag–S–Ag (°)	S–Ag–S (°)
$\text{Ag}_2(\text{SCH}_3)_2$	2.25	1.84	2.34	62	117
$\text{Ag}_3(\text{SCH}_3)_3$	2.19	1.84	2.58	72	166

Capítulo 2

Marco teórico y metodología

La Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT por su acrónimo en inglés), vista a través del método autoconsistente de Kohn-Sham, proporciona los fundamentos teóricos que se requieren para sustituir la complicada determinación de las propiedades de un sistema atómico o molecular de N electrones, por medio de la función de onda $3N$ dimensional, $\Psi(X_1, \dots, X_N)$, y su ecuación de Schrödinger asociada, por una mucho más simple determinación de las mismas por medio de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ del sistema en el estado base, y su propio esquema de cálculos. En este capítulo se explican a detalle los fundamentos de la teoría empleada en el presente trabajo y se describe cómo se construyeron cada una de las estructuras candidatas a mínimos locales, así como el método computacional usado para predecir aquellas de menor energía y su estabilidad.

2.1 La aproximación de Born-Oppenheimer

Determinar las propiedades estructurales y electrónicas de un sistema atómico o molecular compuesto por una gran cantidad de partículas es muy complicado como para ser simplemente llevado a la práctica, por lo que se requiere el uso de aproximaciones o supuestos adecuados para simplificar el problema. La aproximación de Born-Oppenheimer es fundamental, ya que desacopla el movimiento electrónico del movimiento nuclear,^[42] lo cual simplifica considerablemente los cálculos de estructura electrónica.

El operador Hamiltoniano de un sistema atómico o molecular de N electrones es

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}, \quad (1)$$

donde el primer término, expresado en unidades atómicas, es el operador de energía cinética de todos los núcleos,

$$\hat{T}_n = \sum_{\alpha=1} \left(-\frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \right), \quad (2)$$

aquí la letra griega α hace referencia a un núcleo de masa M_α . El segundo término es el operador de energía cinética para los N electrones,

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right), \quad (3)$$

con la letra i en referencia a las coordenadas espaciales \mathbf{r}_i del electrón i -ésimo. El tercer término es el operador de energía de interacción electrostática entre cada uno de los núcleos con cada uno de los electrones,

$$\hat{V}_{ne} = \sum_{i=1}^N \hat{v}(\mathbf{r}_i), \quad \hat{v}(\mathbf{r}_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|}, \quad (4)$$

donde Z_α es el número atómico del núcleo α con coordenadas espaciales \mathbf{R}_α . El cuarto término es el operador de energía de interacción electrostática entre electrones,

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i, j=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (5)$$

El quinto término es el operador de energía de interacción electrostática entre núcleos,^[43]

$$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1} \sum_{\beta \neq \alpha, \beta=1} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\beta - \mathbf{R}_\alpha|}, \quad (6)$$

En un sistema atómico o molecular, la masa de total de los núcleos es mucho mayor que la masa de los electrones que los orbitan. Por ejemplo, la masa del núcleo del átomo más ligero de la tabla periódica es alrededor de 1836 veces la del electrón (protio, isótopo del átomo de hidrógeno).^[44] Por lo tanto, el tiempo de respuesta del electrón es mucho más corto y se observa que la velocidad con la cual se desplazan los electrones en torno a los núcleos es mucho mayor que la velocidad con la cual los núcleos se desplazan en el espacio. De esta manera, la aproximación de Born-Oppenheimer consiste en suponer que los núcleos permanecen en aparente estado de reposo ante el movimiento de los electrones,^[42] lo cual tiene las siguientes consecuencias:

$$\hat{T}_e \gg \hat{T}_n, \quad \hat{T}_n \approx 0 \quad y \quad \hat{V}_{nn} = \text{constante}. \quad (7)$$

Por lo tanto, el Hamiltoniano (1) puede ser escrito como

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{V}_{nn}, \quad \hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}, \quad (8)$$

Donde \hat{H}_e es el Hamiltoniano que describe la dinámica electrónica del sistema y el operador \hat{V}_{nn} dará el valor esperado para la energía de interacción nuclear, constante e independiente de la dinámica electrónica. Por lo tanto, el estado del sistema atómico o molecular queda determinado únicamente por el Hamiltoniano electrónico \hat{H}_e de la Ecuación (8).

2.2 Los Teoremas de Hohenberg-Kohn

La energía electrónica del estado base (E_0) y la función de onda para dicho estado (Ψ_0) de un sistema atómico o molecular de N electrones, descrito por un Hamiltoniano como el de la Ecuación (8), se determinan por aplicación directa del principio variacional sobre el funcional de la energía

$$E_0[\Psi_0] = \min_{\Psi} E[\Psi], \quad E[\Psi] = \frac{\int \Psi^* \hat{H}_e \Psi dX^N}{\int \Psi^* \Psi dX^N}, \quad dX^N = dx_1 dx_2 \dots dx_N, \quad (9)$$

donde $\Psi = \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ denota a una función de onda de N electrones arbitraria.^[43] En general, la función de onda Ψ se toma normalizada, es decir, bajo la restricción

$$\int \Psi^* \Psi dX^N = 1. \quad (10)$$

La operación de integración es lineal, por ello, en términos de los operadores que componen el Hamiltoniano de la Ecuación (8), el funcional de la energía toma la forma

$$E[\Psi] = T_e[\Psi] + V_{ne}[\Psi] + V_{ee}[\Psi]. \quad (11)$$

El número de electrones por unidad de volumen en un estado arbitrario del sistema es la densidad electrónica para ese estado; la cual se define en términos de la función de onda de N electrones Ψ para el estado dado como

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \sum_{s_1} \int \int \cdots \int |\Psi|^2 ds_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \cdots d\mathbf{x}_N, \quad d\mathbf{x}_k = ds_k d\mathbf{r}_k \quad (k = 1, 2, \dots, N), \quad (12)$$

donde ds_k denota un cambio en la coordenada de espín del electrón k -ésimo y $d\mathbf{r}_k = dx dy dz$ un cambio infinitesimal en sus coordenadas espaciales.^[43] La Ecuación (12) es válida para cualquier densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ generada por una función de onda de N electrones arbitraria (no necesariamente de estado base). Por otro lado, se sabe que para cualquier operador Hermitiano \hat{A} es válido lo siguiente^[45]:

$$\int \Psi^* \hat{A} \Psi dX^N = \int (\hat{A} \Psi)^* \Psi dX^N = \left(\int (\hat{A} \Psi)^* \Psi dX^N \right)^* = \int (\hat{A} \Psi) \Psi^* dX^N. \quad (13)$$

Para el caso en que es \hat{A} el operador de la Ecuación (4), que es una suma de N operadores Hermitianos multiplicativos idénticos, cada uno de ellos actuando únicamente sobre las coordenadas del electrón i -ésimo, se tiene

$$\int \Psi^* \hat{V}_{ne} \Psi dX^N = \int \Psi^* \left(\sum_{i=1}^N \hat{v}(r_i) \right) \Psi dX^N = \sum_{i=1}^N \int \Psi^* \hat{v}(r_i) \Psi dX^N, \quad (14)$$

$$\int \Psi^* \hat{V}_{ne} \Psi dX^N = N \int \hat{v}(r_1) \Psi \Psi^* dX^N = \int v(r_1) \rho(r_1) d\mathbf{r}_1,$$

donde se hace uso del hecho de que los electrones son indistinguibles en mecánica cuántica y de que $v(r_1)$ es un valor propio del operador $\hat{v}(r_1)$. Entonces el funcional de la energía, Ecuación (11), se puede reescribir como

$$E[\Psi] = T_e[\Psi] + V_{ee}[\Psi] + \int v(r_1) \rho(r_1) d\mathbf{r}_1. \quad (15)$$

Es trivial que por medio de la Ecuación (12) Ψ_0 genere a $\rho_0(r)$, la densidad electrónica del estado base. Sin embargo, existe un número infinito de funciones de onda antisimétricas (no necesariamente para el estado base) que generan $\rho_0(r)$ a través de la Ecuación (12). Dada una de estas funciones de onda antisimétricas, digamos Ψ_{ρ_0} , ¿qué la distingue de Ψ_0 ? Véase de las Ecuaciones (9) y (15) que

$$E_0[\Psi_0] = \min_{\Psi_{\rho_0}} E[\Psi_{\rho_0}]$$

$$T_e[\Psi_0] + V_{ee}[\Psi_0] + \int v(r_1) \rho_0(r_1) d\mathbf{r}_1 = \min_{\Psi_{\rho_0}} \left[T_e[\Psi_{\rho_0}] + V_{ee}[\Psi_{\rho_0}] + \int v(r_1) \rho_0(r_1) d\mathbf{r}_1 \right] \quad (16)$$

$$\int \Psi_0^* (\hat{T}_e + \hat{V}_{ee}) \Psi_0 dX^N = \min_{\Psi_{\rho_0}} \int \Psi_{\rho_0}^* (\hat{T}_e + \hat{V}_{ee}) \Psi_{\rho_0} dX^N.$$

Entre todas las funciones de onda que generan a $\rho_0(\mathbf{r})$, la función Ψ_0 minimiza el valor esperado de $T_e + V_{ee}$. Por lo tanto, $\rho_0(\mathbf{r})$ es uno a uno con Ψ_0 en el estado base. Es así como en el estado base $\rho_0(\mathbf{r})$ es tal que la energía cinética total de todos los electrones (Ecuación 3) y sus interacciones mutuas (Ecuación 5) poseen un valor único bien definido. Así, el Hamiltoniano electrónico de la Ecuación (8), y con ello el resto de las propiedades electrónicas del sistema en el estado base, está determinado únicamente por el número N de electrones y por el potencial externo $v(\mathbf{r})$ (valor propio del operador monoeléctrico de la Ecuación (4)).

El primer Teorema de Hohenberg-Kohn^[43] establece que “*el potencial externo $v(\mathbf{r})$ está determinado, salvo una constante aditiva trivial, por la densidad electrónica $\rho_0(\mathbf{r})$ del estado base del sistema de N electrones*”. Esto se demuestra de la siguiente manera: sean $v(\mathbf{r})$ y $a(\mathbf{r})$ dos potenciales externos, no necesariamente coulombianos, que difieren por más que una constante aditiva trivial. Los respectivos Hamiltonianos para $v(\mathbf{r})$ y $a(\mathbf{r})$, \hat{H} y \hat{A} que son de la forma del Hamiltoniano electrónico de la Ecuación (8), aunque diferentes dan lugar a funciones de onda normalizadas para el estado base Ψ_0 y Φ_0 que generan la misma densidad $\rho_0(\mathbf{r})$ para sus estados base. Tomando Ψ_0 y Φ_0 como funciones de prueba para los Hamiltonianos \hat{A} y \hat{H} , respectivamente, se tiene por un lado

$$\begin{aligned}
 E_0 &< \int \Phi_0^* \hat{H} \Phi_0 dX^N \\
 E_0 &< \int \Phi_0^* \hat{A} \Phi_0 dX^N + \int \Phi_0^* (\hat{H} - \hat{A}) \Phi_0 dX^N \\
 E_0 &< A_0 + \int (v(\mathbf{r}) - a(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.
 \end{aligned} \tag{17}$$

Y por el otro

$$\begin{aligned}
 A_0 &< \int \Psi_0^* \hat{A} \Psi_0 dX^N \\
 A_0 &< \int \Psi_0^* \hat{H} \Psi_0 dX^N + \int \Psi_0^* (\hat{A} - \hat{H}) \Psi_0 dX^N \\
 A_0 &< E_0 - \int (v(\mathbf{r}) - a(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r},
 \end{aligned} \tag{18}$$

donde E_0 y A_0 son las energías de estado base para \hat{H} y \hat{A} , respectivamente. El resultado se debe a que estos Hamiltonianos solo difieren por los potenciales externos, ya que ambas funciones de onda minimizan el valor esperado de $T_e + V_{ee}$, siendo este un valor único en el estado base. Sumando las desigualdades (17) y (18) se llega a una contradicción, $E_0 + A_0 < A_0 + E_0$. Por lo tanto, $\rho_0(\mathbf{r})$ es uno a uno con $v(\mathbf{r})$ en el estado base. Además, ya que

$$\int \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N, \tag{19}$$

que en palabras quiere decir que $\rho_0(\mathbf{r})$ determina a N .^[43] Se sigue que $\rho_0(\mathbf{r})$ basta para determinar todas las propiedades electrónicas del sistema de N electrones en el estado base descrito por el Hamiltoniano \hat{H}_e de la Ecuación (8); en particular el valor esperado de los funcionales T_e y V_{ee} ,

$$T_e[\Psi_0] = T_e[\rho_0], \quad V_{ee}[\Psi_0] = V_{ee}[\rho_0]. \quad (20)$$

El segundo Teorema de Hohenberg-Kohn^[43] es el equivalente en términos de $\rho(r)$ del principio de mínima energía de la Ecuación (9): “para una densidad electrónica arbitraria $\rho(r)$ de un sistema de N electrones, con las restricciones de que sea positiva o nula y satisfaga la Ecuación (19),

$$E[\rho_0(r)] = \min_{\rho} E[\rho(r)]. \quad (21)$$

Con base en el primer teorema, es posible asociar un potencial externo $v(r)$ uno a uno con una densidad electrónica $\rho(r)$ dada para el estado base de un sistema de N electrones descrito por el Hamiltoniano \hat{H}_e de la Ecuación (8). De esta manera, existe una única función de onda Ψ para el estado base descrito por \hat{H}_e tal que:

$$E[\Psi] = \int \rho(r)v(r)dr + F_{HK}[\rho] = E[\rho], \quad F_{HK}[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho]. \quad (22)$$

El funcional $F_{HK}[\rho]$ es universal en el sentido de que no depende de $v(r)$; esta característica es interesante, ya que indica que la DFT no discrimina entre moléculas que contienen átomos ligeros y entre aquellas que contienen átomos pesados. Entonces se obtiene (21) por sustitución directa de (22) en (9), donde $\rho(r)$ implica una disposición electrónica distinta a $\rho_0(r)$ y, por tanto, una energía más elevada.

El principio definido por la Ecuación (21) requiere que se cumpla el principio estacionario para $\rho(r)$ (a través del método de multiplicadores de Lagrange^[46]) sujeto a la restricción de la Ecuación (19),

$$\frac{\delta}{\delta \rho(r)} \{E[\rho] - \mu[\int \rho(r)dr - N]\} = 0, \quad (23)$$

que da lugar a la ecuación

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} = v(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(r)}. \quad (24)$$

El factor μ en las Ecuaciones (24) y (25) es el multiplicador de Lagrange asociado a la restricción de la Ecuación (19). Una vez que se obtenga una forma explícita para $F_{HK}[\rho]$, se podrá resolver con exactitud la Ecuación (24), la ecuación base en la DFT.^[43]

2.3 El método Kohn-Sham

Ahora el reto dentro de la Teoría de la Funcional de la Densidad es la obtención de una forma explícita para el funcional $F_{HK}[\rho]$ (Ecuaciones 22 y 24). Esto es factible por medio de los fundamentos de la teoría cuántica convencional. Sin embargo, abordar este problema requiere una solución de la ecuación de onda en un espacio de $3N$ dimensiones, lo cual, para un valor de N relativamente grande es muy complicado como para ser llevado simplemente a la práctica. Por ello es necesario implementar un método que ofrezca una solución suficientemente cercana a la solución exacta. Se comienza por proponer una aproximación a la función de onda de $3N$ dimensiones. El principio de exclusión de Pauli exige que la función de onda, que represente un sistema con dos o más electrones, sea antisimétrica con respecto al intercambio de coordenadas (espaciales o de espín) de dos electrones cualesquiera.^[47] Una de las propuestas es aproximar la función de onda con el determinante de Slater, de forma que la función de onda se puede escribir como:

$$\Psi_D[\rho] = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_N) & \psi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}, \quad \psi_i(\mathbf{x}_i) = \varphi_i(\mathbf{r})\sigma(s), \quad (25)$$

el cual es un producto antisimetrizado de N funciones de onda ortonormales $\psi_i(\mathbf{x}_i)$, $i = 1, 2, 3, \dots, N$, una para cada electrón, cada una igual al producto de una función espacial $\varphi_i(\mathbf{r})$ y de una función espín $\sigma(s) = \alpha(s)$ ó $\beta(s)$, donde $\alpha(s)$ indica espín hacia arriba y $\beta(s)$ espín hacia abajo.^[43, 48] El término orbital es ampliamente utilizado en química para referirse a una función de onda de un electrón. El factor $1/\sqrt{N!}$ normaliza a $\Psi_D[\rho]$. Cabe aclarar que $\Psi_D[\rho]$ hace referencia a un funcional de $\rho(\mathbf{r})$, ya que para obtener una forma explícita para $F_{HF}[\rho]$, y resolver así la Ecuación (24), es necesario suponer que $\Psi_D[\rho]$ y $\rho(\mathbf{r})$ son la función de onda y la densidad electrónica para el estado base de un sistema de N electrones.

Utilizando la función de onda de la Ecuación (25), el funcional de la energía cinética de un sistema de N electrones, obtenido a partir de las Ecuaciones (3), (9) y (11), es simplemente

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | (-\frac{1}{2} \nabla_i^2) | \psi_i \rangle. \quad (26)$$

Sin embargo, el funcional $T_s[\rho]$ de la Ecuación (26) es solo una aproximación, dentro del modelo de los electrones independientes (que no interactúan entre sí), al valor exacto del funcional de la energía cinética $T_e[\rho]$, que se obtiene a través de la función de onda exacta.^[43] Por ello, $T_s[\rho]$ no basta para resolver la Ecuación (24), a través de $F_{HF}[\rho]$ (Ecuación (22)). Para resolver la Ecuación (24), se reescribe $F_{HF}[\rho]$ como

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + J_{ee}[\rho] + E_{xc}[\rho],$$

$$E_{xc}[\rho] = T_e[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J_{ee}[\rho], \quad (27)$$

$$J_{ee}[\rho] = \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2,$$

donde la segunda igualdad define la energía por intercambio y correlación electrónica $E_{xc}[\rho]$.^[43] Esta energía es la diferencia entre la energía del sistema en el cual interactúan los electrones entre sí, menos la energía del sistema en el cual son independientes uno del otro. El término $J_{ee}[\rho]$ es la interacción de Coulomb entre electrones.^[43] El concepto de intercambio electrónico se refiere a la interacción entre dos electrones cuando intercambian coordenadas, ya sea espaciales y de espín; es una consecuencia del principio de exclusión de Pauli, que prohíbe que dos electrones en el mismo sistema atómico o molecular tengan las mismas coordenadas espaciales y de espín de forma simultánea, por lo que es necesario un cambio en la energía del sistema para que se lleve a cabo este proceso no espontáneo.^[47, 48] Mientras que, el concepto de correlación electrónica se refiere a la dependencia entre las coordenadas de los electrones en un mismo sistema atómico o molecular, el movimiento de un electrón influye en el del resto.^[48] Con la inclusión de la Ecuación (27), la Ecuación (24) es ahora

$$\mu = v_{ef}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad v_{ef}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (28)$$

Para resolver la Ecuación (28), con la restricción dada por la Ecuación (19), se comienza por proponer un conjunto inicial de N orbitales ortonormales $\psi_i(x)$ adecuado para el problema abordado; además, ya que no se conoce una forma explícita para $E_{xc}[\rho]$, se propone una forma analítica igual de conveniente para el mismo. Paso siguiente, se determina la densidad $\rho(r)$ por medio de la función de onda determinante de Slater de la Ecuación (25), construida a partir del conjunto $\{\psi_i(x)\}$, a través de la Ecuación (12), esto es

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2. \quad (29)$$

Una vez obtenida la densidad, se procede a construir el potencial efectivo $v_{ef}(\mathbf{r})$ por medio de las Ecuaciones (28) y (27).

Con la implementación de la densidad como es dada por la Ecuación (29), la Ecuación (22) queda expresada en términos de N funciones de un electrón (los $\psi_i(x_i)$). Así, la búsqueda por el mínimo del funcional de la energía también puede ser llevada a cabo en el espacio de funciones $\{\psi_i(x)\}$ continuas y cuadrado integrables. Para esto es necesario asignar a las funciones $\psi_i(x)$ la restricción de ortogonalidad:

$$\int \psi_i^*(\mathbf{x})\psi_j(\mathbf{x})d\mathbf{x} = \delta_{ij}, \quad (30)$$

cuya primera consecuencia es que la densidad $\rho(\mathbf{r})$ dada por la Ecuación (29) satisface la Ecuación (19). Así, para que el Funcional de la energía (Ecuación 22) sea un mínimo es necesario que

$$\frac{\delta}{\delta \psi_i} \left\{ E[\rho] - \sum_i^N \sum_j^N \varepsilon_{ij} \left(\int \psi_i^*(\mathbf{x}) \psi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} - \delta_{ij} \right) \right\} = 0, \quad (31)$$

donde los ε_{ij} son los multiplicadores de Lagrange asociados a la restricción de ortogonalidad (Ecuación 30).^[46] Las soluciones ψ_i a la Ecuación 31 satisfacen

$$\hat{h}_{ef} \psi_i = \left[\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{ef}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \sum_j^N \varepsilon_{ij} \psi_j, \quad \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2, \quad (32)$$

con el potencial efectivo de la Ecuación (28). Dado que el Hamiltoniano \hat{h}_{ef} en la Ecuación (32) es Hermitiano, (ε_{ij}) es una matriz Hermitiana y puede ser diagonalizada por medio de una transformación unitaria de los orbitales, conduciendo a

$$\hat{h}_{ef} \psi_i = \left[\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{ef}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (33)$$

tal transformación deja invariante la función de onda de la Ecuación (25), la densidad de la Ecuación (29), y el Hamiltoniano antes mencionado.^[48] Ya que el potencial de la Ecuación (28) no contiene coordenadas de espín, las soluciones de la Ecuación (33), ecuaciones de Kohn-Sham, son doblemente degeneradas. La solución doble se representa como ya se vio anteriormente, $\varphi_i(\mathbf{r})\alpha(s)$ y $\varphi_i(\mathbf{r})\beta(s)$.

Se toman las N funciones propias de energía más baja del Hamiltoniano de la Ecuación (33) como las nuevas funciones $\psi_i(x)$. Cabe mencionar que $v_{ef}(\mathbf{r})$ es el potencial efectivo que actúa sobre cada uno de los electrones, y que se origina a partir de todos los núcleos y del resto de los electrones que constituyen el sistema. Con las nuevas $\psi_i(x)$ obtenidas se encuentra un nuevo $\rho(\mathbf{r})$ a partir de la Ecuación (29). Se procede a construir nuevamente $v_{ef}(\mathbf{r})$ para obtener nuevas $\psi_i(x)$ y así una nueva $\rho(\mathbf{r})$. Este ciclo se repite hasta que el método converge (ver Figura 8). **Todo lo anterior define el método de Kohn-Sham.**^[43]

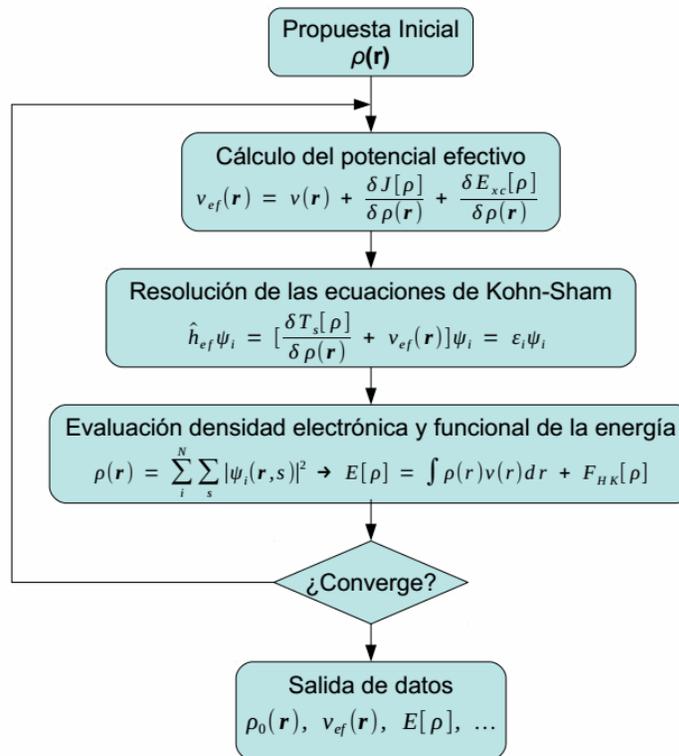


Figura 8. Diagrama de flujo que resume el método Kohn-Sham.

2.4 Aproximación regular de orden cero

De acuerdo a la teoría de la relatividad, la masa m de una partícula, en este caso un electrón, se incrementa a partir de su masa en reposo m_e , cuando la magnitud de su velocidad v_e se aproxima a la de la luz c , y m es entonces dada por medio de la ecuación^[49, 50]

$$m = \frac{m_e}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad \beta = \frac{v_e}{c}. \quad (34)$$

En el modelo de Bohr del átomo hidrogenoide la magnitud de la velocidad del electrón v_e se expresa como

$$v_e = \frac{e}{2n} \sqrt{\frac{Z}{\pi \epsilon_0 m a_0}}, \quad (35)$$

donde Z es el número atómico, e la carga del electrón, ϵ_0 la permitividad eléctrica del vacío, n el número cuántico principal del electrón y a_0 es el radio de Bohr.^[49, 50] Para $n = 1$ y $Z = 47$ (número atómico del átomo de plata) se obtiene $\beta \approx 0.343$, dando lugar a $m \approx 1.065m_e$. Ya que el radio de la órbita de Bohr está dado por la ecuación^[49, 50]

$$r_n = a_0 n^2 = \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 m v_e^2}, \quad (36)$$

el incremento en m da lugar a una contracción de aproximadamente 5% del radio del orbital atómico 1s ($n = 1$); esto es llamado contracción relativista. La contracción relativista de los orbitales s significa que para un átomo de número atómico alto hay una energía de atracción extra entre los electrones s y el núcleo.^[50] Los otros orbitales s del átomo de plata son afectados en forma similar y como consecuencia, los orbitales s tienen disminuido su traslape con orbitales de otros átomos. Los orbitales p son menos afectados (ya que presentan una densidad electrónica baja cerca del núcleo). Por otro lado, los orbitales d se someten a una expansión relativista debido a que los orbitales s y p contraídos apantallan la carga nuclear.

Para un electrón libre, Dirac propuso que la ecuación de Schrödinger (dependiente del tiempo) debe ser reemplazada por la ecuación

$$i \hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = [c \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta m c^2] \psi, \quad (37)$$

para que se satisfagan los requerimientos de la relatividad especial en conexión con el comportamiento cuántico del electrón.^[46] Dirac utilizó la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para un electrón libre,

$$i \hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi, \quad (38)$$

para derivar la Ecuación (37). Construyó una expresión para el Hamiltoniano tal que elevado al cuadrado reproduzca el cuadrado de la expresión relativista para la energía $E^2 = m^2 c^4 + c^2 p^2$.^[51] En la Ecuación (37), la matriz $\boldsymbol{\alpha} = (\alpha_x \alpha_y \alpha_z)$ está compuesta por tres matrices de 4x4, cada α_i está escrita en términos de las matrices de Pauli de 2x2,

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} O_{2 \times 2} & \sigma_i \\ \sigma_i & O_{2 \times 2} \end{pmatrix}, \quad i = x, y, z, \quad (39)$$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (40)$$

donde los $O_{2 \times 2}$ de la Ecuación (39) son matrices de 2x2 cuyos componentes escalares son todos cero.^[46, 51] La matriz β en la Ecuación (37) se expresa en términos de la matriz identidad de 2x2,

$$\beta = \begin{pmatrix} I_{2 \times 2} & O_{2 \times 2} \\ O_{2 \times 2} & -I_{2 \times 2} \end{pmatrix}. \quad (41)$$

Toda la dinámica relativista, tanto la mecánica como el electromagnetismo, se formula en función de vectores y tensores cuadrimensionales que transforman de determinada manera bajo las transformaciones de Lorentz. Esto es necesario para que se cumpla el principio de la relatividad, es decir, que las leyes de la física tengan la misma forma para todos los observadores en movimiento uniforme y rectilíneo relativo.^[52]

El cuadrado del Hamiltoniano de la Ecuación (37) es entonces

$$\hat{H}^2 = c(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p})^2 + mc^3 \boldsymbol{\beta}(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}) + mc^3(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p})\boldsymbol{\beta} + m^2 c^4 \boldsymbol{\beta}^2, \quad (42)$$

donde, por tratarse de matrices, el orden del producto es importante. Se satisfacen las siguientes igualdades $(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p})^2 = \mathbf{I}p^2$, $\boldsymbol{\beta}(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}) + (\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p})\boldsymbol{\beta} = 0$ y $\boldsymbol{\beta}^2 = \mathbf{I}$, con \mathbf{I} la matriz identidad.^[51, 46] Por lo que

$$\hat{H}^2 = c \mathbf{p}^2 \mathbf{I} + m^2 c^4 \mathbf{I}. \quad (43)$$

Ya que los operadores $\boldsymbol{\alpha}$, $\boldsymbol{\beta}$ están representados por matrices de 4x4, la función de onda relativista ψ es un vector de 4 dimensiones, que por convención se escribe como

$$\psi = \psi(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} \psi_{L_a}(\mathbf{x}) \\ \psi_{L_b}(\mathbf{x}) \\ \psi_{S_a}(\mathbf{x}) \\ \psi_{S_b}(\mathbf{x}) \end{pmatrix}, \quad (44)$$

donde ψ_L y ψ_S son las componentes grande y pequeña de la función de onda, los subíndices a y b indican las funciones de espín usuales.^[46] La función de onda de la Ecuación (44) se conoce comúnmente como espinor de Dirac y se trata del equivalente relativista de los orbitales de espín de la teoría no relativista (ver Ecuación (25)). Para electrones, la componente grande se reduce a las soluciones de la ecuación de Schrödinger cuando c tiende a infinito (límite no relativista) y la componente pequeña desaparece.^[46] La componente pequeña se corresponde con los estados positrónicos (los estados de la antipartícula del electrón, el positrón).^[53]

La relatividad especial considera únicamente sistemas que se mueven con una velocidad constante con respecto a otros sistemas (sistemas inerciales),^[52] lo cual puede ser considerado como una buena aproximación para el momento de un electrón alrededor de un núcleo (ver Ecuación 35).

En presencia de un potencial eléctrico $v(\mathbf{r})$, la ecuación de Dirac independiente del tiempo (Ecuación 37) puede ser escrita como

$$[c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \boldsymbol{\beta}mc^2 + v(\mathbf{r})]\psi = \varepsilon\psi. \quad (45)$$

Ya que $\boldsymbol{\alpha}$ y $\boldsymbol{\beta}$ son matrices de 4x4 (Ecuaciones 39, 40 y 41), la Ecuación (45) puede ser separada en dos

$$c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\psi_S + v(\mathbf{r})\psi_L = \varepsilon\psi_L, \quad (46)$$

$$c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\psi_L + (-2mc^2 + v(\mathbf{r}))\psi_S = \varepsilon\psi_S. \quad (47)$$

La Ecuación (47) puede ser resuelta para ψ_S ,

$$\psi_S = K \frac{c \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{(2mc^2 - v(\mathbf{r}))} \psi_L; \quad K = \left(1 + \frac{\varepsilon}{2mc^2 - v(\mathbf{r})}\right)^{-1}. \quad (48)$$

Entonces la Ecuación en (46) llega a ser

$$\left[\frac{1}{\left(2m - \frac{v}{c^2}\right)} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) K (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) + v(\mathbf{r}) \right] \psi_L = \varepsilon \psi_L. \quad (49)$$

Con lo cual solo necesitamos una ecuación para determinar las propiedades del electrón en cuestión (Ecuación 49). En el límite no relativista ($c \rightarrow \infty$) el factor K es simplemente 1. Dentro de este límite, y utilizando las identidades vectoriales^[46]

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) = \mathbf{p} \cdot \mathbf{p} + i\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{p} \times \mathbf{p}), \quad \mathbf{p} \times \mathbf{p} = 0, \quad (50)$$

la Ecuación (49) se reduce a la ecuación de Schrödinger^[48]

$$\left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + v(\mathbf{r}) \right] \psi_L = \varepsilon \psi_L. \quad (51)$$

Nótese que ψ_L es una función de onda de dos componentes, pero puede ser trivialmente separada, ya que los operadores no contienen ninguna dependencia sobre el espín.

La corrección relativista en la Ecuación (49) se obtiene por expandir el factor K (Ecuación (48)) en potencias de $\varepsilon/(2mc^2 - v)$ manteniendo únicamente el término de orden cero

$$\left[\frac{c \mathbf{p}^2}{(2mc^2 - v(\mathbf{r}))} + v(\mathbf{r}) \right] \psi_L = \varepsilon \psi_L. \quad (52)$$

El factor $\varepsilon/(2mc^2 - v)$ siempre es mucho menor que 1, lo cual evita la divergencia de la expansión del factor K cerca del núcleo. Esta aproximación se conoce como aproximación regular de orden cero (**ZORA**, del inglés **Zero Order Regular Approximation**).^[46] La forma en la cual se introduce la ZORA en el método Kohn-Sham antes visto, es por medio de la sustitución del Hamiltoniano de la Ecuación (33) por el Hamiltoniano de la Ecuación (52), uno para cada electrón.

2.5 Función base tipo Slater y tipo Gaussiano

Existen dos tipos de función base comúnmente utilizadas en cálculos de estructuras electrónicas: Orbital Tipo Slater (STO por su acrónimo en inglés) y Orbital Tipo Gaussiano (GTO por su acrónimo en inglés). Es común que se presente ambos tipos en coordenadas esféricas, ya que esto facilita su uso. Un STO es de la forma

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \varphi, \theta) = N Y_{l,m}(\varphi, \theta) r^{n-1} e^{-\zeta r}, \quad (53)$$

donde N es una constante de normalización, n es el número cuántico principal, l es el número cuántico azimutal, m es el número cuántico magnético, la letra griega ζ es un parámetro ajustable y la función $Y_{l,m}$ es armónica esférica. La dependencia exponencial en la distancia r entre núcleos genera los orbitales exactos para el átomo de hidrógeno. Sin embargo, un STO no tiene ningún nodo radial (o cero para r), pero éstos se introducen dentro de las combinaciones lineales de los mismos. Los STOs son utilizados con métodos de DFT que no incluyen término de intercambio exacto y donde la energía de Coulomb es calculada mediante el ajuste de la densidad dentro de un conjunto de funciones auxiliares. Este es el tipo de función que se emplea en el presente trabajo teórico como orbitales ortonormales monoeléctronicos en el método de Kohn-Sham. Por otro lado, un GTO es de la siguiente forma^[46]

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \varphi, \theta) = N Y_{l,m}(\varphi, \theta) r^{2n-2-l} e^{-\zeta r^2}. \quad (54)$$

La dependencia sobre r^2 de la exponencial hace que un GTO sea inferior a un STO en dos aspectos. En el núcleo (en $r = 0$) un GTO tiene una pendiente cero, en contraste a un STO el cual tiene una cúspide, y consecuentemente un GTO tiene problemas representando el comportamiento apropiado cerca del núcleo. El otro problema es que un GTO se aleja muy rápidamente del núcleo comparado con un STO. Ambos, STO y GTO, pueden ser elegidos para formar una base completa, pero las anteriores consideraciones indican que se necesitan más GTOs para alcanzar una cierta precisión en comparación con los STOs. Aunque, el incremento en el número de funciones base GTO está más que compensado por la facilidad con la cual las integrales requeridas pueden ser calculadas.^[46]

2.6 Conjunto TZ2P de funciones base

Habiendo decidido el tipo de función base (en este caso STO) y la localización del núcleo (o núcleos), el factor más importante es el número de funciones base a ser usadas. El número más pequeño posible de funciones base se denomina *conjunto base mínimo* y siempre es igual al número de orbitales de los átomos neutros. Por ejemplo, para los elementos químicos del primer periodo (hidrógeno y helio) esto significa una única función tipo s (1s).^[46]

El siguiente paso es la multiplicación por dos, tres, cuatro, etcétera, del conjunto base mínimo, produciéndose una base Doble Zeta (DZ), Triple Zeta (TZ), Cuádruple Zeta (QZ), etc., que permite una mejor descripción cuando la distribución electrónica es diferente en dos, tres, cuatro, etc., direcciones distintas. El término zeta se origina del hecho de que el exponente de las funciones base STO (y GTO) es frecuentemente denotado por la letra griega ζ . De esta manera, se necesitan dos, tres, cuatro, etc., funciones tipo s ($1s_1$, $1s_2$, $1s_3$, $1s_4$, etc) para los elementos del primer periodo. Ya que el enlace químico se lleva a cabo entre los orbitales de valencia, una variante de estas bases multiplica únicamente el número de los orbitales de valencia, produciéndose una base de valencia dividida. En cálculos reales, una multiplicación de los orbitales nucleares (aquellos que no son de valencia) será raramente considerada, y el término base Doble Zeta (DZ), Triple Zeta (TZ), Cuádruple Zeta (QZ), etc., se usa también para conjuntos base de valencia dividida. En el presente trabajo se emplea la base Triple Zeta así definida. Sin embargo, el modelo de cálculos empleado en este trabajo utiliza un *conjunto base mínimo* igual al número de electrones exteriores a la configuración de gas noble para cada átomo. Por ejemplo, la configuración electrónica de un átomo de plata es $[\text{Kr}]4d^{10}5s$, el conjunto base mínimo es igual entonces a los 11 electrones más externos del átomo de plata y no solo uno. Cabe mencionar que un átomo de plata solo tiene un electrón en su capa de valencia.^[46]

Si el método usado incluye correlación electrónica,^[48] las funciones de momento angular más elevado son esenciales y son denotadas como funciones de polarización. Los orbitales p introducen una polarización de los orbitales s. Una vez que un orbital p ha sido agregado a la base para polarizar un orbital s, se puede argumentar que el orbital p puede ahora ser polarizado agregando un orbital d, el cual será polarizado por medio de la incorporación de un orbital f, etcétera. Cuando dos niveles de funciones de polarización son añadidos a una base TZ, se obtiene una base Triple Zeta de Doble Polarización (TZ2P). La principal función de incorporar funciones de momento angular más elevado, es recuperar la correlación electrónica.^[46]

2.7 El funcional de intercambio y correlación PBE

Como ya se mencionó, no existe una forma explícita para el funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[\rho]$, necesario para arrancar con el método Kohn-Sham (ver sección 2.3). Sin embargo, existen algunas buenas aproximaciones al mismo que han dado buenos resultados en la práctica. El funcional de intercambio y correlación de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE^[31]) es una de estas aproximaciones, y ya ha sido usado en la predicción de cúmulos de plata funcionalizados con metanotioles y feniles.^[8, 38, 54] PBE se encuentra entre los funcionales de intercambio y correlación que implementan el método GGA.^[29] En este tipo de funcionales se incluye como variable la primera derivada de la densidad en una posición espacial dada, así como lo es ya el mismo valor de la densidad en dicha posición. En este trabajo se utiliza PBE como funcional de intercambio y correlación.

2.8 Conceptos empleados en la descripción de los sistemas estudiados

A continuación se definen brevemente algunos de los conceptos que se requieren para una mejor descripción, y entendimiento de los sistemas aquí estudiados.

2.8.1 Energía de enlace relativa

Una forma de ordenar los mínimos locales obtenidos en este trabajo es a través de su energía de enlace. La energía de enlace es la energía requerida para romper un tipo dado de enlace químico entre átomos, cada uno en cierto estado de valencia.^[55] Un poco más formal, la energía de enlace, E_B , se define como la diferencia entre la energía total, E_T , del sistema constituido por los átomos enlazados menos la suma de las energías individuales de los átomos que los componen, E_i , (cada uno en cierto estado de valencia),

$$E_B = E_T - (N_1 E_1 + N_2 E_2 + \dots + N_i E_i), \quad (55)$$

donde se hace explícito que puede haber i elementos diferentes y N_1, N_2, \dots, N_i átomos de cada uno, respectivamente. Para una mayor claridad, en lugar de la E_B , en este trabajo, se reporta la energía de enlace relativa (E_{BR}) de los mínimos locales obtenidos. La E_{BR} de una molécula es igual a su E_B menos la E_B de su isómero más estable de energía más baja. En consecuencia, la E_{BR} del isómero de menor energía se reporta como cero.

2.8.2 Grupos Puntuales de Simetría

Un grupo matemático es un conjunto de entidades (llamadas elementos o miembros del grupo), y una regla para formar el producto de estas entidades, de modo que se cumplan ciertas condiciones. Sea A un elemento arbitrario del grupo, se denota $A \bullet B$ el producto de A con otro elemento B arbitrario del grupo. En general $A \bullet B$ es diferente de $B \bullet A$, se asegura la igualdad si $A = B$. Las condiciones que se deben cumplir para tener un grupo son: (1) el producto $A \bullet B$ es un miembro del grupo (La condición de cierre), (2) hay un único elemento I del grupo, llamado elemento identidad, tal que $A \bullet I = I \bullet A = A$, (3) el elemento A tiene un inverso (simbolizado por A^{-1}) que es un miembro del grupo, y que satisface $A \bullet A^{-1} = A^{-1} \bullet A = I$, donde I es el elemento identidad, (4) si B y C son otros dos elementos arbitrarios en el grupo, siempre se cumple que $A \bullet (B \bullet C) = (A \bullet B) \bullet C$.^[48]

El conjunto de todas las operaciones de simetría (OS para abreviar) de una molécula, con la aplicación sucesiva de las OS como regla para formar el producto, forman un grupo matemático, el cual se denomina Grupo de Simetría (GS). Una OS consiste de una transformación $OS: \mathbf{R}^3 \rightarrow \mathbf{R}^3$ que deja a un objeto finito (en este contexto, moléculas) en una configuración espacial indistinguible de la original. Para cualquier operación de simetría de

una molécula, el punto que está situado en el centro de masas permanece fijo. De ahí que los grupos de simetría de moléculas aisladas se llamen Grupos Puntuales, o bien Grupos Puntuales de Simetría (GPS). Cada OS está asociada a uno o más Elementos de Simetría (ES). Los ES son el punto, la línea y el plano respecto del cual se realiza una operación de simetría. Los ES son de tipo puntual, ya que todos pasan por un único punto de simetría en común, el centro de masas de la molécula, siendo esta razón por la que se nombran como Elementos Puntuales de Simetría (EPS), mismo adjetivo que el grupo. Cabe aclarar que los EPS pueden obligar o impedir la existencia de otros EPS en la misma molécula.^[48]

Las OS son: la identidad (E), la rotación propia (C_n), la reflexión (σ), la inversión (i) y la rotación impropia (S_n). La identidad deja la molécula invariante. La rotación propia requiere de un eje (línea) propio(a) de orden n que existe solo si la molécula no cambia después de una rotación de $360^\circ/n$; el eje de mayor orden de una molécula se denomina eje principal y, por convención, define el eje de coordenada z . La reflexión cambia un átomo por otro de la misma especie situado a la misma distancia al otro lado de un plano de simetría, y en la prolongación de la recta perpendicular que une el átomo con el plano. La inversión consiste en proyectar cada punto de la molécula a una distancia igual, diametralmente opuesta en el otro lado de un punto de inversión. La rotación impropia consiste en una rotación propia seguida de una reflexión entorno a un plano perpendicular al eje principal.^[48]

Los GPS son en total 32. Sin embargo, por simplicidad, únicamente se explican aquellos mencionados dentro de este trabajo, que son: C_1 , C_{2v} , C_{2h} , D_{2h} , D_{3h} y $D_{\infty h}$. En C_1 están todas las moléculas que poseen un único eje de rotación de orden 1 (eje C_1). Se dice que una molécula no tiene restricciones de geometría cuando a esta le corresponde el grupo de simetría C_1 . En C_{2v} están todas las moléculas que poseen un eje de rotación de orden 2 (eje C_2) y dos planos de reflexión vertical (planos σ_v , paralelos al eje de rotación C_2). En C_{2h} están todas las moléculas que poseen un eje de rotación C_2 y un plano de reflexión horizontal (plano σ_h , perpendicular al eje de rotación C_2). En D_{nh} ($n = 1, 2, 3 \dots \infty$) están las moléculas que poseen un eje principal de orden n (eje C_n), n ejes de rotación C_2 perpendiculares al eje principal, una reflexión horizontal σ_h perpendicular al eje principal y una rotación impropia de orden n (S_n) alrededor del eje principal y n reflexiones verticales.^[48]

2.8.3 Distancia media interatómica de la plata en bulto

La distancia media interatómica de la plata en bulto en su estado sólido natural obtenida por medio de un método de cristalografía de rayos X es de 2.889 Å. Esta distancia se calculó a partir de posiciones promedio de los átomos de plata en el metal. Se minimizó el defecto por vibración de los átomos en la red metálica mediante la disminución de la temperatura.^[56]

2.8.4 Orbitales frontera HOMO y LUMO

El término HOMO es un acrónimo para Highest-energy Occupied Molecular Orbital (orbital molecular ocupado de energía más alta). En analogía, LUMO es un acrónimo para Lowest-energy Unoccupied Molecular Orbital (orbital molecular desocupado de energía más baja).^[55] El HOMO y el LUMO de una entidad molecular son denominados orbitales frontera.

[48] El análisis de la interacción de los orbitales frontera permite una aproximación a la interpretación del comportamiento de una reacción química. El HOMO es la región espacial con la probabilidad más alta de contener a los electrones más débilmente retenidos por los núcleos atómicos, que por lo tanto, se mueven más fácilmente durante una reacción química. Por ello, la distribución del HOMO determina las regiones donadoras de electrones de una molécula, mientras que el LUMO las aceptoras.^[48] Más aún, la diferencia o brecha entre la energía del HOMO menos la energía del LUMO (brecha HOMO-LUMO) se considera un parámetro importante. La brecha HOMO-LUMO proporciona una estimación de la energía requerida para la transición de un electrón desde un orbital ocupado a un orbital desocupado, lo que nos da indicios sobre sus propiedades electrónicas y ópticas.^[57] Desde el punto de vista químico es importante en el momento de juzgar la estabilidad química de una molécula; ya que, aceptando el principio de ácidos y bases, un valor alto de la brecha HOMO-LUMO se traduce en una menor reactividad química con las estructuras vecinas en el medio.^[55, 57]

2.8.5 Energía de adsorción

Se define energía de adsorción como la cantidad de energía E_{ads} liberada o añadida, según sea una reacción endotérmica o exotérmica, cuando un ligando se adsorbe en otra molécula para formar una estructura estable.^[58] La adsorción puede ser física o química, la cual involucra la formación de enlaces químicos entre los átomos superficiales de una molécula y las especies adsorbidas.^[50] Se calcula la energía de adsorción E_{ads} de m ligandos metilsulfanil SCH_3 sobre los cúmulos de plata Ag_n ($n = 1-3$) como la diferencia entre la energía total $E[Ag_n(SCH_3)_m]$ del complejo de plata funcionalizado, menos la suma de la energía total $E[Ag_n]$ del cúmulo de plata más la energía total $E[SCH_3]$ de todos los ligandos que se adhirieron a este cúmulo. En términos de las energías de enlace puede ser definida como

$$E_{ads}[Ag_n(SCH_3)_m] = E_B[Ag_n(SCH_3)_m] - (E_B[Ag_n] + mE_B[SCH_3]), \quad (56)$$

donde $E_B[X_nY_m]$ es la energía de enlace de la molécula X_nY_m ,^[44] formada por los elementos atómicos X y Y , que se define en términos de las energías totales como

$$E_B[X_nY_m] = E[X_nY_m] - (nE[X] + mE[Y]). \quad (57)$$

La Ecuación (56) expresa la energía de adsorción en términos de las energías de enlace de la molécula producto y de las moléculas reactivos.

2.8.6 Cargas de Mülliken

Muchas de las propiedades observables de una molécula, tal como su momento dipolar, pueden ser correlacionadas con las cargas atómicas en la misma y muchas de las teorías sobre propiedades estructurales de las moléculas se basan en el concepto de carga

eléctrica. Varios métodos de asignación de carga han sido propuestos. Estos métodos puede ser correctos o incorrectos cuando son aplicados o interpretan diferentes tipos de datos experimentales. Asignar carga a un átomo individual en una molécula es esencialmente arbitrario, la única carga eléctrica que puede ser realmente observada es la carga eléctrica de la molécula completa.^[59]

Como se mencionó, la función de onda de un sistema de N -electrones se puede aproximar por una combinación lineal de un producto de orbitales (ver Ecuación 25). Ya que la función de onda contiene toda la información del sistema,^[30] no es sorpresa que existan esfuerzos para derivar la carga atómica a partir de la función de onda y de sus orbitales.

Las cargas atómicas de Mülliken se definen con base en los orbitales. Para cada átomo en una molécula, todas las distribuciones de carga electrónica de los orbitales centrados en este átomo son sumadas, y las nubes electrónicas compartidas por dos átomos son divididas equitativamente entre los dos. Matemáticamente, las cargas de Mülliken pueden ser fácilmente obtenidas a través de la densidad del sistema. Debido a esto, han sido ampliamente usadas desde que se propusieron. Sin embargo, son extremadamente dependientes de las funciones base utilizadas para construir los orbitales. Cambiar las funciones base puede resultar en una gran diferencia para la carga de un mismo átomo. Además, físicamente, átomos de diferentes elementos poseen diferentes propiedades, tal como la electronegatividad, por lo que la nube electrónica que comparten no debe ser dividida equitativamente por que da lugar a separaciones de carga exageradas.^[59-62] En este trabajo se aborda el esquema de Mülliken y se compara con el de Hirshfeld (cargas de Hirshfeld) en los cúmulos Ag_n [$n = 2$ y 3], el ligando SCH_3 y las moléculas $Ag_n(SCH_3)_m$ obtenidas con uno y dos ligandos, para contrastar las conclusiones a que conduzcan los resultados obtenidos. En el presente estudio teórico se maneja la carga eléctrica en unidades atómicas para ambos esquemas.

Las cargas de Hirshfeld se definen únicamente en términos de la densidad electrónica de la molécula y de sus átomos componentes. Es independiente de las funciones base elegidas. Más aún, la densidad electrónica de una molécula real en cualquier posición entre los átomos es compartida en proporción a su densidad atómica individual a las correspondientes distancias del átomo, por lo que representa en forma más adecuada la separación de carga en contraste con el esquema de Mülliken.^[59, 63]

2.9 Moléculas base

Se dio el nombre de molécula base a aquella construida y propuesta a criterio propio y sobre la cual se llevó a cabo el proceso de optimización geométrica. Puesto que se desconoce el total de isómeros estables sobre la superficie de energía potencial que comparten y por lo tanto también se desconoce su estructura, los parámetros estructurales de una molécula base son tratados como condiciones iniciales en el proceso de optimización geométrica. Condiciones iniciales distintas puede dar lugar a moléculas estables distintas, cuyo valor de energía se puede encontrar o no en la vecindad de algún mínimo local o global. Incluso es posible dar con el mismo mínimo local o global. Identificar los mínimos globales es un objetivo del presente estudio teórico. Por ello, se busca que las moléculas base difieran estructuralmente unas de otras de ser posible y así identificar la mayor cantidad de isómeros estables (y sus estructuras). Por tanto, es importante generar moléculas base que se

diferencien unas de otras y así abordar la mayor cantidad de condiciones iniciales posibles, pero convenientes. Las primeras moléculas base que se construyeron se componen únicamente por átomos de plata, de 1 a 3, y se nombran como cúmulos base de plata. Los cúmulos base de plata que se propusieron para este trabajo son: un dímero Ag_2 , un trímero E- Ag_3 , con estructura de triángulo equilátero, un trímero I- Ag_3 , con estructura de triángulo isósceles, un trímero S- Ag_3 , con estructura de triángulo escaleno, y un cuarto trímero L- Ag_3 lineal. Tras optimización geométrica y el cálculo de sus frecuencias de vibración, estos cúmulos base dieron lugar a los cúmulos estables e inestables de plata. Las figuras de los cúmulos que resultaron de la optimización de los cúmulos base antes mencionados se muestran en la sección de resultados.

El siguiente paso es la funcionalización de los cúmulos estables e inestables de plata con uno o más ligandos metilsulfanil SCH_3 . La manera en la que se construyó cada una de las moléculas base de plata funcionalizada (moléculas base $\text{Ag}_n(\text{SCH}_3)_m$ [$n = 1,2,3$; $m = 1,2, \dots, n+1$]) es la siguiente: Se construyó un ligando SCH_3 base y se sometió al mismo proceso de optimización geométrica y cálculo de frecuencias por el que atravesaron los cúmulos base de plata, obteniéndose un ligando estable SCH_3 , cuyos parámetros estructurales y electrónicos se reportan en el capítulo de resultados. Los cúmulos estables de plata se funcionalizaron con este ligando estable SCH_3 en dos tipos de configuraciones, que en la literatura se han denominado *atop* y *bridge*.^[31] La configuración en *atop* es de la forma Ag-S y la configuración en *bridge* es de la forma Ag-S-Ag . El número máximo de ligandos añadidos a cada cúmulo estable de plata es $n+1$, siendo n el número de átomos de plata en el cúmulo estable de plata. Se abordaron todas las combinaciones posibles entre configuraciones en *atop* y en *bridge*. Se nombran las moléculas estables $\text{Ag}_n(\text{SCH}_3)_m$ ($n = 1,2,3$; $m = 1,2, \dots, n+1$) obtenidas con el siguiente criterio: $n.pAqBmk$; donde n es el número de átomos de plata, p es el número de ligandos en configuración *atop*, A significa *atop*, q el número de ligandos configurados en *bridge*, B significa *bridge*, m es la versión y k es sustituido por c o por t según la estructura posea una isomería *cis* o *trans*, respectivamente.

2.10 Método computacional

La optimización geométrica de las moléculas base propuestas se realizó con el objetivo de obtener a sus isómeros de energía más baja. Las optimizaciones geométricas se realizaron sin ningún tipo de restricción de simetría, con excepción del trímero de plata E- Ag_3 , con estructura de triángulo equilátero, cuya simetría se restringió con una tolerancia de 0.001 (respecto al cambio de sus distancias y ángulos). El cálculo de las frecuencias de vibración armónica se llevó a cabo para confirmar que estos isómeros son en efecto mínimos locales en la superficie de energía potencial (moléculas estables). La optimización geométrica y el cálculo de las frecuencias se realizaron dentro del marco de la DFT utilizando la aproximación regular de orden cero (ZORA por su acrónimo en inglés) como es implementada en el software Amsterdam Density Functional versión 2013.01 (ADF/2013.01).^[64] Se empleó el funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) para aproximar el término de correlación e intercambio.^[31] Para modelar cada uno de los átomos se usaron las bases TZ2P (triple- ζ doblemente polarizada) de valencia dividida, con el cambio antes mencionado (ver sección 2.6). De tal manera que se toma un pseudopotencial nuclear compuesto por el núcleo (o núcleos), más el potencial debido a los electrones en las capas interiores de cada

átomo involucrado (aquellos comprendidos en la configuración de gas noble de cada átomo), dejando para la valencia en el cálculo, 11 electrones para plata, 6 para el azufre, 4 para el carbono y 1 para hidrógeno. Los cálculos son espín-restringidos para moléculas de capa cerrada (número par de electrones) y espín-norestringidos para moléculas de capa abierta (número impar). El criterio de convergencia para el valor de la energía, diferencia mínima absoluta en el ciclo de iteraciones, es 10^{-6} Hartree y el criterio para el gradiente de la energía es de 10^{-5} Hartree·Å⁻¹.

Capítulo 3

Análisis de resultados

A continuación se reportan y analizan parámetros estructurales y electrónicos de los isómeros estables de energía más baja obtenidos para cada número de platas y ligandos metilsulfanil SCH_3 considerados. Se toman en cuenta únicamente las dos primeras parejas de isómeros *cis-trans* de energía más baja obtenidas en cada caso. Se numeran los átomos de las moléculas *cis* de la misma forma que en sus isómeros *trans* para una mejor comparación de los mismos. Este capítulo se organiza en función del número de átomos de plata y del número de ligandos que contiene cada molécula. En la primera sección se reportan cúmulos estables de plata desnuda y en la segunda el ligando estable SCH_3 con el cual se funcionalizan estos cúmulos. Los promedios de las distancias y de los ángulos reportados se calculan abordando todas las combinaciones posibles entre átomos primeros vecinos en cada molécula.

3.1 Cúmulos de plata Ag_n ($n = 2$ y 3)

Se propuso un total de cinco estructuras base de plata: un dímero (Ag_2), un trímero lineal ($L-Ag_3$), y tres trímeros de estructura triangular, un isósceles ($I-Ag_3$), un escaleno ($S-Ag_3$) y un equilátero ($E-Ag_3$), de las cuales solo el trímero lineal resultó inestable (ver Ag_2 , $I-Ag_3$, $E-Ag_3$ y $L-Ag_3$ en la Figura 9), mientras que el isósceles fue el de más baja energía, solo 77 meV por debajo del trímero equilátero. La estructura base $S-Ag_3$ convergió a la misma estructura optimizada que $I-Ag_3$, mientras que $L-Ag_3$ posee dos frecuencias de vibración imaginarias. Cabe recordar que Z. Tian et al.^[18] reportan un trímero lineal estable (ver sección 1.3.1).

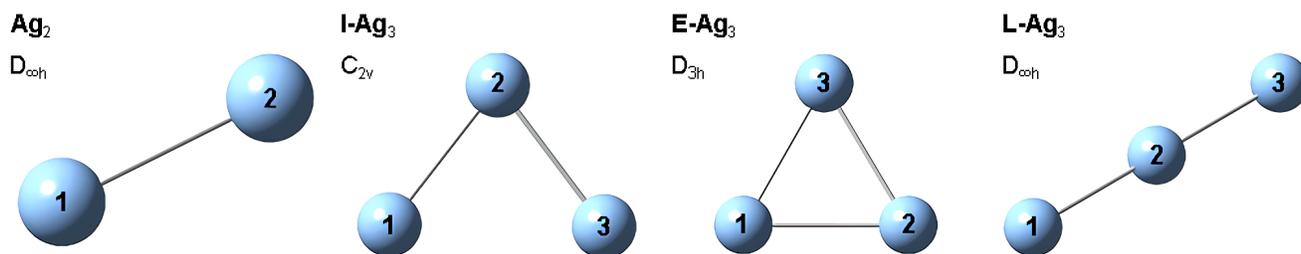


Figura 9. Cúmulos de plata Ag_n ($n = 2$ y 3) que se obtuvieron como resultado de la optimización geométrica del conjunto de cúmulos base de plata Ag_n ($n = 2$ y 3): Ag_2 es un dímero estable, $I-Ag_3$ es un trímero estable con estructura de triángulo isósceles, $E-Ag_3$ es un trímero estable con estructura de triángulo equilátero y $L-Ag_3$ es un trímero en configuración lineal inestable. Se indica el grupo de simetría de cada cúmulo.

Se reportan parámetros estructurales de los cúmulos estables Ag_2 , $I-Ag_3$ y $E-Ag_3$ antes mencionados (ver Tabla 3). Aunque $L-Ag_3$ no es estable se incluye en la Tabla 3 ya que en la referencia [18] reportan un trímero lineal estable. Cabe mencionar que se funcionalizó $L-Ag_3$ con el propósito de obtener moléculas estables $Ag_n(SCH_3)_m$ distintas de las obtenidas a partir de $I-Ag_3$ y de $E-Ag_3$. La notación utilizada en las Tablas donde se reportan parámetros estructurales de las moléculas es: los símbolos químicos seguidos por un número se corresponden uno a uno con la numeración de los átomos en la figura indicada en el encabezado de cada tabla. Un símbolo químico que no es seguido por un número hace referencia a un átomo arbitrario de dicho elemento en la molécula.

Tabla 3. Distancias Ag_1-Ag_2 , Ag_2-Ag_3 y ángulo $Ag_1-Ag_2-Ag_3$ de los cúmulos estables de plata Ag_2 , $I-Ag_3$, $E-Ag_3$ y del cúmulo inestable $L-Ag_3$, (ver Figura 9).

Cúmulo	Ag_1-Ag_2 (Å)	Ag_2-Ag_3 (Å)	Ag_3-Ag_1 (Å)	$Ag_1-Ag_2-Ag_3$ (°)
Ag_2	2.607			
$I-Ag_3$	2.679	2.679	3.266	75.090
$E-Ag_3$	2.766	2.766	2.766	60.000
$L-Ag_3$	2.679	2.679		180.000

La estructura de los cúmulos Ag_2 e $I-Ag_3$ en la Figura 9 coincide con la de sus isómeros estables de energía más baja para $n = 2$ y 3 reportados por Z. Tian et al.^[18], W. Zhang et al.^[22] y D. Tian et al.^[28] (Figuras 1 y 2), que poseen una estructura lineal y triangular respectivamente (ver en sección 1.3.1 la descripción del método usado en [18], [22] y [28]).

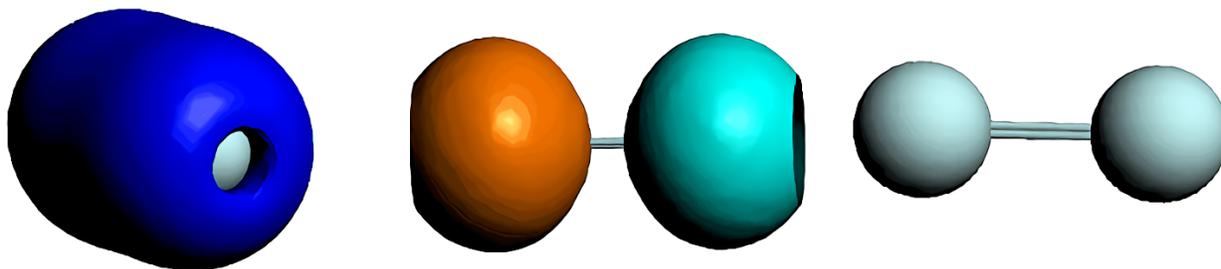
Se observa que el grupo puntual de simetría al que pertenece Ag_2 es $D_{\infty h}$ (ver Figura 9), siendo éste el único grupo de simetría disponible para un dímero. La distancia Ag–Ag de Ag_2 (ver Tabla 3) excede por 0.027 Å el valor reportado en [18] y en [28] para el dímero (en ambos de 2.58 Å), además, se encuentra 0.282 Å por debajo de la distancia interatómica de la plata en bulto (2.889 Å). En cuanto a la estructura I- Ag_3 , su grupo de simetría C_{2v} coincide con el reportado en [18] para su trímero de la misma estructura; mientras que en [28] especifican D_{3h} como grupo puntual de simetría para su trímero de energía más baja, misma simetría que E- Ag_3 (en Figura 9), por lo que se trata de un triángulo equilátero. El ángulo Ag1–Ag2–Ag3 en I- Ag_3 es 8.410° mayor que el valor presentado en [18] para su trímero isósceles (67.5°). La longitud de los dos lados equivalentes en la estructura de triángulo isósceles de la molécula I- Ag_3 es 0.039 Å mayor que la longitud reportada para el trímero en [18]. La distancia promedio Ag–Ag del trímero lineal obtenido en [18] es 2.56 Å, siendo esta distancia mayor en L- Ag_3 por 0.119 Å; el grupo de simetría es $D_{\infty h}$ en ambos casos.

En la Figura 10 se muestra el HOMO (LUMO) de los cúmulos Ag_2 , I- Ag_3 , y E- Ag_3 , su distribución de carga de Mülliken (Hirshfeld) y el valor de sus brechas HOMO-LUMO (brecha HL). En este trabajo se maneja el término brecha $\text{HOMO}_\alpha\text{-LUMO}_\alpha$ (HL_α) para referirse a la brecha de energía entre el HOMO y el LUMO que implican únicamente electrones con espín arriba. Así mismo, $\text{HOMO}_\beta\text{-LUMO}_\beta$ (HL_β) se asocia solo con electrones de espín abajo.

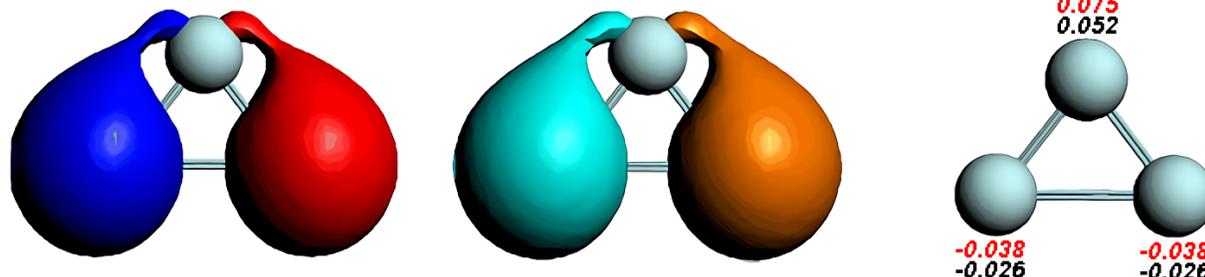
El HOMO de Ag_2 (Figura 10) es una hibridación sigma enlazante entre los orbitales s de los átomos de plata. Por el contrario, el LUMO de Ag_2 se corresponde con una sigma antienlazante. Cabe señalar que experimentalmente es posible obtener información sobre el entorno molecular (estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc.) a través de la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS por sus siglas en inglés).^[65] Como se lee de la Figura 10, se predice una brecha HL de 2.092 eV para Ag_2 , la cual está en acuerdo con el valor reportado en [18] (2.0905 eV). Por otro lado, la distribución de carga de Mülliken de Ag_2 es consistente con la existencia de un enlace covalente apolar entre los átomos de plata. Cabe señalar que un análisis de la distribución de carga nos permite intuir los sitios más reactivos de la molécula, por otra parte, entre moléculas biológicas es común encontrar que la interacción es de tipo electrostático,^[66] de ahí la importancia de una estimación de la distribución de carga.

El HOMO de I- Ag_3 (Figura 10) se observa como un par de hibridaciones sd, entre el orbital s de cada uno de los átomos de plata estructuralmente equivalentes y el orbital d del tercero. A simple vista la distribución del LUMO de I- Ag_3 es la misma que la del HOMO. Cabe mencionar que en este trabajo se obtuvieron los valores respectivos de 0.533 eV y 2.470 eV para las brechas HL_α y HL_β de I- Ag_3 , mientras que W. Zhang et al.^[22] (ver Figura 2) reportan únicamente 23 meV como brecha HL para su trímero isósceles, sin embargo, se debe recordar que los autores utilizan un método de amarre fuerte; algo parecido es reportado por D. Tian et al.^[28], quienes predicen que la brecha HL se encuentra entre 0 y 0.25 eV. Es posible reportar un único valor para la brecha HOMO-LUMO de I- Ag_3 si se calcula la brecha de energía entre el HOMO_α y el LUMO_β , sin embargo, como esta transición implica un cambio de espín, requiere la inclusión de reglas de selección que relacionen adecuadamente el HOMO_α con el LUMO_β , lo cual no es tema de este trabajo. Nótese que la brecha HL se reporta como positiva, debido a que la energía del LUMO es de magnitud mayor que la del HOMO y a que ambas energías son negativas. La distribución de carga de I- Ag_3 revela que la carga negativa de los átomos de plata equivalentes (átomos 1 y 3 en Figura 9), se transfiere desde el átomo 2. También se reporta la distribución de carga de Hirshfeld (ver sección 2.8.6) de Ag_2 , I- Ag_3 y de E- Ag_3 como un contraste a las conclusiones logradas del análisis de los resultados para las cargas de Mülliken.

Ag₂ (HL = 2.092 eV)



I-Ag₃ (HL_α = 0.533 eV, HL_β = 2.470 eV)



E-Ag₃ (HL_α = 2.614 eV, HL_β = 2.772 eV)

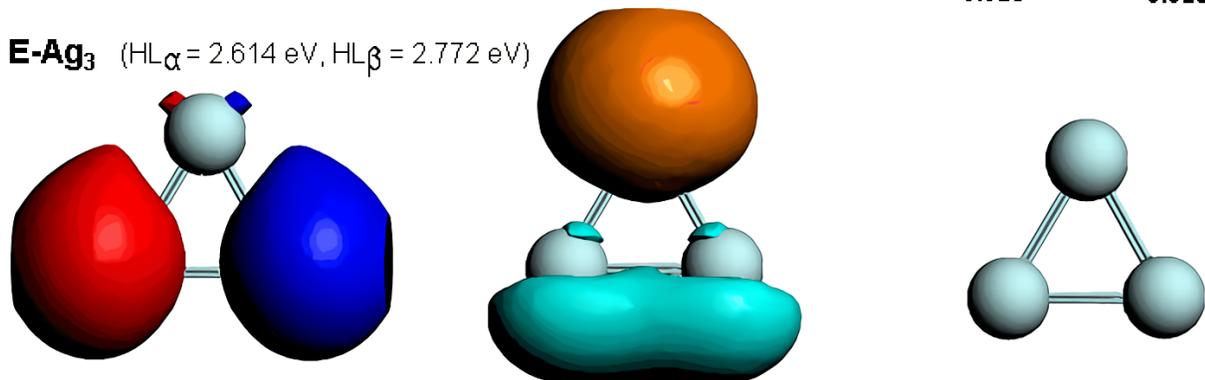


Figura 10. Representación gráfica del HOMO (en rojo y azul) y el LUMO (en verde y naranja) de los cúmulos estables de plata Ag₂, I-Ag₃ y E-Ag₃ (Figura 8). Entre paréntesis se indica el valor de la brecha HL (o HL_α y HL_β). Se incluye para cada cúmulo una figura con sus distribuciones de carga de Mülliken (números en color negro) y de Hirshfeld (números en color rojo). La carga se comparte equitativamente entre los átomos de plata del dímero y de E-Ag₃ debido a la simetría, por ello la carga de cada átomo se sobreentiende como de cero en ambos esquemas (Mülliken y Hirshfeld).

Las distribuciones de carga de Hirshfeld del dímero y de E-Ag₃ coinciden con la de Mülliken, en ambos casos los átomos comparten carga equitativamente (Figura 10). Las cargas de Hirshfeld de I-Ag₃ coinciden con las de Mülliken en indicar que la carga negativa de los átomos de plata equivalentes se transfiere desde el átomo 2 (Figura 9), sin embargo se transfieren 0.023 unidades de carga más en el esquema de Hirshfeld (recordar que ambos esquemas manejan carga eléctrica en unidades atómicas).

En general, nuestros resultados para el dímero y trímeros de plata desnudos comparan muy bien con los resultados encontrados en la literatura, por lo que podemos considerar que nuestro método de cálculo es adecuado para simular este tipo de sistemas.

3.2 Ligando metilsulfanil SCH₃

El ligando SCH₃ con el que se funcionalizó a los cúmulos de plata Ag₂, I-Ag₃, E-Ag₃ y L-Ag₃ (Figura 9), se obtuvo usando el mismo método de optimización geométrica y de cálculo de frecuencias que el resto de las moléculas. Se muestra en la Figura 11 este ligando de carga neutra, ya optimizado, que resultó ser estable. El grupo puntual de simetría C_S de este ligando indica que es una molécula con un plano de simetría.

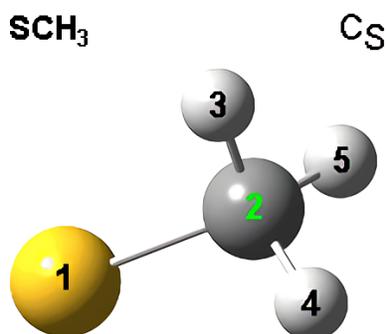


Figura 11. Ligando estable SCH₃ con el que se funcionalizó a los cúmulos de plata Ag₂, I-Ag₃ y L-Ag₃ (Figura 9). Se indica el grupo de simetría al que pertenece esta molécula (C_S). Se muestra en color amarillo el átomo de azufre, en gris el de carbono y en blanco los de hidrógeno.

En la Tabla 4 se reportan parámetros estructurales del ligando estable SCH₃. La estructura del metil -CH₃ es aproximadamente tetraédrica (ver Figura 11). Se sabe que el ángulo tetraédrico regular es de 109.467°.^[55] En la Figura 12 se muestran el HOMO y el LUMO de este ligando, se incluye el valor de su brecha HL_α (HL_β) y una figura con su distribución de carga de Mülliken (Hirshfeld). La distribución del HOMO coincide con la dada por J. A. S. Howell^[34] (ver Figura 6) para el anión [SCH₃]⁻, ver método implementado en [34] en la sección 1.3.2.

Tabla 4. Valores promedio de distancias y de ángulos del ligando estable SCH₃ (Figura 11) con el que se funcionalizó a los cúmulos de plata Ag₂, I-Ag₃ y L-Ag₃ (Figura 9).

Distancia	(Å)	Ángulo	(°)
S1-C2	1.800	S1-C2-H	109.975
C2-H	1.099	H-C2-H	108.864

En la siguiente Figura 12 se muestra el HOMO (LUMO) del ligando SCH₃, su distribución de carga de Mülliken (Hirshfeld) y el valor de sus brechas HOMO_α-LUMO_α (HL_α) y HOMO_β-LUMO_β (HL_β). Ambos, HOMO y LUMO de SCH₃, presentan mayor contribución por parte del orbital p del átomo de azufre (ver figura 12). Véase el par de hibridaciones sp en el HOMO (LUMO), entre los átomos de hidrógeno y de carbono, y la hibridación de tipo sigma enlazante entre los átomos de hidrógeno en el LUMO. Tanto el HOMO como el LUMO reflejan la simetría C_S. Las brechas HL_α y HL_β del ligando SCH₃ se calcularon de 5.353 eV y de 0.400 eV respectivamente.

SCH₃ ($HL_{\alpha} = 5.353$ eV, $HL_{\beta} = 0.400$ eV)

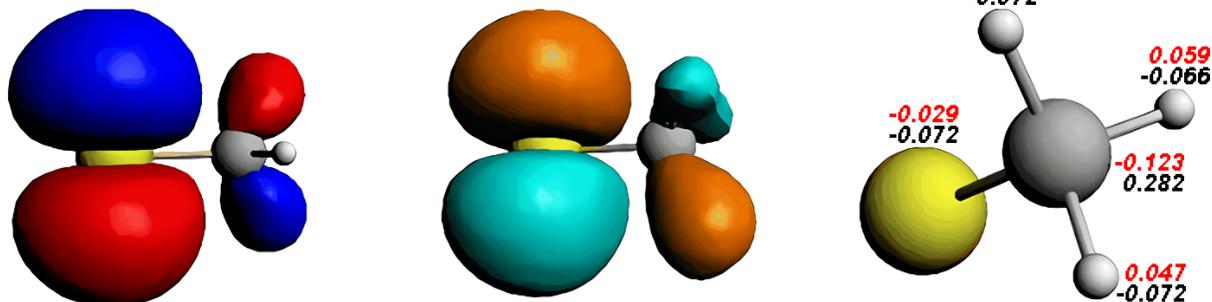


Figura 12. Representación gráfica del HOMO (en rojo y azul) y el LUMO (en naranja y verde) del ligando estable SCH₃ con el que se funcionalizó a los cúmulos de plata Ag₂, I-Ag₃, E-Ag₃ y L-Ag₃ (Figura 9). Se incluye el valor de la brechas HL_{α} y HL_{β} para esta molécula, y sus distribuciones de carga de Mülliken (números en color negro) y de Hirshfeld (números en color rojo). Se muestra en color amarillo el átomo de azufre, en gris el de carbono y en blanco los de hidrógeno.

Los valores numéricos en la distribución de carga de Mülliken del ligando evidencian que el átomo de carbono cede electrones tanto a los de hidrógeno como al de azufre (ver Figura 12). En cinco de las escalas de electronegatividad más utilizadas (Pauling, Mülliken-Jaffe, Allred-Rochow, Sanderson y Allen), el átomo de carbono y el de azufre se disputan el mayor valor de electronegatividad entre los átomos considerados, esto incluye a los átomos de hidrógeno y de plata.^[67, 68] Es sentido común pensar que un átomo tome para sí los electrones de átomos menos electronegativos, por ello es inesperado que un átomo de hidrógeno tome electrones de uno de carbono, cuya electronegatividad es mayor en las cinco escalas. Por ello debe haber una variación en la electronegatividad relativa de los átomos considerados cuando forman el ligando SCH₃. No es de interés para el presente trabajo teórico estudiar esta variación en la electronegatividad, pero cabe mencionarla. El signo de algunas cargas en la distribución de Hirshfeld del ligando SCH₃ (misma Figura) difiere del visto en la de Mülliken. El átomo de carbono está cargado negativamente y los de hidrógeno positivamente, lo que está más de acuerdo con la mayor electronegatividad del átomo de carbono. Las distribuciones de Mülliken y de Hirshfeld del ligando SCH₃ muestran este resultado opuesto. Cabe recordar que el esquema de cargas de Hirshfeld representa en forma más adecuada la separación de carga que el esquema de Mülliken (ver sección 2.8.6), por lo cual es un mejor indicador de las electronegatividades relativas de los átomos en la molécula.

3.3 Isómeros estables Ag(SCH₃)_m [m = 1 y 2]

Se obtuvieron tres isómeros estables de fórmula molecular Ag(SCH₃)_m [m = 1 y 2] (Figura 13). La energía de enlace relativa (E_{BR}) de la molécula 1.1A se reportó como cero, ya que solo existe un isómero posible y así se evita un conflicto con la forma en la cual se presenta la energía para el resto de las moléculas. La E_{BR} reportada para 1.2At es cero, ya que es el isómero Ag(SCH₃)₂ de energía más baja obtenido; se procede de la misma manera con los isómeros de energía más baja de las siguientes secciones. La E_{BR} de 1.2Ac (misma Figura) está 0.007 eV (0.161 kcal/mol) por encima de la de 1.2At. Esta pequeña diferencia de energía entre ambas estructuras dice que en un estudio experimental cuyo objetivo sea encontrar los isómeros Ag(SCH₃)₂ de energía más baja, las moléculas 1.2At y 1.2Ac posiblemente se encontrarían en igual número.

Los isómeros estructurales *cis* y *trans* pueden estar energéticamente cuasidegenerados, sin embargo presentan propiedades fisicoquímicas diferentes, por ejemplo, pueden reaccionar con los mismos compuestos pero a velocidades diferentes.

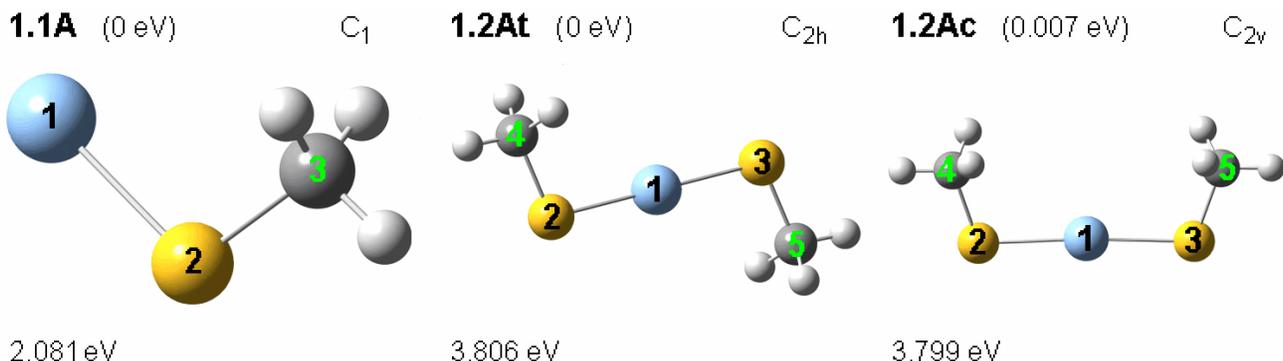


Figura 13. Isómeros estables de energía más baja $Ag(SCH_3)_m$ [$m = 1$ y 2] que se obtuvieron como resultado de la optimización geométrica del conjunto de moléculas base $Ag(SCH_3)_m$ [$m = 1$ y 2]. Se ordenan de menor a mayor energía de enlace relativa E_{BR} (esquina superior izquierda de cada figura y entre paréntesis) de izquierda a derecha. Se indica el grupo de simetría al que pertenece cada molécula (esquina superior derecha) y el valor absoluto de su energía de adsorción E_{ads} (esquina inferior izquierda). Se muestra en color azul el átomo de plata, en amarillo los de azufre, en gris los de carbono y en blanco los de hidrógeno.

Determinar la influencia de la adsorción sistemática de ligandos metilsulfanil SCH_3 en el cambio de las propiedades estructurales y electrónicas de los sistemas $Ag_n(SCH_3)_m$ aquí considerados, requiere relacionar cada isómero con un predecesor, de ser posible. Para tal caso, la molécula predecesora será otra de las moléculas $Ag_n(SCH_3)_m$ obtenidas, pero con un ligando menos o con un átomo de plata menos, la cual presenta un arreglo atómico similar, tal que se pueda decir que se obtuvo la primera molécula a través de su predecesora por añadirle un ligando o un átomo de plata. Se considera que 1.1A es la predecesora de 1.2At y de 1.2Ac (Figura 13). La E_{ads} aumenta en aproximadamente 1.7 eV al incrementar la cantidad de ligandos adsorbidos de uno a dos. Este aumento es menor que la E_{ads} del ligando SCH_3 al átomo de plata, la cual se predice de 2.081 eV. Cabe mencionar que por definición, se espera que la suma de la E_{ads} de cada molécula $Ag_n(SCH_3)_m$ obtenida más su E_{BR} sea aproximadamente igual a la E_{ads} de su isómero de energía más baja. La predicción de estabilidad de estructuras como las de 1.2At y 1.2Ac es de gran importancia porque existe evidencia a partir de espectroscopia NMR, que el recubrimiento del cúmulo Ag_{32} está dominado por motivos estructurales tipo SR–Ag–SR, lo cual implica que unidades del tipo 1.2At (o 1.2Ac) son parte integral del mecanismo de crecimiento de los nanocúmulos $Ag_n(SCH_3)_m$.^[54] Cabe señalar que unidades semejantes a 1.2At y 1.2Ac también fueron predichas como motivos estructurales de crecimiento para el cúmulo $Ag_{11}(SCH_3)_7$ y $[Ag_n(SCH_3)_x]^-$, $x = n+1$.^[8, 69] Además, se observa que estas estructuras 1.2At y 1.2Ac son semejantes a aquellas identificadas como motivos de recubrimiento en cúmulos de oro funcionalizados^[7] y como moléculas en fase gas.^[70]

En las Tablas 5 y 6 se reportan parámetros estructurales de los isómeros estables de energía más baja $Ag(SCH_3)_m$ [$m = 1$ y 2] de la Figura 13.

Tabla 5. Valores promedio de distancias y de ángulos de la molécula 1.1A (Figura 13).

Distancia	(Å)	Ángulo	(°)
Ag1-S2	2.348	Ag1-S2-C3	104.192
S2-C3	1.837	S2-C3-H	109.831
C3-H	1.097	H-C3-H	109.042

Las distancias y los ángulos en el ligando SCH₃ de 1.1A (Tabla 5) no difieren mucho de los vistos en el ligando original (Tabla 4). La distancia que más cambia es S-C, mayor en 1.1A por apenas 0.037 Å. Mientras el ángulo que más cambia es H-C-H (por solo 0.088°).

Tabla 6. Valores promedio de distancias y de ángulos de las moléculas 1.2At y 1.2Ac (Figura 13).

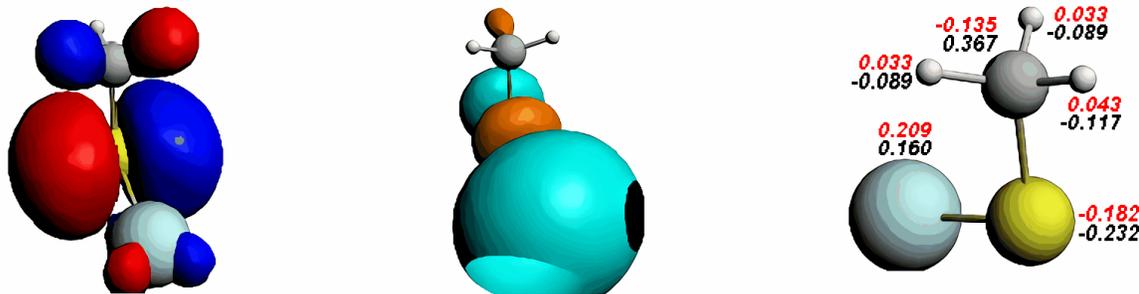
1.2At			
Distancia	(Å)	Ángulo	(°)
Ag1-S	2.352	Ag1-S-C	105.882
S-C	1.829	S-C-H	109.695
C-H	1.097	H-C-H	109.247
		S2-Ag1-S3	180.000
1.2Ac			
Ag1-S	2.352	Ag1-S-C	106.145
S-C	1.828	S-C-H	109.712
C-H	1.097	H-C-H	109.230
		S2-Ag1-S3	175.758

Se comparan los parámetros estructurales de cada isómero *trans* obtenido con los de su isómero *cis*. Las distancias Ag1-S y C-H de la molécula 1.2Ac (ver Tabla 6) son iguales a las de su isómero 1.2At, mientras que la distancia S-C difiere solo en 1 mÅ. El ángulo S2-Ag1-S3 presenta la mayor diferencia entre estas moléculas y es menor en 1.2Ac por 4.242°. El ángulo Ag-S-C es de alrededor de 106° en ambas moléculas. La diferencia entre sus parámetros estructurales es pequeña, al igual que la diferencia entre sus energías. Sin embargo, por estar en configuraciones *cis* y *trans* se espera que sus propiedades fisicoquímicas en general sean diferentes.

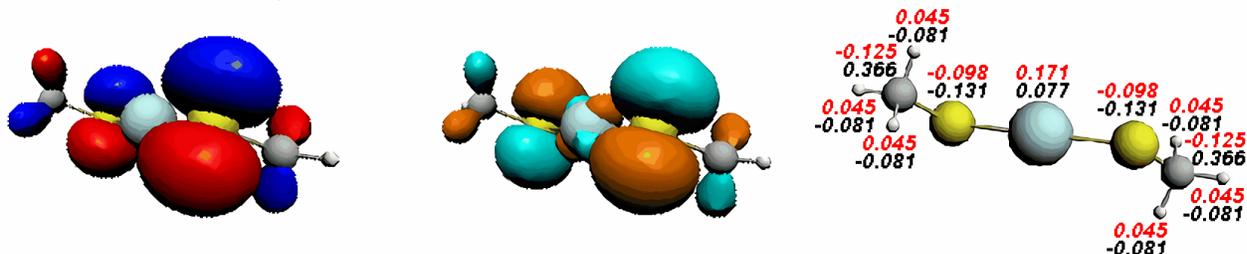
Se podría decir que con el paso de 1.1A a 1.2At o a 1.2Ac (Figura 13), que consiste en la adsorción de un ligando SCH₃, no se modifican considerablemente las distancias y los ángulos (ver Tablas 5 y 6). La distancia Ag-S cambia por 0.004 Å, siendo la distancia S-C la que más cambia, la cual es menor en las moléculas 1.2A hasta por 0.009 Å. Mientras que el ángulo que más cambia es Ag-S-C, mayor en las moléculas 1.2A hasta por 1.953°. A pesar de que los cambios estructurales son pequeños, la energía de enlace Ag-S estimada a través de la energía de adsorción, disminuye por 4.105 kcal/mol para cada ligando en 1.2At comparado con 1.1A. Para tener un punto de referencia recordemos que la energía de interacción de van der Waals por par atómico es de aproximadamente 0.5 a 1 kcal/mol, mientras que la energía de enlace de los puentes de hidrógeno varía dentro de los límites de 1 a 5 kcal/mol.^[71]

En la Figura 14 se muestra el HOMO (LUMO) de cada molécula de la Figura 13, se incluye el valor numérico de su brecha HOMO-LUMO (HL) y su distribución de carga de Mülliken (y de Hirshfeld).

1.1A (HL = 1.561 eV)



1.2At (HL $_{\alpha}$ = 4.538 eV, HL $_{\beta}$ = 0.551 eV)



1.2Ac (HL $_{\alpha}$ = 4.471 eV, HL $_{\beta}$ = 0.550 eV)

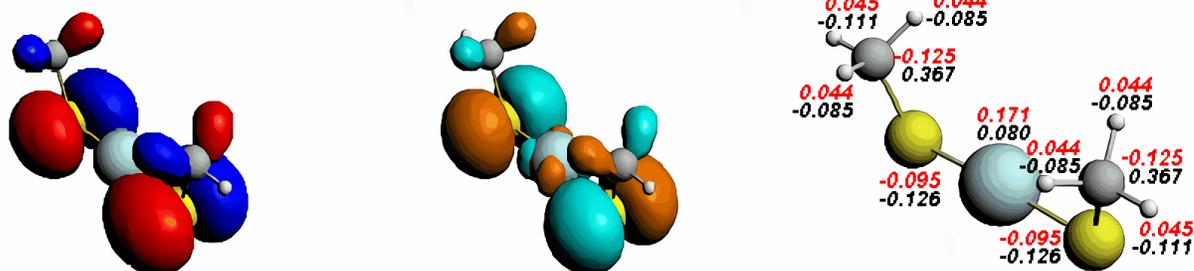


Figura 14. Representación gráfica del HOMO (en rojo y azul) y del LUMO (en verde y en naranja) de los isómeros estables de energía más baja Ag(SCH₃)_m [m = 1 y 2]. En la Figura se indica el valor numérico de la brecha HOMO-LUMO (HL) para cada molécula y una figura de sus distribuciones de carga de Mülliken (números en color negro) y de Hirshfeld (números en color rojo). Se muestra en color azul el átomo de plata, en amarillo los de azufre, en gris los de carbono y en blanco los de hidrógeno.

El HOMO de la molécula 1.1A (ver Figura 14) se distribuye de forma similar al del ligando original (ver Figura 12). En cambio, el LUMO tiene una fuerte contribución del átomo de plata. Esta distribución coincide con la dada por J. A. S. Howell^[34] (Figura 6, sección 1.3.2) para AgSCH₃. El átomo de plata en 1.1A transfiere parte de su carga al ligando, con lo cual la molécula está polarizada, con la carga negativa concentrada en los átomos de S e H de acuerdo con la población de Mülliken, o en los átomos de C y S de acuerdo con la distribución de Hirshfeld.

El HOMO y el LUMO de la molécula 1.2At presentan una distribución similar (Figura 14). Aunque el HOMO se observa principalmente en los ligandos. Véase la gran similitud de los orbitales de 1.2Ac (misma Figura) con los aquí mencionados. La región en torno a los

ligandos en el HOMO de estas moléculas conserva la forma del HOMO del ligando original (Figura 12). La molécula 1.2At posee brechas HL_{α} y HL_{β} mayores a las de la molécula 1.2Ac por 0.058 eV y 0.001 eV, respectivamente.

La distribución de carga de Mülliken de 1.2At (o 1.2Ac, Figura 14) indica que la carga negativa proveniente del átomo de plata se comparte entre los dos ligandos. Ambos átomos de azufre atraen electrones con la misma intensidad, lo cual tiene como consecuencia que el átomo de plata ceda menos carga a ambos. Esto es más claro si se comparan sus distribuciones con la de 1.1A (misma Figura), donde la carga del átomo de azufre es casi del doble. En las tres distribuciones la carga negativa se concentra entorno de los átomos de hidrógeno y de azufre. En contraste, en la distribución de Hirshfeld de las moléculas 1.2A (misma Figura, números en color rojo) el átomo de plata muestra cerca del doble de su carga respecto a la de Mülliken. En oposición con la distribución de Mülliken, nuevamente los átomos de hidrógeno resultan con carga positiva, el de carbono con carga negativa y los átomos de azufre tienen carga negativa menor que los de carbono.

3.4 Isómeros estables $Ag_2(SCH_3)_m$ [$m = 1, 2$ y 3]

A continuación se presentan los resultados y el análisis de cada sistema $Ag_2(SCH_3)_m$ [$m = 1, 2, 3$] obtenido en función de la cantidad de ligandos adsorbidos.

3.4.1 Ag_2SCH_3

Se obtuvieron dos configuraciones estables del átomo de azufre para la fórmula molecular Ag_2SCH_3 : *en bridge*, formando un anillo de tres miembros (Figura 15, 2.1B), y una configuración similar a la obtenida para 1.1A (Figura 13); esta segunda configuración (2.1A) se encuentra 98 meV por arriba de la configuración *en bridge*, lo que se nos lleva a que esta configuración corresponde a una energía de adsorción (E_{ads}) ligeramente menor respecto a la configuración *en bridge*, pero mucho menor que la del complejo 1.1A (~700 meV, Figura 13).

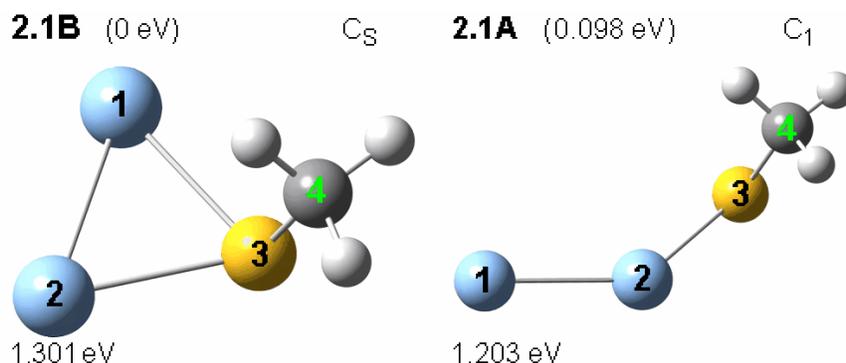


Figura 15. Isómeros estables de energía más baja Ag_2SCH_3 obtenidos como resultado de la optimización geométrica del conjunto de moléculas base Ag_2SCH_3 ; ordenados de menor a mayor energía de enlace relativa E_{BR} (esquina superior izquierda de cada figura y entre paréntesis) de izquierda a derecha. Se muestra el grupo de simetría al que pertenece cada molécula (esquina superior derecha) y el valor absoluto de su energía de adsorción E_{ads} (esquina inferior izquierda). Se muestran en color azul los átomos de plata, en amarillo el de azufre, en gris el de carbono y en blanco los de hidrógeno.

Cabe señalar que hemos observado como tendencia estructural que la dirección del segmento de recta S–C en las moléculas vistas hasta ahora se posiciona en un plano aproximadamente perpendicular con el plano en que se encuentran los átomos de plata y de azufre (ver Figuras 13 y 15). El ángulo Ag–S–C hasta ahora es mayor a 104° y menor a 107°. En la Tabla 7 se reportan parámetros estructurales de los isómeros Ag₂SCH₃ antes vistos.

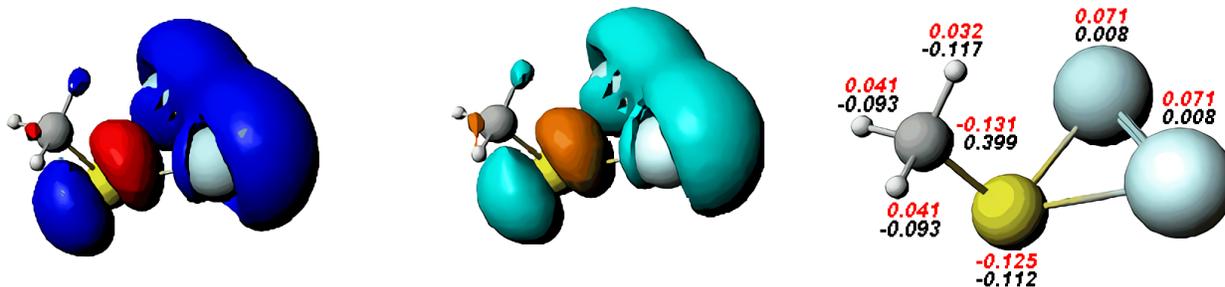
Tabla 7. Valores promedio de distancias y de ángulos de las moléculas 2.1B y 2.1A (Figura 15). Se incluye el valor de sus ángulos diedrales Ag–Ag–S–C positivos.

2.1B					
Distancia	(Å)	Ángulo	(°)	diedral	(°)
Ag–S3	2.558	Ag–S3–C4	105.764	Ag1–Ag2–S3–C4	100.525
S3–C4	1.842	S3–C4–H	109.595		
C4–H	1.096	H–C4–H	109.340		
Ag1–Ag2	2.779	Ag1–S3–Ag2	65.814		
		Ag–Ag–S3	57.093		
2.1A					
Ag2–S3	2.380	Ag2–S3–C4	105.176	Ag1–Ag2–S3–C4	84.602
S3–C4	1.829	S3–C4–H	109.786		
C4–H	1.097	H–C4–H	109.118		
Ag1–Ag2	2.679	Ag1–Ag2–S3	142.372		

Se puede obtener una molécula como 2.1B o como 2.1A (Figura 15) si un átomo de plata se adhiere a la molécula 1.1A (Figura 13). Se toma a 1.1A como predecesora de 2.1B y de 2.1A. Entre los parámetros estructurales comparables, la distancia que más difiere entre 2.1B y 1.1A es Ag–S, mayor en 2.1B por 0.210 Å (ver Tabla 5). Mientras que el ángulo que más difiere entre estas es Ag–S–C, mayor en 2.1B por 1.572°. Por otro lado, la distancia que más difiere entre 2.1A y 1.1A es Ag–S, mayor en 2.1A por 0.220 Å, y el ángulo que más difiere es Ag–S–C, mayor en 2.1A por 0.984°. En ambos, 2.1B y en 2.1A, el ángulo Ag–S–C es cercano a los 106°. Es así como 1.1A es estructuralmente más semejante a 2.1A.

Se muestran en la Figura 16 el HOMO y el LUMO de los isómeros Ag₂SCH₃ antes comentados, así como una figura con sus distribuciones de carga de Mülliken, de Hirshfeld y el valor de sus brechas HOMO-LUMO (HL). El LUMO de 2.1B se distribuye en la misma forma que su HOMO, principalmente sobre el anillo. En contraste, el HOMO y el LUMO de 2.1A se distribuyen de forma similar, pero con notorias diferencias. En el HOMO (LUMO) de 2.1B hay una hibridación de tipo sigma enlazante entre los orbitales s de los átomos de plata. En cambio, en el HOMO (LUMO) de 2.1A se observa una hibridación sd entre el orbital d del átomo de plata de etiqueta 2 (ver Figura 15) y el orbital s del otro átomo de plata. La región del HOMO (LUMO) que rodea el ligando en la molécula 2.1A se distribuye de forma similar que el HOMO (LUMO) del ligando original (en Figura 12).

2.1B ($HL_{\alpha} = 0.895$ eV, $HL_{\beta} = 2.099$ eV)



2.1A ($HL_{\alpha} = 2.648$ eV, $HL_{\beta} = 0.442$ eV)

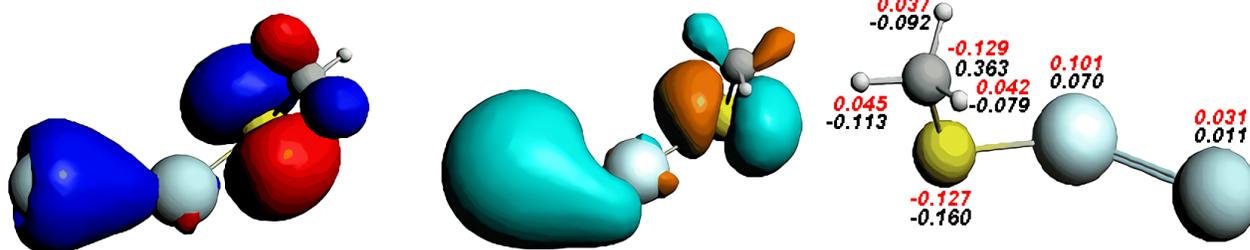


Figura 16. Representación gráfica del HOMO (en rojo y azul) y el LUMO (en verde y naranja) de los dos isómeros estables de energía más baja Ag_2SCH_3 (ver Figura 15). Se indican el valor de las brechas HL_{α} y HL_{β} para cada molécula, y una figura con sus distribuciones de carga de Mülliken (números en color negro) y de Hirshfeld (números en color rojo). Se muestran en color azul los átomos de plata, en amarillo el de azufre, en gris el de carbono y en blanco los de hidrógeno.

La brecha HL_{α} de 2.1B es menor que la de 2.1A por 1.753 eV, pero la brecha HL_{β} de 2.1B es mayor por 1.657 eV. Sin embargo, ya se mencionó que entre HL_{α} y HL_{β} la de menor magnitud da indicios de la estabilidad química de la molécula. Por lo que 2.1B es más estable que 2.1A si se comparan la brecha HL_{α} de 2.1B con la brecha HL_{β} de 2.1A, esta última de menor magnitud. En la distribución de carga de Mülliken de las moléculas 2.1B y 2.1A, los átomos de plata y de carbono se aprecian cargados positivamente mientras que los átomos de hidrógeno y azufre presentan carga negativa. El átomo de carbono muestra la mayor carga positiva. Esto mismo se observa en las distribuciones de carga de las moléculas 1.1A, 1.2At y 1.2Ac (ver Figura 14). Claramente el ligando en configuración *atop* presenta mayor transferencia de carga. En contraste, los átomos de plata ceden más carga en la distribución de Hirshfeld (misma Figura) de las moléculas 2.1B y 2.1A que en su distribución de Mülliken. De nuevo la carga de los átomos de carbono e hidrógeno presentan el signo opuesto al visto en la distribución de Mülliken y el átomo de carbono muestra una carga negativa mayor que en el de azufre. Hasta el momento, ambas distribuciones de carga coinciden en que el cúmulo de plata cede carga negativa a los ligandos (ver Figuras 14 y 16).

3.4.2 $\text{Ag}_2(\text{SCH}_3)_2$

El isómero estable de energía más baja obtenido para la fórmula molecular $\text{Ag}_2(\text{SCH}_3)_2$ es 2.2Bt (Figura 17), que corresponde a una molécula *trans* plana en configuración doble *bridge*, formando un anillo cerrado. Con una diferencia de 0.012 eV, le sigue su isómero en configuración *cis* (2.2Bc). El tercer isómero de energía más baja es 2.1A1Bt, con 0.232 eV por encima de 2.2Bt; mientras que su isómero *cis* (ver 2.1A1Bc), supera a 2.2Bt por 0.246 eV. Nótese que los isómeros 2.1A1B podrían describirse como un motivo tipo grapa S-Ag-S enlazado a un átomo de Ag. Nótese además que el incremento en la energía de adsorción (E_{ads}) cuando se adsorbe un segundo ligando es mayor que la necesaria para absorber el primero en el dímero (por 1.400 eV, ver Figura 15); además, también es mayor al incremento cuando el átomo de plata adsorbe el segundo SCH_3 (por 0.976 eV, ver Figura 13).

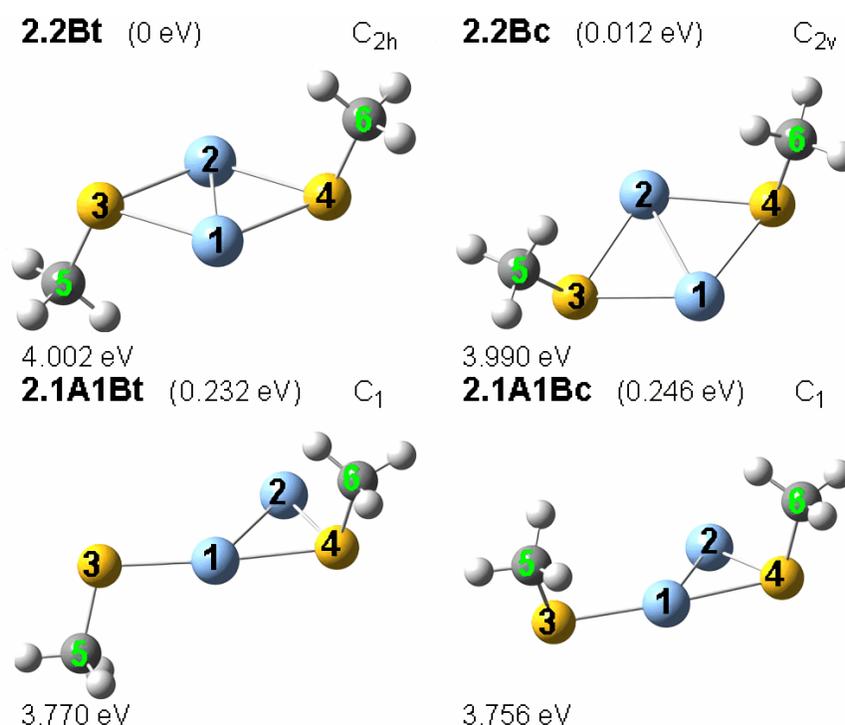


Figura 17. Isómeros estables de energía más baja $\text{Ag}_2(\text{SCH}_3)_2$ obtenidos como resultado de la optimización geométrica del conjunto de moléculas base $\text{Ag}_2(\text{SCH}_3)_2$; ordenados de menor a mayor energía de enlace relativa E_{BR} (esquina superior izquierda de cada figura, entre paréntesis) de izquierda a derecha. Se indica el grupo de simetría al que pertenece cada molécula (esquina superior derecha) y el valor absoluto de su energía de adsorción E_{ads} (esquina inferior izquierda). Se muestran en azul los átomos de plata, en amarillo los de azufre, en gris los de carbono y en blanco los de hidrógeno.

Entre las moléculas reportadas por K. A. Kacprzak et al.^[38], la molécula $\text{Ag}_2(\text{SCH}_3)_2$ (izquierda en la Figura 7, sección 1.3.2) presenta una estructura similar a la de 2.2Bc. Ellos indican que esta molécula está 0.04 eV por arriba de su isómero *trans* (descripción del método seguido en la sección 1.3.2). En este estudio, la molécula 2.2Bt es más estable que 2.2Bc por 0.012 eV; cerca de la tercera parte de lo que ellos reportan. En la Tabla 8 se reportan parámetros estructurales de las moléculas estables aquí mencionadas.

Nuevamente, al comparar las moléculas 2.2Bt y 2.2Bc con sus análogas en oro, observamos una configuración estructural semejante a la reportada por K. A. Kacprzak et. al.^[38] y por H. Grönbeck et. al.^[72]

Tabla 8. Valores promedio de distancias y de ángulos de las moléculas 2.2Bt y 2.2Bc (Figura 17). Se incluye el valor de sus ángulos diedrales Ag–Ag–S–C positivos.

2.2Bt					
Distancia	(Å)	Ángulo	(°)	diedral	(°)
Ag–S	2.557	Ag–S–C	109.137	Ag2–Ag1–S3–C5	103.159
S–C	1.844	S–C–H	109.683	Ag2–Ag1–S4–C6	103.159
C–H	1.096	H–C–H	109.243		
Ag1–Ag2	2.806	Ag1–S–Ag2	66.535		
		S3–Ag–S4	113.465		
		Ag1–Ag2–S	56.733		
2.2Bc					
Ag–S	2.559	Ag–S–C	109.136	Ag1–Ag2–S3–C5	103.121
S–C	1.843	S–C–H	109.698	Ag2–Ag1–S4–C6	103.121
C–H	1.096	H–C–H	109.227		
Ag1–Ag2	2.802	Ag1–S–Ag2	66.389		
		S3–Ag–S4	112.985		
		Ag1–Ag2–S	56.806		

Las distancias de 2.2Bc difieren a lo más por 4 mÅ de sus análogas en 2.2Bt (ver Tabla 8). El ángulo que más difiere entre estas moléculas es S3–Ag–S4, mayor en 2.2Bt por 0.480°. El ángulo Ag–S–C en ambas es de aproximadamente 109°. Nótese que los ángulos diedrales positivos de 2.2Bt (2.2Bc) son iguales entre sí como consecuencia de su simetría C_{2h} (C_{2v}). El ángulo diedral Ag2–Ag1–S4–C6 de 2.2Bt es mayor que el de 2.2Bc por 0.038°. La diferencia entre los parámetros estructurales de 2.2Bt y los de 2.2Bc es pequeña, siendo isómeros *trans* y *cis*.

Se considera a la molécula 2.1B (Figura 15) como el predecesor estructural de las moléculas 2.2B (Figura 17). Si se adsorbe un ligando SCH₃ sobre 2.1B, con una energía de adsorción de ~2.7 eV, se puede obtener una molécula semejante a 2.2Bt (o a 2.2Bc). La distancia Ag–S es mayor en las moléculas 2.2B hasta por 0.027 Å (ver Tablas 7 y 8), siendo esta la distancia con la mayor diferencia. El ángulo que más difiere es Ag–S–C, mayor en las moléculas 2.2B por hasta 3.373°. El ángulo diedral de 2.1B es comparable con los de las moléculas 2.2B, que son mayores hasta por 2.634°.

La molécula Ag₂(SCH₃)₂ que obtuvo J. A. S. Howell^[34] (ver Figura 5, sección 1.3.2) es semejante a 2.2Bt (Figura 17); Ag₂(SCH₃)₂ presenta una distancia Ag–Ag de 2.8 Å (ver Tabla 1), mientras que para 2.2Bt es apenas 0.006 Å mayor (ver Tabla 8). Ambos valores se aproximan a la distancia media interatómica de la plata en bulto (2.889 Å). Se reporta para Ag₂(SCH₃)₂ un ángulo Ag–S–Ag de 66°, para el cual 2.2Bt tiene uno equivalente de 66.535°. Además, Howell reporta un ángulo S–Ag–S de 114° para Ag₂(SCH₃)₂, mientras que se obtuvo un ángulo S3–Ag–S4 promedio para 2.2Bt de 113.465°. Por lo anterior, se dice que 2.2Bt se corresponde estructuralmente con la molécula Ag₂(SCH₃)₂ de J. A. S. Howell.

Una revisión detallada de las distancias y ángulos de enlace en la molécula 2.2Bc (los cuales se muestran en Tabla 2), comparadas con las reportadas por K. A. Kacprzak et al.^[38] (Figura 7) para la molécula $\text{Ag}_2(\text{SCH}_3)_2$ muestra que estas moléculas se corresponden estructuralmente.

Tabla 9. Valores promedio de distancias y de ángulos de las moléculas 2.1A1Bt y 2.1A1Bc (Figura 17). Se incluye el valor de sus ángulos diedrales Ag–Ag–S–C positivos.

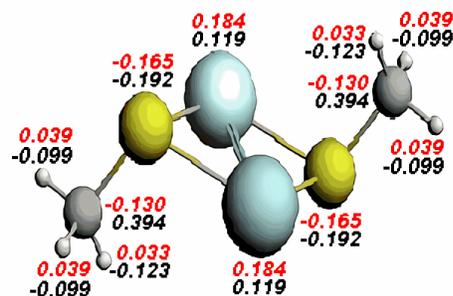
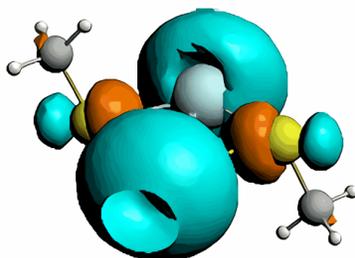
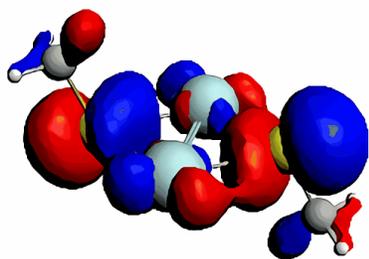
2.1A1Bt					
Distancia	(Å)	Ángulo	(°)	diedral	(°)
Ag–S	2.429	Ag–S–C	105.613	Ag2–Ag1–S3–C5	112.803
S–C	1.843	S–C–H	109.709	Ag2–Ag1–S4–C6	102.052
C–H	1.096	H–C–H	109.201		
Ag1–Ag2	2.811	Ag1–S4–Ag2	69.487		
		S3–Ag1–S4	174.539		
		Ag1–Ag2–S	88.040		
2.1A1Bc					
Ag–S	2.432	Ag–S–C	105.569	Ag2–Ag1–S4–C6	100.865
S–C	1.842	S–C–H	109.742		
C–H	1.096	H–C–H	109.166		
Ag1–Ag2	2.807	Ag1–S–Ag2	69.229		
		S3–Agv1–S4	172.698		
		Ag1–Ag2–S	88.518		

Se comparan los parámetros estructurales de la molécula 2.1A1Bc con los de su isómero *trans* 2.1A1Bt (ver Tabla 9). Las distancias difieren a lo más por 4 mÅ. El ángulo que más difiere entre estas moléculas es S3–Ag1–S4, mayor en 2.1A1Bt por 1.841°. El ángulo Ag–S–C es de aproximadamente 106° en ambas moléculas. La distancia Ag–Ag en 2.1A1Bt es mayor que en 2.1A1Bc por 4 mÅ, esto mismo se observa entre 2.2Bt y 2.2Bc (Tabla 8). El ángulo diedral Ag2–Ag1–S4–C6 es mayor por 1.187° en 2.1A1Bt. Véase que los átomos 5, 3, 1, 4 y 6 en los complejos 2.1A1B (Figura 17) forman un motivo tipo grapa como el descrito por L. Gell^[8] (Figura 3, sección 1.3.2).

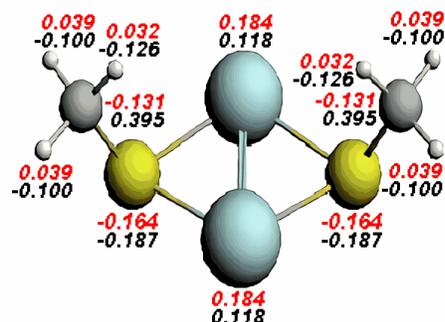
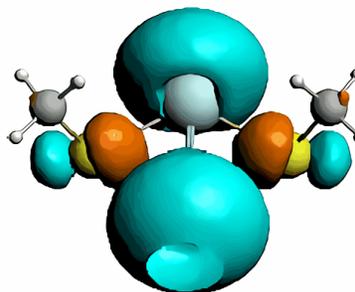
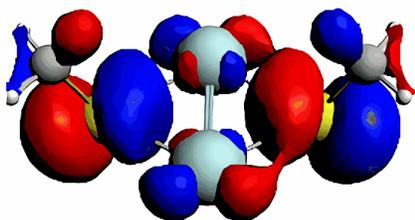
Se puede argumentar que las moléculas 2.1A1B (Figura 17) son equivalentes a adherir a un átomo de plata una molécula tipo grapa como son 1.2At o 1.2Ac (Figura 13). Las distancias en los complejos 1.2A son menores a sus análogas en las moléculas 2.1A1B hasta por 80 mÅ (ver Tablas 6 y 9); mientras que la diferencia más significativa entre sus ángulos es de hasta 7.302°.

En la Figura 18 se muestran el HOMO y el LUMO de las moléculas estables $\text{Ag}_2(\text{SCH}_3)_2$ aquí mencionadas, así como una figura con sus distribuciones de carga de Mülliken, de Hirshfeld y el valor de su brecha HOMO-LUMO (HL).

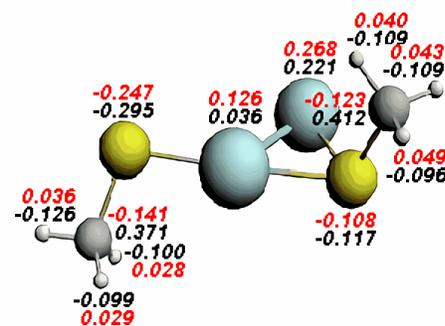
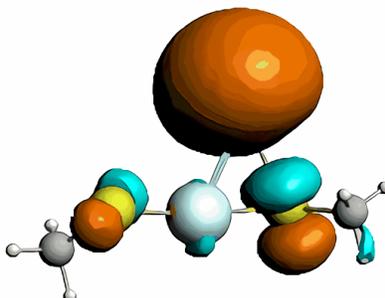
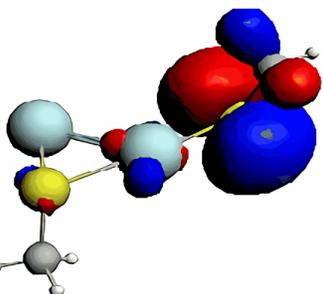
2.2Bt (HL = 2.115 eV)



2.2Bc (HL = 2.098 eV)



2.1A1Bt (HL = 2.098 eV)



2.1A1Bc (HL = 0.587 eV)

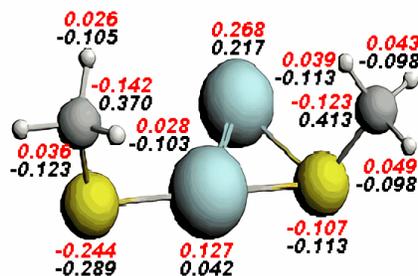
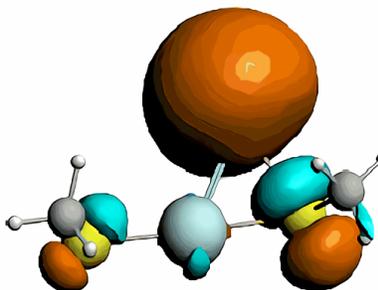
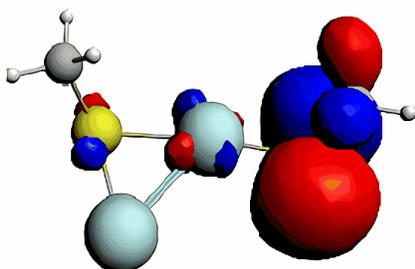


Figura 18. Representación gráfica del HOMO (en rojo y azul) y del LUMO (en verde y en naranja) de los isómeros estables de energía más baja $\text{Ag}_2(\text{SCH}_3)_2$. Se indica el valor de la brecha HOMO-LUMO (HL) entre paréntesis, y se incluye una figura con las distribuciones de carga de Mülliken (números en color negro) y de Hirshfeld (números en color rojo) para cada molécula. Se muestran en color azul los átomos de plata, en amarillo los de azufre, en gris los de carbono y en blanco los de hidrógeno.

El HOMO (LUMO) de 2.2Bc se distribuye en la misma forma que el de su isómero *trans* 2.2Bt (ver Figura 18), tal como ocurre entre los complejos 1.2A (Figura 14); ambos pares de complejos poseen un número par de ligandos. El HOMO de las moléculas 2.2B se distribuye en todo el complejo, con una fuerte contribución p de ambos átomos de azufre; se observa una hibridación pd entre los átomos de plata y un átomo de azufre. En contraste, el LUMO de los complejos 2.2B se localiza en el anillo, mostrando fuertes contribuciones de los átomos de plata. La brecha HL de 2.2Bt es mayor que la de 2.2Bc por 0.017 eV.

El HOMO de los complejos 2.1A1B (Figura 18) se localiza en el motivo tipo grapa, principalmente sobre el ligando en configuración *atop* y con una fuerte contribución p del átomo de azufre. La brecha HL de 2.1A1Bt es mayor que la de su isómero 2.1A1Bc por 0.011 eV. Nótese que la brecha HL de las moléculas 2.2B es aproximadamente cuatro veces la de sus isómeros 2.1A1B, con lo que se puede esperar que las 2.2B sean químicamente más estables (ver sección 2.8.4). La brecha HL más pequeña calculada para los isómeros $\text{Ag}_2(\text{SCH}_3)_2$ en la referencia [38] (aunque no se especifica para que molécula) es 2.13 eV. En el presente estudio, la brecha HL más pequeña entre éstos isómeros es de 2.115 eV (para 2.2Bt) que es un poco menor.

La distribución de carga de Mülliken de las cuatro moléculas $\text{Ag}_2(\text{SCH}_3)_2$ obtenidas revela que la carga negativa se concentra principalmente en torno de los átomos de azufre y en menor medida en los de hidrógeno. Lo que deja a los ligandos cargados negativamente. De hecho, en las moléculas 2.1A1B el ligando en configuración *atop* está más cargado que el ligando en *bridge*, que es prácticamente neutro. Como antes, el signo de las cargas de Hirshfeld (misma Figura) de los átomos de carbono e hidrógeno de las moléculas es el opuesto del visto en sus cargas de Mülliken, y la carga de Hirshfeld de los átomos de plata es nuevamente mayor. A diferencia de anteriores resultados, la carga de Hirshfeld de los átomos de azufre es mayor que la de los de carbono en las moléculas 2.2B.

3.4.3 $\text{Ag}_2(\text{SCH}_3)_3$

En la Figura 19 se muestran los isómeros estables de energía más baja para la fórmula molecular $\text{Ag}_2(\text{SCH}_3)_3$. La molécula 2.2A1Bt es la de energía más baja, su isómero *cis* 2.2A1Bc le sigue con una diferencia de 0.013 eV. En la estructura *cis* de menor energía nuevamente se detectan configuraciones tipo grapa al estilo de L. Gell et al.^[8] (ver Figura 3, sección 1.3.2). Detalles del método seguido en [8] en la sección 1.3.2. El arreglo de los átomos en estos isómeros se conoce en la literatura como un motivo estructural tipo zig-zag, que en complejos aniónicos más grandes conforman las cadenas en zig-zag o lo que se ha denominado estructura tipo *corona* en la referencia [8], cuando estas cadenas son cerradas. Los otros dos isómeros estables obtenidos (2.2A1B2t y 2.2A1B2c) están por encima de 2.2A1Bt en energía por 0.119 eV y por 0.129 eV, respectivamente. El arreglo de los átomos en las moléculas 2.2A1B es similar al que se observa en las moléculas 2.2A1B2; a simple vista la diferencia es la separación entre los dos ligandos en configuración *atop*. Nótese que los cuatro isómeros tienen simetría C_s . Hasta ahora, la energía de adsorción (E_{ads}) crece con la cantidad de ligandos adsorbidos, aunque el incremento para el tercer ligando es menor que con el segundo (por 1.026 eV) sobre el mismo cúmulo de plata.

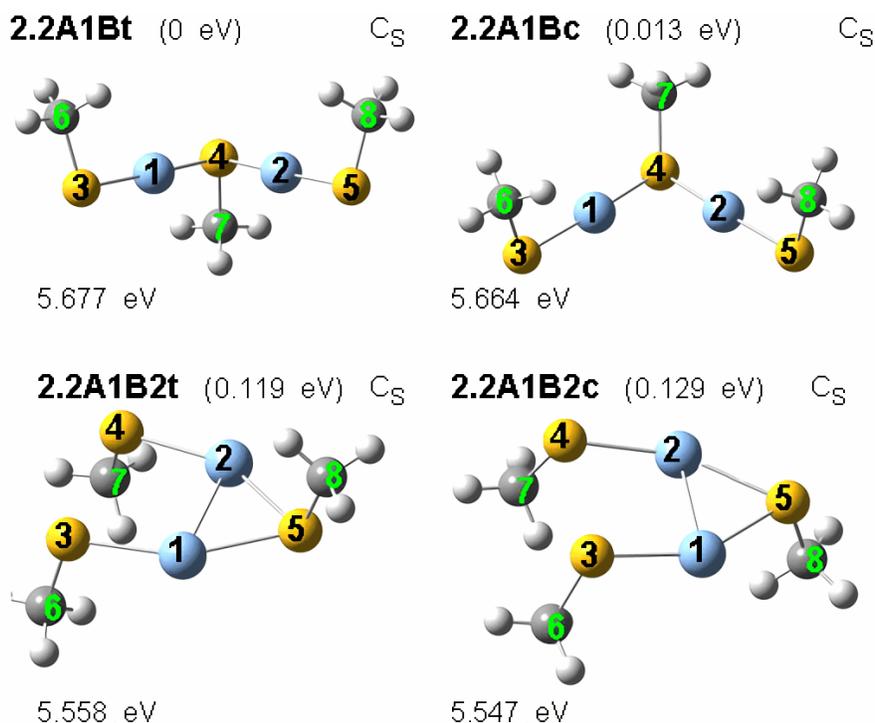


Figura 19. Isómeros estables $\text{Ag}_2(\text{SCH}_3)_3$ obtenidos como resultado de la optimización geométrica del conjunto de moléculas base $\text{Ag}_2(\text{SCH}_3)_3$; ordenadas de menor a mayor energía de enlace relativa E_{BR} (esquina superior izquierda de cada figura, entre paréntesis) de izquierda a derecha y de arriba hacia abajo. Se indica el grupo puntual de simetría al que pertenece cada molécula (esquina superior derecha) y el valor absoluto de su energía de adsorción E_{ads} (esquina inferior izquierda). Se muestran en color azul átomos de plata, en amarillo de azufre, en gris de carbono y en blanco de hidrógeno.

En las siguientes Tablas 10 y 11 se reportan parámetros estructurales de los isómeros estables $\text{Ag}_2(\text{SCH}_3)_3$ antes mencionados.

Tabla 10. Valores promedio de distancias y de ángulos de las moléculas 2.2A1Bt y 2.2A1Bc (Figura 19). Se incluye el valor de sus ángulos diedrales Ag–Ag–S–C positivos.

2.2A1Bt					
Distancia	(Å)	Ángulo	(°)	diedral	(°)
Ag–S	2.393	Ag–S–C	105.338	Ag1–Ag2–S4–C7	102.393
S–C	1.835	S–C–H	109.628	Ag2–Ag1–S3–C6	94.322
C–H	1.096	H–C–H	109.307		
Ag1–Ag2	2.990	Ag1–S4–Ag2	76.264		
		S4–Ag–S	173.077		
		Ag–Ag–S	93.441		
2.2A1Bc					
Ag–S	2.393	Ag–S–C	105.684	Ag1–Ag2–S4–C7	102.639
S–C	1.835	S–C–H	109.651	Ag2–Ag1–S3–C6	90.686
C–H	1.096	H–C–H	109.283		
Ag1–Ag2	2.988	Ag1–S4–Ag2	76.217		
		S4–Ag–S	172.182		
		Ag–Ag–S	93.355		

Se comparan los parámetros estructurales de la molécula 2.2A1Bc con los de su isómero *trans* 2.2A1Bt (ver Tabla 10). La distancia que más difiere entre estas moléculas es Ag1–Ag2, mayor en 2.2A1Bt por 2 mÅ. Mientras que el ángulo con la mayor diferencia entre ellas es S4–Ag–S, mayor en 2.2A1Bt por 0.895°. El ángulo Ag–S–C en ambas moléculas es de aproximadamente 106°. Entre los ángulos diedrales comparables, el ángulo Ag2–Ag1–S3–C6 exhibe la mayor diferencia y es mayor en 2.2A1Bt por 3.636°.

Se puede considerar a las moléculas 2.1A1B (Figura 17) como las predecesoras de las moléculas 2.2A1B (Figura 19). Se podría obtener una molécula como 2.2A1Bt (2.2A1Bc) si la molécula 2.1A1Bt (2.1A1Bc) adsorbe un ligando SCH₃ en configuración *atop*, con una energía de adsorción de ~1.9 eV. La distancia con la mayor diferencia entre estas moléculas es Ag–Ag, mayor en las moléculas 2.2A1B por hasta 0.183 Å (ver Tablas 9 y 10). Mientras que la mayor diferencia entre sus ángulos se presenta en el ángulo Ag–S–Ag, mayor en las moléculas 2.2A1B hasta por 7.035°. En cuanto a los ángulos diedrales comparables, la mayor diferencia se encuentra entre el ángulo Ag2–Ag1–S3–C6 de 2.2A1Bc y el ángulo Ag2–Ag1–S3–C5 de 2.1A1Bc (mayor por 22.117°).

También sería posible obtener moléculas como las 2.2A1B (Figura 19) si un motivo tipo grapa con la estructura de las moléculas 1.2A (Figura 13) se adsorbe en una molécula como 1.1A (misma Figura), cuya energía de adsorción sería de aproximadamente 1.46 eV.

Véase que el ligando L2 identificado por L. Gell et al.^[8] (Figura 3, sección 1.3.2) posee una estructura similar a la molécula 2.2A1Bt. De la referencia [8], la distancia promedio Ag–Ag en el ligando L2 se encuentra entre 3.1 Å y 3.2 Å, mientras que en 2.2A1Bt la distancia promedio Ag–Ag es de 2.990 Å (ver Tabla 10), menor por no más de 0.210 Å. Cabe indicar que el ligando L2 reportado por L. Gell et al. no es una molécula independiente como lo es 2.2A1Bt, sino un motivo estructural de parámetros promediados de entre un conjunto grande de motivos estructurales semejantes.

Tabla 11. Valores promedio de distancias y de ángulos de las moléculas 2.2A1B2t, 2.2A1B2c (Figura 19). Se incluye el valor de sus ángulos diedrales Ag–Ag–S–C positivos.

2.2A1B2t					
Distancia	(Å)	Ángulo	(°)	diedral	(°)
Ag–S	2.447	Ag–S–C	106.289	Ag2–Ag1–S3–C6	99.034
S–C	1.835	S–C–H	109.721	Ag2–Ag1–S5–C8	101.943
C–H	1.096	H–C–H	109.215		
Ag1–Ag2	2.793	Ag2–S5–Ag1	68.560		
		S5–Ag–S	151.048		
		Ag–Ag–S	75.528		
2.2A1B2c					
Ag–S	2.447	Ag–S–C	106.689	Ag1–Ag2–S5–C8	102.381
S–C	1.834	S–C–H	109.737	Ag2–Ag1–S3–C6	98.702
C–H	1.096	H–C–H	109.198		
Ag1–Ag2	2.793	Ag2–S5–Ag1	68.565		
		S5–Ag–S	150.547		
		Ag–Ag–S	75.543		

Las distancias de 2.2A1B2c difieren a lo más por una milésima de aquellas en su isómero *trans* 2.2A1B2t (ver Tabla 11). El ángulo que más difiere entre estos isómeros es S5–Ag–S, mayor en 2.2A1B2t por 0.501°. El ángulo Ag–S–C es cercano a los 106° en ambas moléculas. De entre los ángulos diedrales comparables, los que más difieren son Ag2–Ag1–S5–C8 de 2.2A1B2t y Ag1–Ag2–S5–C8 de 2.2A1B2c (mayor por 0.438°). Es interesante que hasta ahora la distancia S–C es menor en moléculas con una mayor cantidad de ligandos en configuración *atop* que en *bridge*.

Las moléculas 2.1A1B (ver Figura 17) se tienen también por predecesoras de las moléculas 2.2A1B2 (Figura 19). Se podría obtener una molécula como 2.2A1B2t (2.2A1B2c) si la molécula 2.1A1Bt (2.1A1Bc) absorbe un ligando SCH₃ en configuración *atop*, cuya energía de adsorción es de aproximadamente 1.8 eV. La distancia Ag–S (Ag–Ag) de las moléculas 2.2A1B2 es mayor (menor) por hasta 0.018 Å de su análoga en las moléculas 2.1A1B; estas distancias presentan las mayores diferencias entre el primer par de moléculas y el segundo. El ángulo que más cambia de un par a otro de moléculas es S–Ag–S, mayor en las moléculas 2.1A1B hasta por 23.491°. El ángulo diedral Ag2–Ag1–S3–C5 de 2.1A1Bt es mayor por 13.769° que el ángulo diedral Ag2–Ag1–S3–C6 de 2.2A1B2t, siendo esta la mayor diferencia entre ángulos diedrales comparables. Por lo anterior, el paso de las moléculas 2.1A1B a las 2.2A1B2 conlleva un cambio significativo en los ángulos, siendo este cambio menor en el paso de las moléculas 2.1A1B a las 2.2A1B.

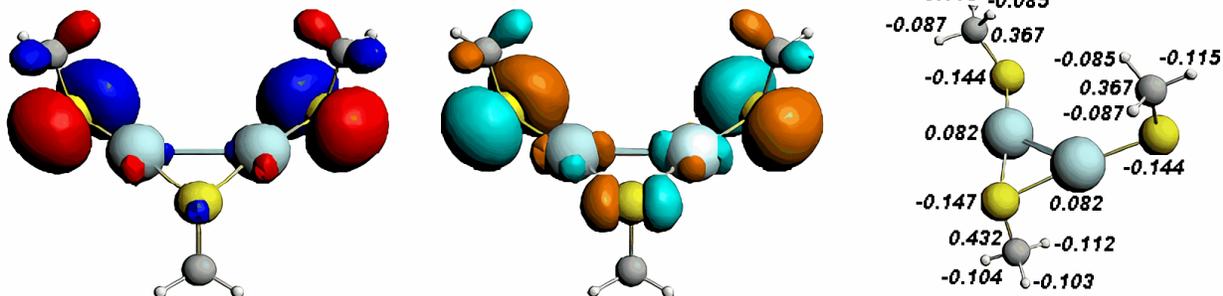
En la Figura 20 se muestran el HOMO y el LUMO de las moléculas estables Ag₂(SCH₃)₃ aquí mencionadas, así como una figura con su distribución de carga de Mülliken y el valor de su brecha HOMO-LUMO (HL).

El HOMO de la molécula 2.2A1Bt se distribuye en forma similar a su LUMO, principalmente sobre los ligandos en configuración *atop* (ver Figura 20). La región entorno de los ligandos *atop* es como el HOMO (LUMO) del ligando SCH₃ original (ver Figura 12). El HOMO (LUMO) de 2.2A1Bc se distribuye de la misma manera que el HOMO (LUMO) de 2.2A1Bt. Véase que esto mismo ocurre entre 2.1A1Bt y 2.1A1Bc (Figura 18). El HOMO y LUMO de las moléculas 2.2A1B2 es similar al de sus isómeros 2.2A1B, pero no se observa contribución entorno del átomo de azufre en *bridge*.

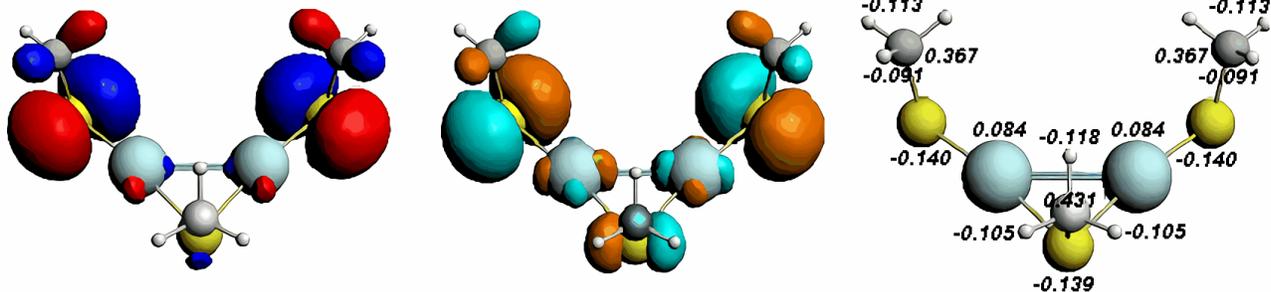
Véase en la Figura 20 que la brecha HOMO_α-LUMO_α (HL_α) de 2.2A1Bt es mayor que la de 2.2A1Bc por 0.061 eV, pero sus brechas HL_β son iguales. Por otro lado, la brecha HL_α de 2.2A1B2t es mayor que la de 2.2A1B2c por 0.043 eV, y la brecha HL_β es mayor en 2.2A1B2t por 0.013 eV., es decir, las brechas son mayores en los isómeros *trans*.

En los cuatro isómeros estables Ag₂(SCH₃)₃ la carga de Mülliken se acumula en los átomos de azufre e hidrógeno (ver Figura 20). Véase que la carga de los átomos de carbono en la molécula 2.2A1Bc es la misma que en los de su isómero 2.2A1Bt. Por otro lado, nuevamente se observa una mayor transferencia de carga hacia los ligandos en configuración *atop*, dejándolos con carga más negativa, en contraste con aquel en configuración *bridge* que queda prácticamente neutro. Por claridad no se muestra la carga de Hirshfeld para moléculas con más de dos ligandos, pero la tendencia es la antes descrita: la carga de los átomos de C e H es el opuesto respecto a la distribución de Mülliken.

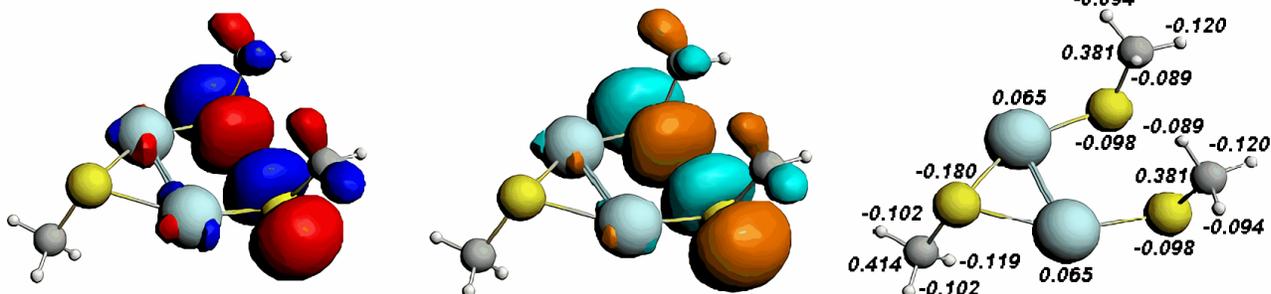
2.2A1Bt ($HL_{\alpha} = 3.761 \text{ eV}$, $HL_{\beta} = 0.224 \text{ eV}$)



2.2A1Bc ($HL_{\alpha} = 3.740 \text{ eV}$, $HL_{\beta} = 0.224 \text{ eV}$)



2.2A1B2t ($HL_{\alpha} = 3.200 \text{ eV}$, $HL_{\beta} = 1.086 \text{ eV}$)



2.2A1B2c ($HL_{\alpha} = 3.157 \text{ eV}$, $HL_{\beta} = 1.073 \text{ eV}$)

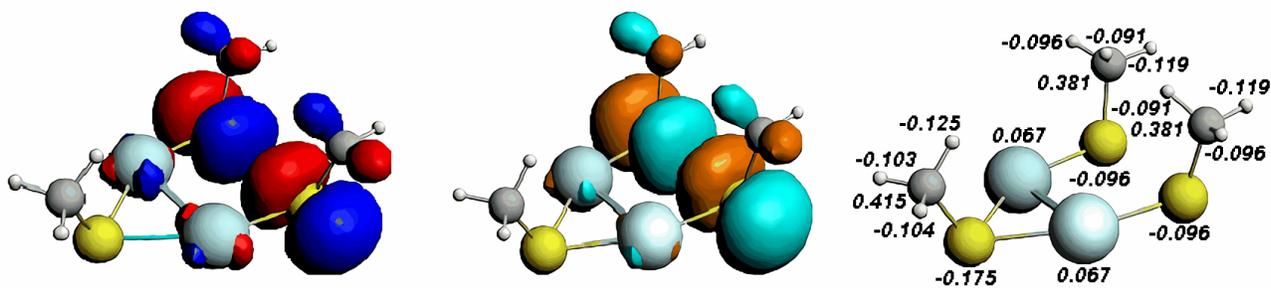


Figura 20. Representación gráfica del HOMO (en rojo y azul) y del LUMO (en naranja y en verde) de las moléculas estables de energía más baja $\text{Ag}_2(\text{SCH}_3)_3$ obtenidas. Se indica el valor de las brechas HL_{α} y HL_{β} para cada molécula y se incluye una figura de su distribución de carga de Mülliken. Se muestran en color azul los átomos de plata, en amarillo los de azufre, en gris los de carbono y en blanco los de hidrógeno.

3.5 Isómeros estables $\text{Ag}_3(\text{SCH}_3)_m$ [$m = 1, 2, 3$ y 4]

El número de isómeros estables de energía más baja $\text{Ag}_3(\text{SCH}_3)_m$ [$m = 1, 2, 3, 4$] que se obtuvo es diecinueve. Los primeros trece se originan de la funcionalización del trímero triangular I- Ag_3 y el resto de la funcionalización del trímero lineal inestable L- Ag_3 (ambos en la Figura 9). Algunos de los isómeros L- $\text{Ag}_3(\text{SCH}_3)_m$ [$m = 1, 2, 3, 4$] convergen a los isómeros I- $\text{Ag}_3(\text{SCH}_3)_m$ [$m = 1, 2, 3, 4$] ya obtenidos, por ello no se analizan, aunque sí se mencionan. Los resultados aquí reportados se dividen en dos grupos: isómeros estables I- $\text{Ag}_3(\text{SCH}_3)_m$ [$m = 1, 2, 3, 4$] e isómeros estables L- $\text{Ag}_3(\text{SCH}_3)_m$ [$m = 1, 2, 3, 4$].

3.5.1 I- Ag_3SCH_3

En la Figura 21 se muestran los dos isómeros estables de energía más baja obtenidos para la fórmula molecular Ag_3SCH_3 (ambos de simetría C_s). 3.11B es el isómero de energía más baja y 3.11A le excede por 0.157 eV. En la molécula 3.11B el ligando se encuentra en configuración *bridge*, el átomo de azufre forma un anillo de cuatro miembros con los tres átomos de plata, mientras que en 3.11A se le observa en una configuración *atop*, con los tres átomos de plata formando un triángulo isósceles. Cabe señalar que el átomo de azufre en *bridge* se adsorbe sobre los átomos de plata equivalentes del cúmulo I- Ag_3 , lo cual se intuía puesto que el HOMO y la distribución de carga sobre este cúmulo se concentran sobre ambos átomos (ver Figura 10); y puesto que el átomo de azufre es más electronegativo era más probable la transferencia de carga de los átomos de plata hacia el átomo de azufre.^[67, 68] La energía de adsorción (E_{ads}) del ligando en este subnanocúmulo Ag_3 es mayor que en el caso del átomo (por 0.555 eV, Figura 14) y el dímico (1.335 eV, Figura 16). Esto apunta a que existe un comportamiento par-impar de la energía de adsorción del primer ligando sobre el subnanocúmulo de plata en función del número par o impar de electrones en el sistema, aunque se debe ampliar este estudio para confirmar esta conclusión.

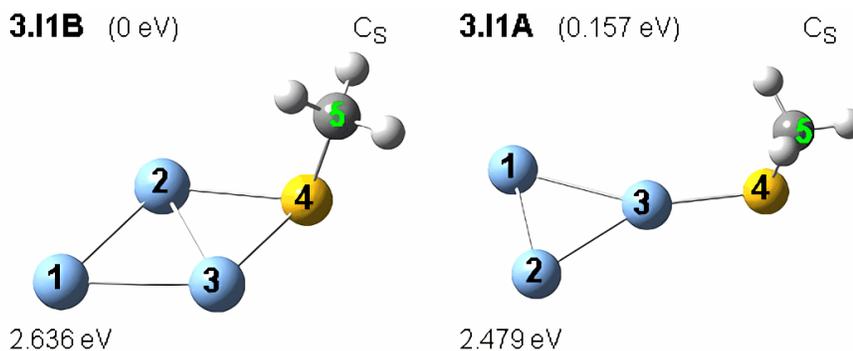


Figura 21. Isómeros estables Ag_3SCH_3 de energía más baja obtenidos como resultado de la optimización geométrica del conjunto de moléculas base I- Ag_3SCH_3 ; ordenados de menor a mayor energía de enlace relativa E_{BR} (esquina superior izquierda de cada figura, entre paréntesis) de izquierda a derecha. Se indica el grupo de simetría al que pertenece cada molécula (esquina superior derecha) y el valor absoluto de su energía de adsorción E_{ads} (esquina inferior izquierda). Se muestran en color azul los átomos de plata, en amarillo el de azufre, en gris el de carbono y en blanco los de hidrógeno.

En la Tabla 12 se reportan parámetros estructurales de los isómeros 3.11B y 3.11A.

Nuevamente, analizando tendencias estructurales, se observa que si se adsorbe un átomo de plata a una molécula como 2.1B (o como 2.1A, en Figura 15) se podría obtener una molécula similar a 3.11B (o 3.11A, ambos en Figura 21). La distancia con la mayor diferencia entre 3.11B y 2.1B es Ag–Ag (ver Tablas 7 y 12), mayor en 3.11B por 0.016 Å. El ángulo Ag–S–Ag en 2.1B es mayor por 1.188° que en 3.11B, siendo esta la mayor diferencia entre sus ángulos. El ángulo diedral Ag1–Ag2–S3–C4 de 2.1B es análogo al ángulo diedral Ag2–Ag3–S4–C5 en 3.11B (que es mayor por 1.432°). Por otro lado, la distancia que más cambia en el paso de 2.1A a 3.11A es Ag–Ag, mayor en 2.1A por 0.053 Å. El ángulo Ag–Ag–S en 2.1A es menor por 8.641° que en 3.11A, siendo esta la mayor diferencia entre sus ángulos. Los ángulos diedrales Ag1–Ag2–S3–C4 de 2.1A y Ag1–Ag3–S4–C5 de 3.11A son análogos, siendo este último mayor por 9.673°.

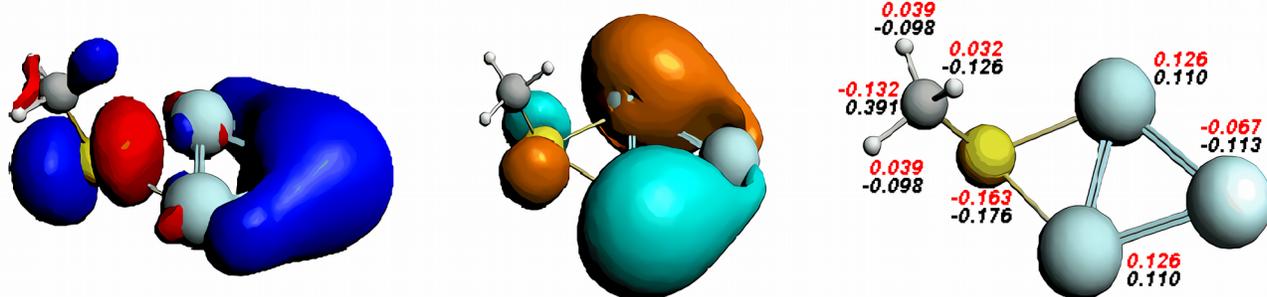
Tabla 12. Valores promedio de distancias y de ángulos de las moléculas 3.11B y 3.11A (Figura 21). Se incluye el valor de sus ángulos diedrales Ag–Ag–S–C positivos.

3.11B					
Distancia	(Å)	Ángulo	(°)	diedral	(°)
Ag–S4	2.570	Ag–S4–C5	108.136	Ag1–Ag3–S4–C5	105.956
S4–C5	1.842	S4–C5–H	109.729	Ag2–Ag3–S4–C5	101.957
C5–H	1.096	H–C5–H	109.198		
Ag–Ag	2.763	Ag–S4–Ag	64.626		
		Ag–Ag–S4	57.687		
		Ag3–Ag1–Ag2	60.000		
3.11A					
Ag3–S4	2.359	Ag3–S4–C5	105.258	Ag1–Ag3–S4–C5	94.275
S4–C5	1.840	S4–C5–H	109.973		
C5–H	1.097	H–C5–H	108.939		
Ag–Ag	2.732	Ag–Ag–S4	151.013		
		Ag1–Ag3–Ag2	60.000		

En la Figura 22 se muestran el HOMO y el LUMO de las moléculas 3.11B y 3.11A aquí mencionadas, así como una figura con su distribución de carga de Mülliken, de Hirshfeld y el valor de su brecha HOMO-LUMO (HL).

El HOMO de la molécula 3.11B se distribuye en toda ella, con un par de hibridaciones sd entre los átomos de plata (ver Figura 22). En contraste, el HOMO de 3.11A se concentra principalmente en el ligando. En ambas moléculas el LUMO no presenta contribución por parte de los átomos de carbono e hidrógeno. Nótese que la región en torno de los átomos de plata en el LUMO de 3.11B se ve como el LUMO del cúmulo I–Ag₃ (Figura 10). Por otra parte, la brecha HOMO-LUMO (HL) en 3.11B es mayor por 0.722 eV de la obtenida para 3.11A. Nuevamente, la brecha HL apunta a una mayor estabilidad química de la configuración en *bridge* que de la *atop*.

3.11B (HL = 1.674 eV)



3.11A (HL = 0.952 eV)

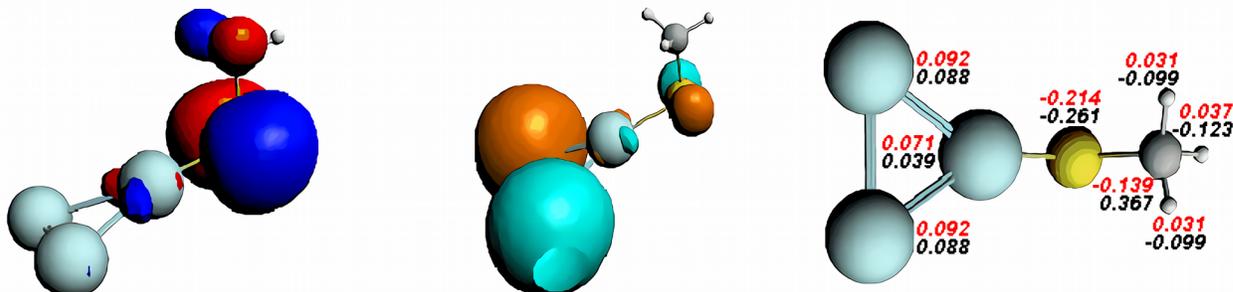


Figura 22. Representación gráfica del HOMO (en rojo y azul) y del LUMO (en naranja y verde) de los dos isómeros estables de energía más baja Ag_3SCH_3 . Se indica el valor de la brecha HOMO-LUMO (HL) para cada molécula entre paréntesis y se incluye una figura con sus distribuciones de carga de Mülliken (números en color negro) y de Hirshfeld (números en color rojo). Se muestran en color azul los átomos de plata, en amarillo el de azufre, en gris el de carbono y en blanco los de hidrógeno.

Nótese que el átomo de plata más distanciado del ligando en 3.11B presenta carga negativa. Como en los casos anteriores, los ligandos drenan carga del cúmulo de plata, en particular el ligando en configuración *atop*. El contraste entre los esquemas de Mülliken y de Hirshfeld se mantiene, el signo en la carga de los átomos de carbono y de hidrógeno es opuesto, la magnitud de la carga en los átomos de plata es mayor en Hirshfeld y los átomos de carbono y azufre se disputan el mayor valor de carga negativa. En ambos esquemas la carga del átomo de plata más alejado del ligando en 3.11B es negativa.

3.5.2 $I\text{-Ag}_3(\text{SCH}_3)_2$

En la Figura 23 se muestran los isómeros estables de energía más baja obtenidos para la fórmula molecular $I\text{-Ag}_3(\text{SCH}_3)_2$. La molécula 3.12Bt presenta la energía más baja, sus isómeros 3.12Bc, 3.12At y 3.12Ac le exceden en energía por 0.011 eV, 0.804 eV y 0.871 eV respectivamente. Nuevamente se obtienen configuraciones tipo *bridge* como aquellas más favorecidas energéticamente, tal que es posible observar *anillos* de 5 miembros como estructuras de más baja energía. Otra descripción más contemporánea de las configuraciones en 3.12B es considerar que un motivo tipo grapa S-Ag-S se adsorbe sobre un dímero Ag_2 .

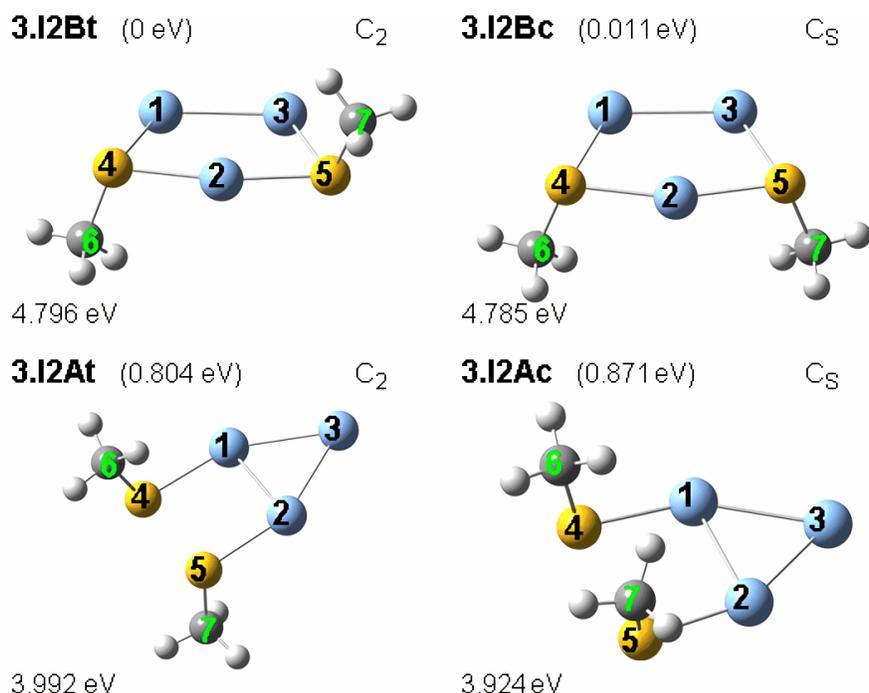


Figura 23. Isómeros estables de energía más baja $I-Ag_3(SCH_3)_2$ obtenidos como resultado de la optimización geométrica del conjunto de moléculas base $I-Ag_3(SCH_3)_2$. Se ordenan de menor a mayor energía de enlace relativa E_{BR} (esquina superior izquierda de cada figura, entre paréntesis) de izquierda a derecha y de arriba hacia abajo. Se indica el grupo de simetría al que pertenece cada molécula (esquina superior derecha) y el valor absoluto de su energía de adsorción E_{ads} (esquina inferior izquierda). En color azul átomos de plata, en amarillo de azufre, en gris de carbono y en blanco de hidrógeno.

En este caso se observa que la adsorción sucesiva del segundo ligando sobre el subnanocúmulo Ag_3 es menor que la energía de adsorción (E_{ads}) del segundo ligando sobre el dímero (por 0.542 eV, ver Figura 17), pero mayor a la del monomero (por 0.435 eV, ver Figura 13), por lo que también podría apuntar a un comportamiento par-impar de la E_{ads} en función de la cantidad par o impar de electrones en el sistema. Además, sobre el mismo Ag_3 , el incremento en la E_{ads} para el segundo ligando es menor que la energía necesaria para adsorber el primero (por 0.476 eV, en Figura 21).

Las energías de adsorción para los isómeros 3.12B considerándolos como un motivo tipo grapa adsorbido sobre un dímero de plata son de aproximadamente 1.6 eV. Sin embargo, antes es necesario construir el motivo tipo grapa por medio de la adsorción sucesiva de ligandos sobre el átomo de plata, lo cual requiere una energía de adsorción total de aproximadamente 3.8 eV (ver moléculas 1.2A en Figura 13), por lo que este proceso de formación es energéticamente menos favorecido que la adsorción sucesiva de ligandos SCH_3 , que requiere ~ 0.6 eV menos (ver Figura 23). En el proceso de adsorción sucesiva de ligandos, se podría obtener una molécula como 3.12Bt (o 3.12Bc, ambos en Figura 23) si 3.11B (Figura 21) adsorbe un ligando en configuración *bridge*.

En las Tablas 13 y 14 se reportan parámetros estructurales de los isómeros $I-Ag_3(SCH_3)_2$ antes mencionados. Como en el caso reportado por L. Gell,^[8] de las estructuras 3.12B se obtiene que la distancia entre dos átomos de Ag en el núcleo metálico es menor (2.769 Å) que la distancia entre un átomo de Ag en el núcleo metálico y un segundo átomo de Ag ubicado en el ligando (2.967 Å).

Como se esperaba, la diferencia entre las distancias y ángulos entre los isómeros 3.12B *cis* y *trans* son mínimas (ver Tabla 13).

Tabla 13. Valores promedio de distancias y de ángulos de las moléculas 3.I2Bt y 3.I2Bc (Figura 23). Se incluye el valor de sus ángulos diedrales Ag–Ag–S–C positivos.

3.I2Bt					
Distancia	(Å)	Ángulo	(°)	diedral	(°)
Ag–S	2.493	Ag–S–C	106.241	Ag1–Ag2–S4–C6	102.850
S–C	1.844	S–C–H	109.543	Ag3–Ag2–S5–C7	102.850
C–H	1.096	H–C–H	109.389	Ag1–Ag2–S5–C7	104.105
Ag–Ag	2.901	Ag–S–Ag	73.003	Ag3–Ag2–S4–C6	104.105
		Ag–Ag–S	53.499		
		S4–Ag2–S5	165.508		
		Ag–Ag–Ag	60.000		
3.I2Bc					
Ag–S	2.494	Ag–S–C	106.027	Ag1–Ag2–S4–C6	102.167
S–C	1.844	S–C–H	109.561	Ag2–Ag3–S5–C7	102.373
C–H	1.096	H–C–H	109.370	Ag1–Ag3–S5–C7	105.182
Ag–Ag	2.902	Ag–S–Ag	72.992	Ag3–Ag2–S4–C6	104.718
		Ag–Ag–S	53.504		
		S4–Ag2–S5	164.598		
		Ag–Ag–Ag	60.000		

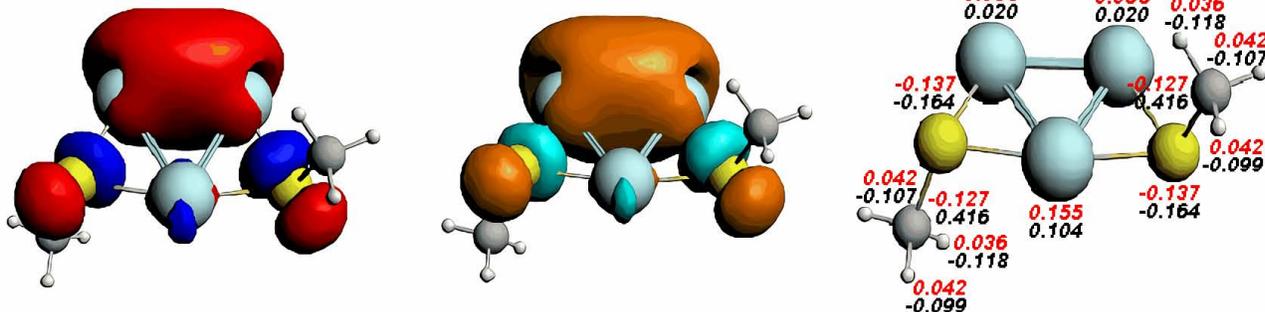
Comparando los parámetros estructurales de la molécula 3.I2Ac con los de su isómero *trans* 3.I2At (Tabla 14), la diferencia más notable se observa en el ángulo Ag3–Ag1–S4–C6 (7.461° mayor en 3.I2Ac). Mientras que los isómeros 3.I2Bt y 3.I2Bc poseen únicamente ligandos en configuración *bridge* (o *grapa según se vea*), 3.I2At y 3.I2Ac (la siguiente pareja de isómeros de energía más baja) poseen únicamente ligandos en configuración *atop*.

Tabla 14. Valores promedio de distancias y de ángulos de enlace de las moléculas 3.I2At y 3.I2Ac (Figura 23). Se incluye el valor de sus ángulos diedrales Ag–Ag–S–C positivos.

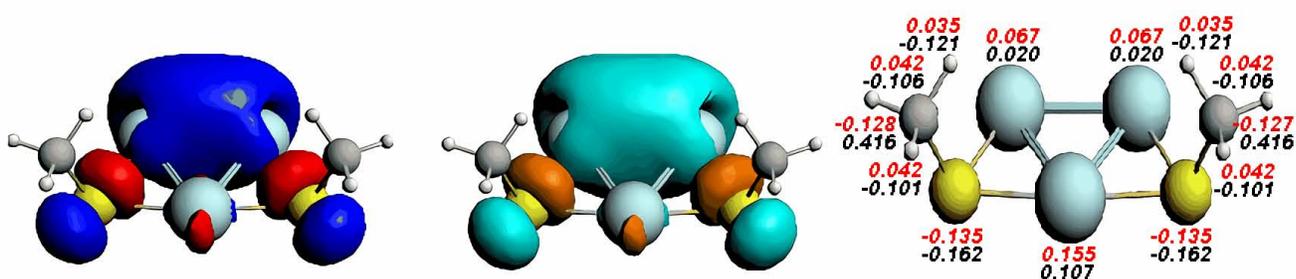
3.I2At					
Distancia	(Å)	Ángulo	(°)	diedral	(°)
Ag–S	2.461	Ag–S–C	104.532	Ag1–Ag2–S5–C7	93.349
S–C	1.830	S–C–H	109.571	Ag2–Ag1–S4–C6	93.349
C–H	1.096	H–C–H	109.368	Ag3–Ag1–S4–C6	94.486
Ag–Ag	2.744	Ag–Ag–S	91.999	Ag3–Ag2–S5–C7	94.486
		Ag–Ag–Ag	60.000		
3.I2Ac					
Ag–S	2.455	Ag–S–C	105.275	Ag2–Ag1–S4–C6	99.814
S–C	1.829	S–C–H	109.832	Ag3–Ag1–S4–C6	101.947
C–H	1.097	H–C–H	109.105		
Ag–Ag	2.742	Ag–Ag–S	93.495		
		Ag–Ag–Ag	60.000		

En la Figura 24 se muestran el HOMO y el LUMO de las moléculas $\text{Ag}_2(\text{SCH}_3)_2$ aquí mencionadas, así como una figura con su distribución de carga de Mülliken, de Hirshfeld y el valor de su brecha HOMO-LUMO (HL).

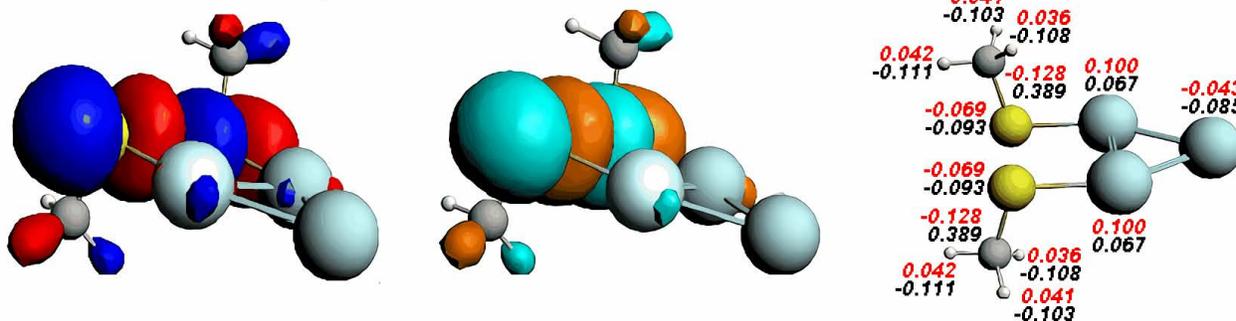
3.I2Bt ($\text{HL}_\alpha = 2.057 \text{ eV}$, $\text{HL}_\beta = 1.597 \text{ eV}$)



3.I2Bc ($\text{HL}_\alpha = 2.058 \text{ eV}$, $\text{HL}_\beta = 1.579 \text{ eV}$)



3.I2A2t ($\text{HL}_\alpha = 2.066 \text{ eV}$, $\text{HL}_\beta = 1.331 \text{ eV}$)



3.I2A2c ($\text{HL}_\alpha = 2.238 \text{ eV}$, $\text{HL}_\beta = 1.188 \text{ eV}$)

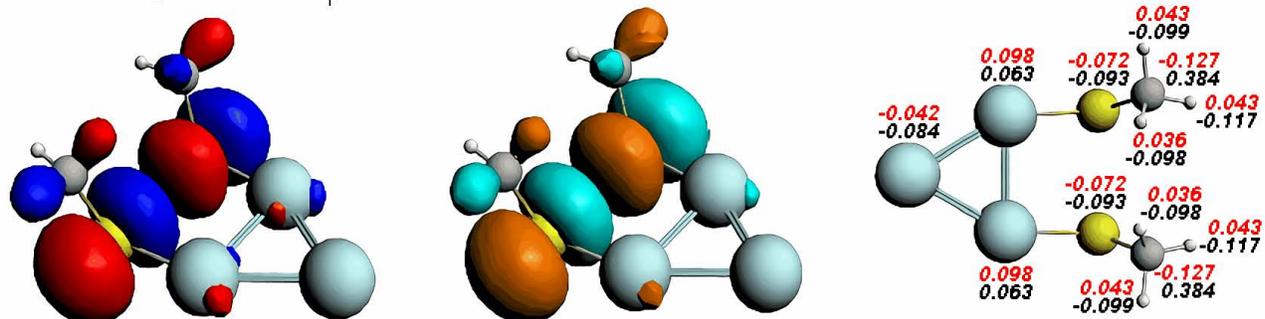


Figura 24. Representación gráfica del HOMO (en rojo y azul) y del LUMO (en naranja y en verde) de los isómeros estables de energía más baja $\text{Ag}_3(\text{CH}_3)_2$ obtenidos. Se indica el valor de las brechas HOMO-LUMO, HL_α y HL_β , para cada molécula, y se incluye una figura con las distribuciones de carga de Mülliken (números en color negro) y de Hirshfeld (números en color rojo). Se muestran en color azul los átomos de plata, en amarillo los de azufre, en gris los de carbono y en blanco los de hidrógeno.

El HOMO y el LUMO de la molécula 3.12Bt (ver Figura 24), presentan las mismas contribuciones, sobre el plano del anillo, en torno de los átomos de carbono e hidrógeno. El HOMO y el LUMO de la molécula 3.12Bc también se distribuyen de esta misma forma. En analogía, el HOMO y el LUMO de la molécula 3.12A se distribuyen de la misma forma entre sí, con la región del HOMO (LUMO) ubicada en los ligandos como se distribuye en el ligando original (ver Figura 12). Lo anterior muestra que en configuraciones con ligandos enlazados en *bridge* o formando motivos tipo grapa S-Ag-S, probablemente los electrones de más alta energía tiendan a distribuirse en el núcleo metálico, mientras que en configuraciones *atop* se localizan preferentemente en torno a los ligandos.

La brecha $\text{HOMO}_\beta\text{-LUMO}_\beta$ (HL_β) de la molécula 3.12Bt es 0.018 eV mayor que la de su isómero *cis* 3.12Bc, pero la brecha HL_α de 3.12Bt es una milésima menor que la de 3.12Bc. En acuerdo con lo anterior, la brecha HL_α de 3.12At es 0.172 eV menor que la de 3.12Ac, pero la brecha HL_β de 3.12At es mayor por 0.143 eV. Además, se observa que la brecha HL_α de las moléculas 3.12B es menor por hasta 9 meV de la predicha para sus isómeros 3.12A. Es interesante que cuando hay $n-1$ ligandos, con n el número de platas, la brecha HL_α del isómero de energía más baja es de magnitud menor que en el resto de sus isómeros, mientras que la brecha HL_β es mayor.

A diferencia de lo observado anteriormente, en las moléculas 3.12A hay una transferencia de carga ligeramente mayor hacia los ligandos en configuración *bridge* (respecto a los que se encuentran en configuración *atop*), quedando en todos los casos cargados negativamente (ver Figura 24). Nuevamente se observa que en ambas moléculas 3.12A el átomo de plata más alejado de los ligandos está cargado negativamente (ver 3.11B, Figura 16). Lo anterior se verifica tanto con las cargas de Mülliken como con las de Hirshfeld. Sin embargo, la carga negativa sigue acumulándose principalmente en los átomos de carbono e hidrógeno, esto para el esquema de Mülliken, pero el signo para estos átomos nuevamente se invierte en Hirshfeld.

3.5.3 I-Ag₃(SCH₃)₃

En la Figura 25 se muestran los isómeros estables de energía más baja obtenidos para la fórmula molecular I-Ag₃(SCH₃)₃. 3.13Bt es el isómero de energía más baja, le sigue su isómero *cis* 3.13Bc con una diferencia de energía de 0.017 eV. Nuevamente los átomos de azufre en posición *bridge* y el grupo metilo en posición *trans* son la configuración más energéticamente favorecida. En tercer y cuarto lugar se encuentran 3.11A2Bt y 3.11A2Bc, cuyas energías están por encima de la de 3.13Bt por más de 2.5 eV, por lo que, de acuerdo con nuestro método, no compiten energéticamente con la 3.13B. En las Tablas 15 y 16 se reportan parámetros estructurales de los isómeros estables I-Ag₃(SCH₃)₃ aquí mencionados.

Como era de esperarse, parámetros estructurales de la molécula 3.13Bt no sufren cambios significativos comparados con los de su isómero *cis* 3.13Bc (ver Tabla 15). En ambas moléculas se forma una estructura cerrada en anillo, donde se puede apreciar un motivo tipo grapa S-Ag-S unido a un dímero de Ag con un ligando en configuración *bridge* (ver 2.1B en Figura 15). La energía de adsorción de esta grapa al isómero 2.1B será de ~3.8 eV. Como en el caso de las moléculas 1.2A (Figura 13), estas pequeñas diferencias dicen que en un estudio experimental cuyo objetivo sea encontrar los isómeros I-Ag₃(SCH₃)₃ de energía más baja las moléculas 3.13Bt y 3.13Bc posiblemente se encontrarían en igual proporción.

Otra molécula precursora para 3.13Bt (o 3.13Bc, Figura 25) podría ser la molécula 3.12Bt (o 3.12Bc, Figura 23), la cual podría adsorber un ligando en configuración *bridge* para dar lugar a la primera. En este caso la energía de adsorción sería de ~ 3.4 eV.

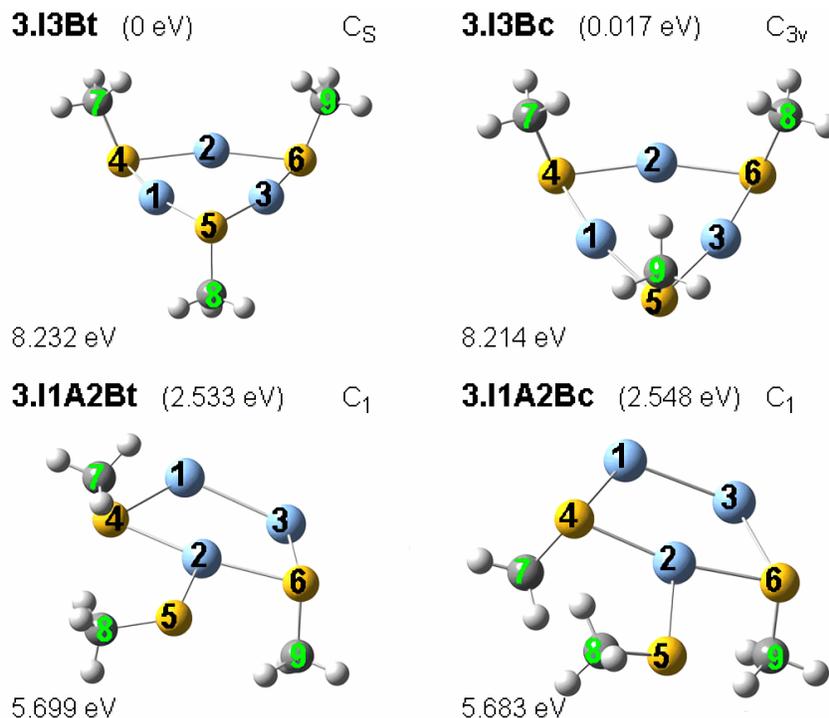


Figura 25. Isómeros estables de energía más baja I-Ag₃(SCH₃)₃ obtenidos como resultado de la optimización geométrica del conjunto de moléculas base I-Ag₃(SCH₃)₃; ordenados de menor a mayor energía de enlace relativa E_{BR} (esquina superior izquierda de cada figura, entre paréntesis) de izquierda a derecha y de arriba hacia abajo. Se indica el grupo de simetría al que pertenece cada molécula (esquina superior derecha) y el valor absoluto de su energía de adsorción E_{ads} (esquina inferior izquierda). Se muestran en color azul átomos de plata, en amarillo de azufre, en gris de carbono y en blanco de hidrógeno.

De Tabla 13 y 15 se observa que los valores de los parámetros estructurales de las moléculas 3.13B aumentan ligeramente comparados con aquellos de las moléculas 3.12B.

Los parámetros estructurales de 3.13Bt (Figura 25, Tabla 15) son similares a aquellos de la molécula Ag₃(SCH₃)₃ (a la derecha Figura 5) reportada por J. A. S. Howell.^[34] Por otro lado, 3.13Bt también es similar a la estructura Ag₃(SCH₃)₃ reportada por K. A. Kacprzak et al.^[38] (molécula de la izquierda en Figura 7), cuyo isómero *cis* le supera en energía por 0.02 eV. En el caso de 3.13Bt, su isómero *cis* (3.13Bc) le supera por 0.017 eV, lo cual está en acuerdo con lo anterior.

Tabla 15. Valores promedio de distancias y de ángulos de enlace de las moléculas 3.I3Bt y 3.I3Bc (Figura 25). Se incluye el valor de sus ángulos diedrales Ag–Ag–S–C positivos.

3.I3Bt					
Distancia	(Å)	Ángulo	(°)	diedral	(°)
Ag–S	2.451	Ag–S–C	106.694	Ag1–Ag2–S4–C7	102.968
S–C	1.846	S–C–H	109.498	Ag1–Ag3–S5–C8	103.520
C–H	1.095	H–C–H	109.430	Ag2–Ag3–S6–C9	103.907
Ag–Ag	3.007	Ag–S–Ag	75.655	Ag3–Ag2–S4–C7	106.529
		S–Ag–S	163.855	Ag2–Ag3–S5–C8	107.619
		Ag–Ag–S	52.173	Ag1–Ag3–S6–C9	107.471
		Ag–Ag–Ag	60.000		
3.I3Bc					
Ag–S	2.453	Ag–S–C	106.516	Ag1–Ag2–S4–C7	103.314
S–C	1.846	S–C–H	109.525	Ag3–Ag1–S5–C8	103.314
C–H	1.095	H–C–H	109.402	Ag2–Ag3–S6–C9	103.314
Ag–Ag	3.009	Ag–S–Ag	75.667	Ag3–Ag2–S4–C7	106.290
		S–Ag–S	163.469	Ag2–Ag1–S5–C8	106.290
		Ag–Ag–S	52.167	Ag1–Ag3–S6–C9	106.290
		Ag–Ag–Ag	60.000		

De igual manera, no se aprecian cambios estructurales significativos entre los isómeros 3.I1A2Bt y 3.I1A2Bc (ver Tabla 16). Nótese que el ángulo Ag–S–C es de aproximadamente 106° en ambas moléculas.

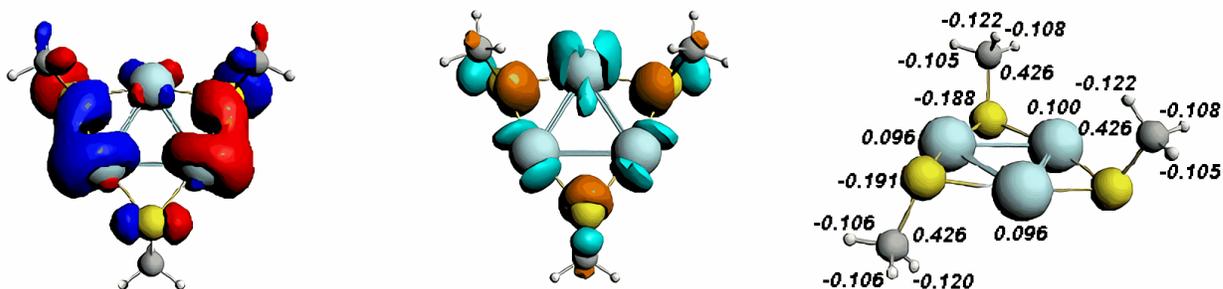
Se podría obtener una molécula similar a 3.I1A2Bt (o 3.I1A2Bc, ver Figura 25) por adsorción de un ligando en configuración *atop* en la molécula 3.I2Bt (o 3.I2Bc, ver Figura 23), cuya energía de adsorción sería ~0.9eV. La distancia que más difiere entre las moléculas 3.I1A2B y las 3.I2B es Ag–Ag, mayor en las moléculas 3.I2B por no más de 0.083 Å (ver Tabla 13). El ángulo que más difiere entre estos pares de moléculas es S–Ag–S, mayor en las moléculas 3.I2B por aproximadamente 45°. Todos los ángulos diedrales de 3.I1A2Bc tienen su análogo en 3.I2Bc, siendo Ag2–Ag3–S6–C9 de 3.I1A2Bt y Ag2–Ag3–S5–C7 de 3.I2Bt (mayor por 9.309°) los que más difieren.

Tabla 16. Valores promedio de distancias y de ángulos de enlace de las moléculas 3.I1A2Bt y 3.I1A2Bc (Figura 25). Se incluyen sus ángulos diedrales Ag–Ag–S–C positivos.

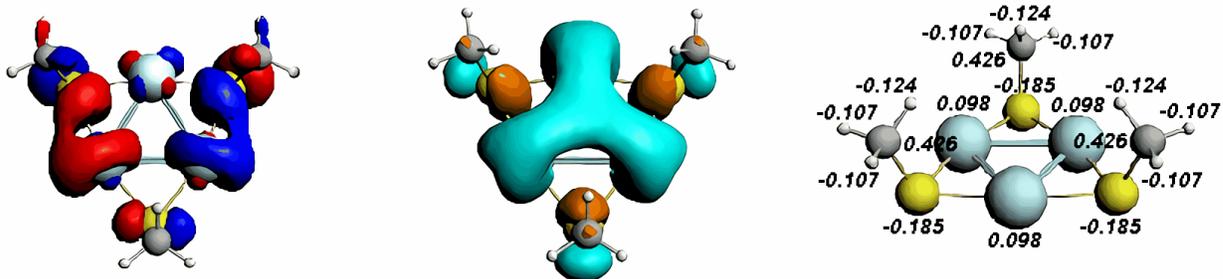
3.I1A2Bt					
Distancia	(Å)	Ángulo	(°)	diedral	(°)
Ag–S	2.504	Ag–S–C	105.465	Ag1–Ag2–S5–C8	25.426
S–C	1.834	S–C–H	109.479	Ag1–Ag3–S6–C9	101.650
C–H	1.097	H–C–H	109.453	Ag2–Ag1–S4–C7	92.163
Ag–Ag	2.818	Ag–S–Ag	69.149	Ag2–Ag3–S6–C9	92.212
		Ag–Ag–S	55.426	Ag3–Ag1–S4–C7	99.931
		S–Ag–S	119.983		
		Ag–Ag–Ag	60.000		
3.I1A2Bc					
Ag–S	2.504	Ag–S–C	105.485	Ag1–Ag2–S4–C7	104.394
S–C	1.833	S–C–H	109.554	Ag1–Ag3–S6–C9	101.474
C–H	1.097	H–C–H	109.374	Ag2–Ag3–S6–C9	93.064
Ag–Ag	2.822	Ag–S–Ag	69.406	Ag3–Ag2–S4–C7	102.472
		Ag–Ag–S	55.297		
		S–Ag–S	119.909		
		Ag–Ag–Ag	60.000		

El HOMO de las moléculas 3.I3B se distribuye sobre toda la molécula, mientras que en las estructuras 3.I1A2B se concentra en los ligandos (Figura 26). En 3.I1A2Bt se distribuye solo en el ligando en configuración *atop*, mientras que en la molécula 3.I1A2Bc en los tres. Se observa un par de hibridaciones *pd* en las moléculas 3.I3B. En cada caso el LUMO se distribuye en toda la molécula casi en su totalidad sobre el plano. La contribución en los átomos de carbono e hidrógeno es escasa en la distribución de las moléculas 3.I1A2B. Se observa un traslape de los orbitales *d* de los tres átomos de plata en el LUMO de 3.I3Bt. Se calcula que la brecha HOMO-LUMO (HL) de 3.I3Bt es ligeramente menor por 0.054 eV a la de su isómero *cis* 3.I3Bc (Figura 26). Hasta ahora la brecha HL del isómero *trans* se tenía por superior a la del *cis*, esto para moléculas con un número par de electrones. Por el contrario, la brecha HL de 3.I1A2Bt es mayor por 0.055 eV que la de su isómero *cis* 3.I1A2Bc (misma Figura), pero ambas mucho menores a las de sus isómeros 3.I3B. A pesar de lo anterior, la brecha HL del isómero de energía más baja cuando hay un número par de electrones tiende a ser mayor que en el resto. Nótese que la carga de los tres átomos de carbono es de 0.426e en ambas moléculas, 3.I3Bt y 3.I3Bc (ver Figura 26). Esta igualdad de la carga en los átomos de carbono entre isómeros *cis* y *trans* también se observó en las moléculas 3.I2Bt (ver Figura 24). En contraste, la carga de los átomos de carbono en cada molécula 3.I1A2B es diferente entre sí y de una molécula a otra. En las Figuras 24 y 26, la carga negativa se distribuye únicamente en los átomos de azufre e hidrógeno. Se observa que en las moléculas 3.I3B, en las cuales sólo se tienen ligandos en configuración *bridge*, todos los ligandos quedan cargados negativamente, mientras que en las moléculas 3.I1A2B hay una transferencia de carga significativamente más grande hacia el ligando en *atop*, dejando a los ligandos en *bridge* prácticamente neutros.

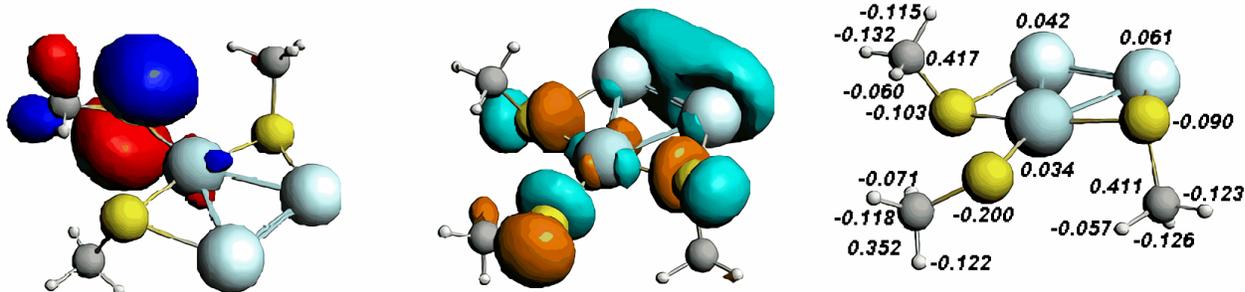
3.I3Bt (HL = 3.507 eV)



3.I3Bc (HL = 3.561 eV)



3.I1A2Bt (HL = 0.452 eV)



3.I1A2Bc (HL = 0.397 eV)

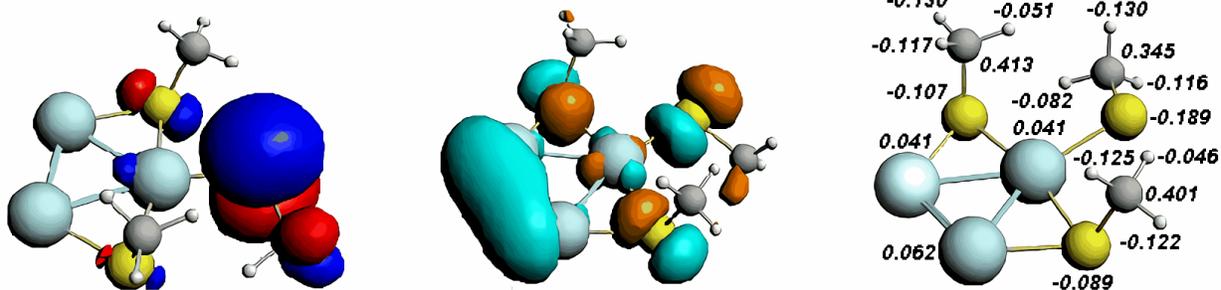


Figura 26. Representación gráfica del HOMO (en rojo y azul) y del LUMO (en naranja y en verde) de los isómeros estables de energía más baja $\text{Ag}_3(\text{SCH}_3)_3$. Se indica el valor de la brecha HOMO-LUMO (HL) para cada molécula y se incluye una figura con su distribución de carga de Mülliken. Se muestran en color azul los átomos de plata, en amarillo los de azufre, en gris los de carbono y en blanco los de hidrógeno.

3.5.4 I-Ag₃(SCH₃)₄

En la Figura 27 se muestran los isómeros estables de energía más baja obtenidos para la fórmula molecular I-Ag₃(SCH₃)₄. La molécula 3.I2A2B presenta la energía más baja, sus isómeros 3.I1A3Bt y 3.I1A3Bc le exceden por 0.120 eV y por 0.014 eV, respectivamente.

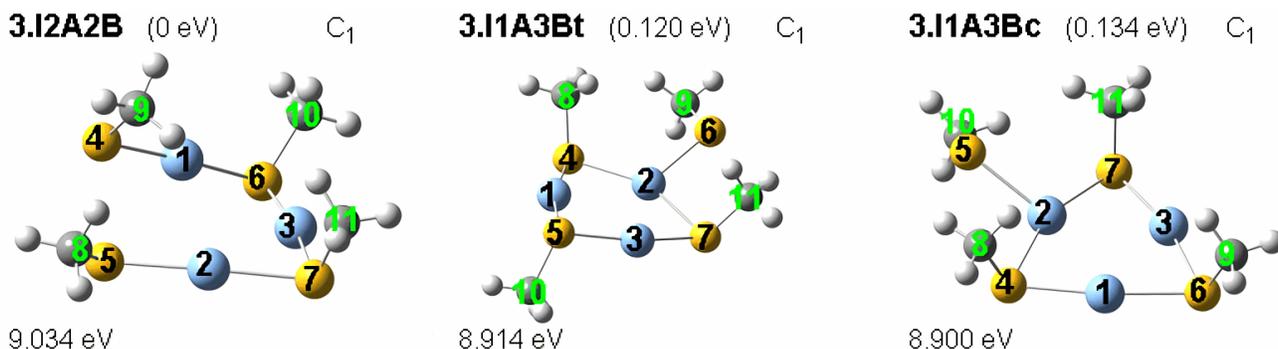


Figura 27. Isómeros estables de energía más baja I-Ag₃(SCH₃)₄ obtenidos como resultado de la optimización geométrica del conjunto de moléculas base I-Ag₃(SCH₃)₄; ordenados de menor a mayor energía de enlace relativa E_{BR} (esquina superior izquierda de cada figura, entre paréntesis) de izquierda a derecha. Se indica el grupo de simetría al que pertenece cada molécula (esquina superior derecha) y el valor absoluto de su energía de adsorción E_{ads} (esquina inferior izquierda). En color azul se muestran los átomos de plata, en amarillo los de azufre, en gris los de carbono y en blanco los de hidrógeno.

La energía de adsorción (E_{ads}) del cuarto ligando para 3.I2A2B es menor (por 0.802 eV) que la de los tres primeros ligandos (ver 3.I3Bt en Figura 25), apuntando hacia un comportamiento par-impar para la adsorción de ligandos SCH₃ sobre el mismo nanocúmulo en función del número par o impar de electrones. Claramente 3.I2A2B (Figura 27) se puede describir como dos motivos tipo grapa S-Ag-S cuasi-paralelos acoplados por un átomo de plata mediante un enlace S-Ag-S. Aunque 3.I2A2B también se puede visualizar como si un ligando tipo grapa, con la estructura de 1.2Ac (Figura 13), se adhiriera a la molécula 2.1A1Bc (Figura 17) mediante otro enlace S-Ag-S, con una energía de adsorción de 2.186 eV. En las Tablas 17 y 18 se dan a conocer los parámetros estructurales de los isómeros I-Ag₃(SCH₃)₄ antes mencionados.

Tabla 17. Valores promedio de distancias y de ángulos de la molécula 3.I2A2B (Figura 27). Se indica el valor de sus ángulos diedrales Ag-Ag-S-C positivos.

Distancia	(Å)	Ángulo	(°)	diedral	(°)
Ag-S	2.421	Ag-S-C	105.648	Ag1-Ag2-S7-C11	88.520
S-C	1.839	S-C-H	109.574	Ag1-Ag3-S6-C10	103.915
C-H	1.096	H-C-H	109.358	Ag2-Ag1-S4-C9	71.117
Ag-Ag	3.271	Ag-S-Ag	78.113	Ag3-Ag2-S7-C11	102.505
		S-Ag-S	174.368	Ag3-Ag1-S4-C9	54.908
		Ag-Ag-S	56.903		
		Ag-Ag-Ag	60.000		

Entre los parámetros estructurales comparables, la distancia que más difiere entre 3.12A2B y 1.2Ac es Ag–S, mayor en 3.12A2B por 0.069 Å. Mientras que el ángulo que más difiere entre estas moléculas es S–Ag–S, mayor en 1.2Ac por 1.390°. En efecto, puesto que la diferencia en los parámetros estructurales es poca, es acertado describir 3.12A2B como conformada por dos estructuras tipo grapa enlazadas a un átomo de plata.

Tabla 18. Valores promedio distancias y ángulos de las moléculas 3.11A3Bt y 3.11A3Bc (Figura 27). Se indica el valor de sus ángulos diedrales Ag–Ag–S–C positivos.

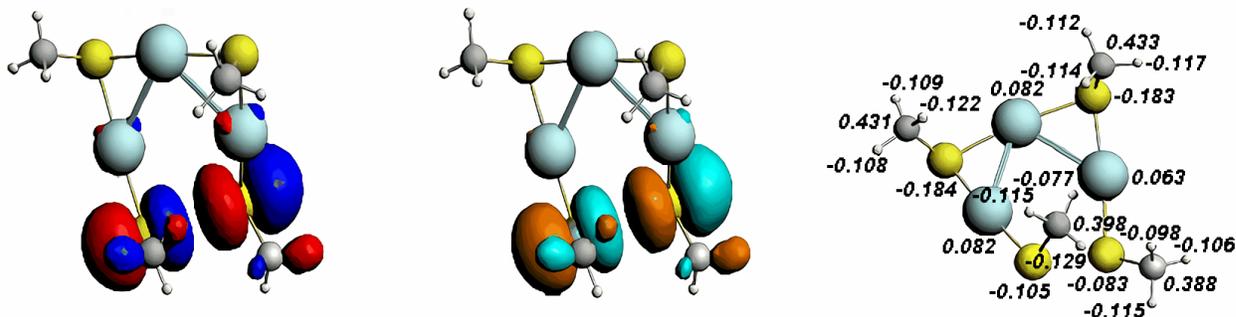
3.11A3Bt					
Distancia	(Å)	Ángulo	(°)	diedral	(°)
Ag–S	2.464	Ag–S–C	106.445	Ag1–Ag2–S4–C8	102.434
S–C	1.837	S–C–H	109.522	Ag1–Ag3–S5–C10	103.682
C–H	1.096	H–C–H	109.395	Ag1–Ag3–S7–C11	110.246
Ag–Ag	3.032	Ag–S–Ag	76.144	Ag2–Ag3–S5–C10	112.113
		S–Ag–S	138.366	Ag2–Ag3–S7–C11	100.490
		Ag–Ag–S	52.033	Ag3–Ag2–S4–C8	108.773
		Ag–Ag–Ag	60.000		
3.11A3Bc					
Ag–S	2.466	Ag–S–C	105.577	Ag1–Ag2–S4–C8	106.761
S–C	1.839	S–C–H	109.489	Ag1–Ag3–S7–C11	102.229
C–H	1.096	H–C–H	109.435	Ag2–Ag1–S6–C9	103.927
Ag–Ag	3.024	Ag–S–Ag	75.911	Ag2–Ag3–S7–C11	98.032
		S–Ag–S	137.959	Ag3–Ag1–S6–C9	103.098
		Ag–Ag–S	52.044	Ag3–Ag2–S4–C8	113.610
		Ag–Ag–Ag	60.000	Ag3–Ag2–S5–C10	79.494

La distancia que más difiere entre los isómeros geométricos 3.11A3Bt y 3.11A3Bc es Ag–Ag, mayor en 3.11A3Bt por 0.008 Å (ver Tabla 18 y Figura 27). El ángulo que más difiere entre estos isómeros es Ag–S–C, mayor en 3.11A3Bt por 0.868°. Entre los ángulos diedrales comparables, los que más difieren son Ag2–Ag3–S5–C10 de 3.11A3Bt y Ag2–Ag1–S6–C9 de 3.11A3Bc, este último menor por 8.186°.

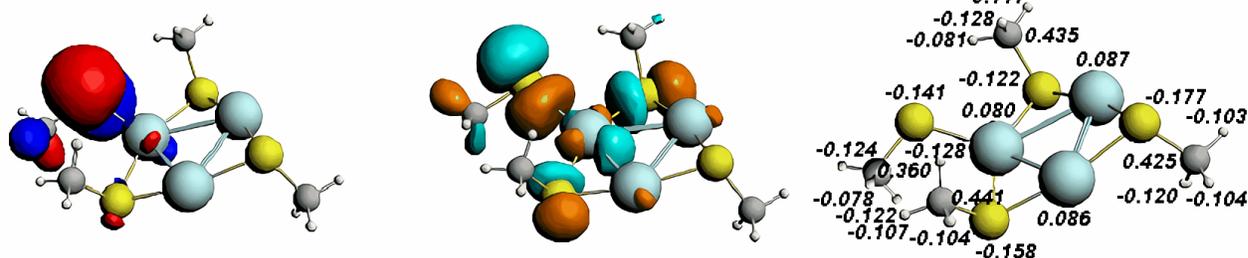
Se podría obtener una molécula similar a 3.11A3Bt (o 3.11A3Bc, Figura 27) si la molécula 3.13Bt (o 3.13Bc, ver Figura 25) adsorbe un ligando SCH₃ en configuración *atop*, cuya energía de adsorción sería de 0.68 eV. Hay una diferencia de no más de 0.025 Å entre las distancias de estas moléculas, mientras que el ángulo que más difiere entre ellas es S–Ag–S, mayor en las moléculas 3.13B por aproximadamente 25.5°. La mayor diferencia entre ángulos diedrales se presenta entre el ángulo Ag2–Ag3–S5–C10 de 3.11A3Bt y Ag2–Ag3–S5–C8 de 3.13Bt, este último menor por no más de 7.320°.

En la siguiente Figura 28 se muestran el HOMO y el LUMO de las moléculas 3.12A2B 3.11A3Bt y 3.11A3Bc aquí mencionadas, así como su distribución de carga de Mülliken y el valor de su brecha HOMO-LUMO (HL).

3.12A2B ($HL_{\alpha} = 2.733$ eV, $HL_{\beta} = 1.796$ eV)



3.11A3Bt ($HL_{\alpha} = 2.959$ eV, $HL_{\beta} = 0.450$ eV)



3.11A3Bc ($HL_{\alpha} = 2.878$ eV, $HL_{\beta} = 0.437$ eV)

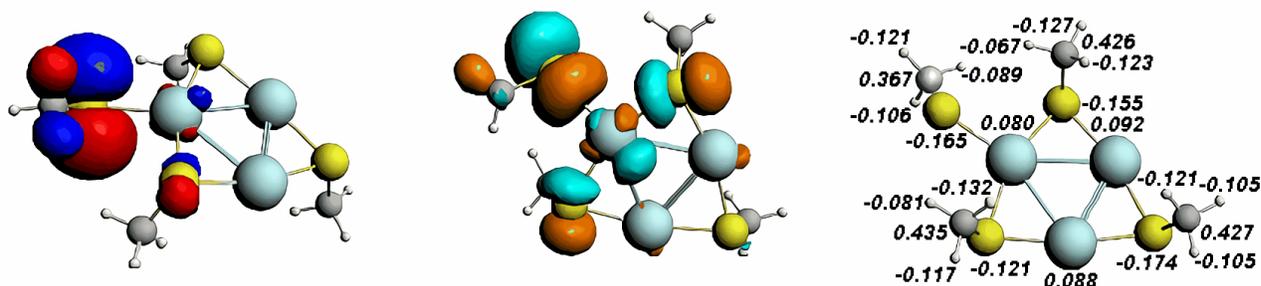


Figura 28. Representación gráfica del HOMO (en rojo y azul) y del LUMO (en naranja y en verde) de los isómeros estables de energía más baja $Ag_3(CH_3)_4$. Se indica el valor de las brechas HOMO-LUMO, HL_{α} y HL_{β} , para cada molécula y se incluye una figura con su distribución de cargas de Mülliken. En color azul se muestran los átomos de plata, en amarillo los de azufre, en gris los de carbono y en blanco los de hidrógeno.

El LUMO de 3.12A2B se distribuye, al igual que su HOMO, en torno de los ligandos en configuración *atop* (Figura 28). Por otro lado, el HOMO (LUMO) de 3.11A3Bc se distribuye en los mismos átomos que el de 3.11A3Bt, principalmente cerca del ligando en configuración *atop*. Véase que el HOMO (LUMO) de las moléculas 3.11A3B es similar a aquellos de las moléculas 3.11A2B (Figura 26). Las brechas HL_{α} y HL_{β} de la molécula 3.11A3Bt son mayores a sus similares de 3.11A2Bc por 0.081 eV y por 0.013 eV. Además, nuevamente la brecha HL_{α} es menor en el isómero de energía más baja (en este caso 3.12A2B) por hasta 0.226 eV, mientras que la brecha HL_{β} es mayor en 3.12A2B hasta por 1.359 eV. Es interesante que, en las moléculas con un número impar de electrones ambas brechas HL tienden a ser mayores en los isómeros *trans* cuando el número de ligandos es mayor que el de átomos de plata. En los tres isómeros $Ag_3(SCH_3)_4$ aquí examinados, la carga negativa se distribuye únicamente en los átomos de azufre e hidrógeno, dejando a los ligandos cargados negativamente, con una mayor concentración de carga negativa en los ligandos de configuración *atop*.

3.5.5 L-Ag₃SCH₃

Los isómeros estables de energía más baja obtenidos para la fórmula molecular L-Ag₃SCH₃, 3.L1B y 3.L1A, convergieron a las estructuras 3.I1B y 3.I1A respectivamente (ver Figura 21). Cabe recordar que las moléculas 3.L base se construyeron a partir del trímero de plata lineal (L-Ag₃), mientras que las moléculas 3.I se construyeron a partir del trímero isósceles (I-Ag₃). En este caso se llegó a los mismos mínimos ya localizados previamente.

3.5.6 L-Ag₃(SCH₃)₂

Los isómeros de energía más baja para la molécula L-Ag₃(SCH₃)₂, 3.L2Bt y 3.L2Bc, convergieron a los mínimos locales de más baja energía ya obtenidos, 3.I2B (ver Figura 23). Únicamente 3.L1A1B2 converge a una nueva estructura, y como puede verse en la Figura 29, su energía de enlace está por encima de la de 3.I2Bt, por 0.720 eV. La molécula aniónica [Ag₃(SCH₃)₂]⁻ obtenida por L. Gell et al.^[8] (ver Figura 4, sección 1.3.2) posee una estructura muy similar a la de 3.L1A1B2. Además, véase que el átomo de carbono del ligando en configuración *atop* en [Ag₃(SCH₃)₂]⁻ está colocado sobre el mismo plano que los átomos de plata y de azufre, pero el átomo de carbono en el ligando en configuración *atop* de 3.L1A1B2 está colocado en una posición *cis* con respecto al otro átomo de carbono. En el artículo de L.Gell et al., la molécula [Ag₃(SCH₃)₂]⁻ es un dímero de plata funcionalizado con un motivo tipo grapa. 3.L1A1B2 se describe de la misma manera.

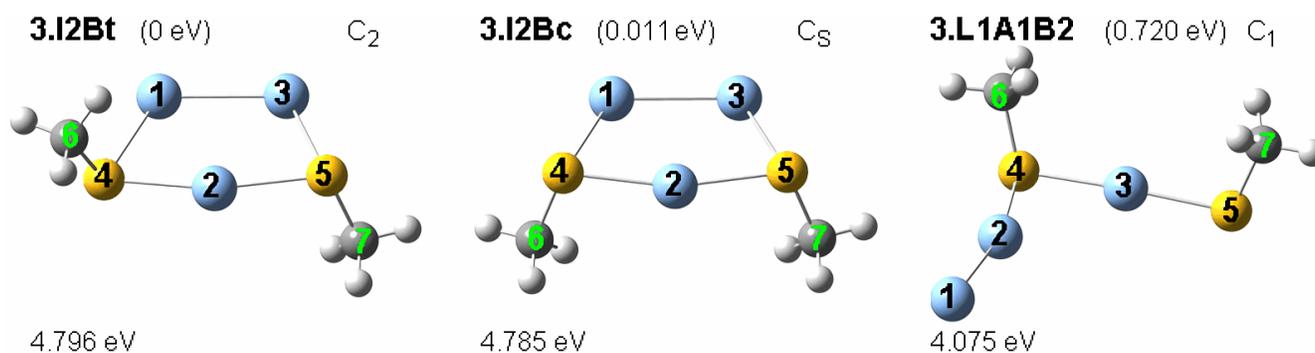


Figura 29. Isómeros estables de energía más baja L-Ag₃(SCH₃)₂ obtenidos por medio de la optimización geométrica del conjunto de moléculas base L-Ag₃(SCH₃)₂; ordenados de menor a mayor energía de enlace relativa E_{BR} (esquina superior izquierda de cada figura, entre paréntesis) de izquierda a derecha. Se indica el grupo puntual de simetría al que pertenece cada molécula (esquina superior derecha) y el valor absoluto de su energía de adsorción E_{ads} (esquina inferior izquierda). En color azul se muestran los átomos de plata, en amarillo los de azufre, en gris los de carbono y en blanco los de hidrógeno.

La energía de adsorción para la molécula 3.L1A1B2 considerándola como un motivo tipo grapa, semejante a la estructura de la molécula 1.2Ac (Figura 13), enlazada a un dímero de plata es de 0.983 eV, siendo esta energía significativamente menor a la energía de adsorción necesaria para formar las moléculas 3.I2B a partir del dímero y de un motivo tipo grapa (ver sección 3.5.2). A pesar de lo anterior, como se menciona en la sección 3.5.3 para las moléculas 3.I3B, se debe sumar la energía de adsorción total requerida para formar el motivo tipo grapa, por lo que este proceso de formación es energéticamente menos favorecido que

la adsorción sucesiva de ligandos SCH₃. La distancia entre los átomos de Ag que forman el dímero en 3.L1A1B2 es significativamente menor (2.669 Å) que la distancia entre un átomo de Ag en el núcleo metálico y un segundo átomo de Ag ubicado en el ligando (3.287 Å), como en el caso de las moléculas 3.I2B y como se menciona en el artículo de L. Gell.^[8]

En la Tabla 19 se muestran parámetros estructurales de la molécula 3.L1A1B2 y en la Figura 30 se muestran el HOMO y el LUMO de la molécula 3.L1A1B2, una figura con su distribución de carga de Mülliken y el valor de sus brechas HOMO-LUMO (HL).

Tabla 19. Valores promedio de distancias y de ángulos de la molécula 3.L1A1B2 (Figura 29). Se indica el valor de sus ángulos diedrales Ag–Ag–S–C positivos.

Distancia	(Å)	Ángulo	(°)	diedral	(°)
Ag–S	2.405	Ag–S–C	105.212	Ag1–Ag2–S4–C6	65.282
S–C	1.837	S–C–H	109.596	Ag2–Ag3–S4–C6	103.677
C–H	1.096	H–C–H	109.336		
Ag–Ag	2.978	Ag2–S4–Ag3	85.404		
		S4–Ag3–S5	175.506		
		Ag–Ag–S	76.002		
		Ag1–Ag2–Ag3	146.849		

El HOMO (LUMO) de 3.L1A1B2 es similar a una superposición del HOMO (LUMO) de 1.2Ac y del HOMO (LUMO) de 2.1A (ver Figuras 14 y 16). Nótese en la Figura 30 que el HOMO no se distribuye cerca del ligando en *bridge*, mientras que el LUMO se ve disminuido en este región con respecto a la superposición antes mencionada. En ambos, HOMO y LUMO, se observa una hibridación de tipo sigma enlazante entre los orbitales s de los átomos de plata, que recuerda al HOMO del dímero de plata (ver Figura 10).

3.L1A1B2 (HL_α = 2.810 eV, HL_β = 0.135 eV)

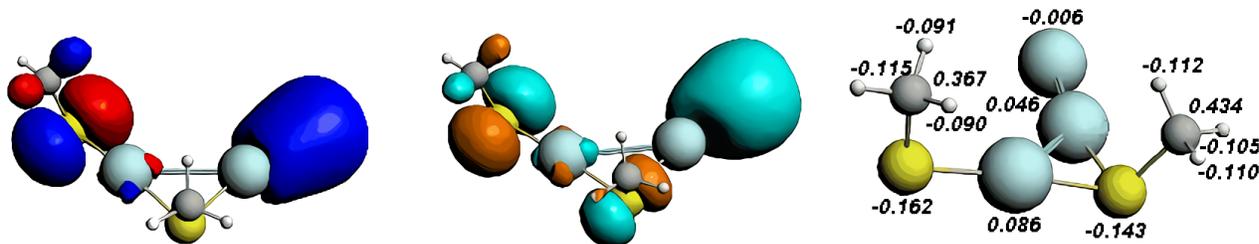


Figura 30. Representación gráfica del HOMO (en rojo y azul) y del LUMO (en naranja y en verde) de la molécula estable 3.L1A1B2 (ver Figura 29). Se indica el valor de sus brechas HOMO-LUMO, HL_α y HL_β, para esta molécula y se incluye una figura con su distribución de carga de Mülliken. En color azul se muestran los átomos de plata, en amarillo los de azufre, en gris los de carbono y en blanco los de hidrógeno.

La brecha HOMO_α-LUMO_α (HL_α) de 3.L1A1B2 es mayor por 0.753 eV que la de su isómero de menor energía 3.I2Bt (ver Figura 24). Sin embargo, la brecha HL_β de 3.L1A1B2 es bastante más pequeña que la de su isómero 3.I2Bt, por más de 1 eV. Nótese que la brecha HL_α (HL_β) de los isómeros en la Figura 24 de esta molécula aumenta (disminuye) con el incremento de su energía, sin embargo, los valores para 3.L1A1B2 no encajan

apropiadamente en la secuencia conforme a su energía de enlace relativa E_{BR} , con 3.L1A1B2 ocupando el tercer lugar en energía.

Véase que el átomo de plata Ag1 en 3.L1A1B2 (Figura 30) que está más alejado de los ligandos, y por ello más alejado de los átomos de azufre, muestra una pequeña carga negativa. Sin embargo, la carga negativa se muestra principalmente en los átomos de azufre e hidrógeno. Por otro lado, nuevamente el ligando en configuración *atop* está más cargado negativamente, casi el doble de la carga del ligando en *bridge*.

3.5.7 L-Ag₃(SCH₃)₃

En la Figura 31 se muestran los isómeros estables de energía más baja obtenidos para la fórmula molecular L-Ag₃(SCH₃)₃. Las moléculas 3.L3Bt y 3.L3Bc convergen respectivamente a las moléculas 3.I3Bt y 3.I3Bc (ver Figura 25). Por el contrario, la estructura de la molécula 3.L1A2Bt difiere de la de sus isómeros ya obtenidos. La energía de enlace de 3.L1A2Bt se encuentra 1.637 eV arriba de la de su isómero de energía más baja. Nótese que 3.L1A2Bt es un arreglo de átomos en zigzag con respecto a los átomos de plata y de azufre. Ya que la energía de la molécula 3.L1A2Bt es bastante mayor a la de sus isómeros 3.I3B (por 1.637 eV), se dice que no compete con sus isómeros de menor energía.

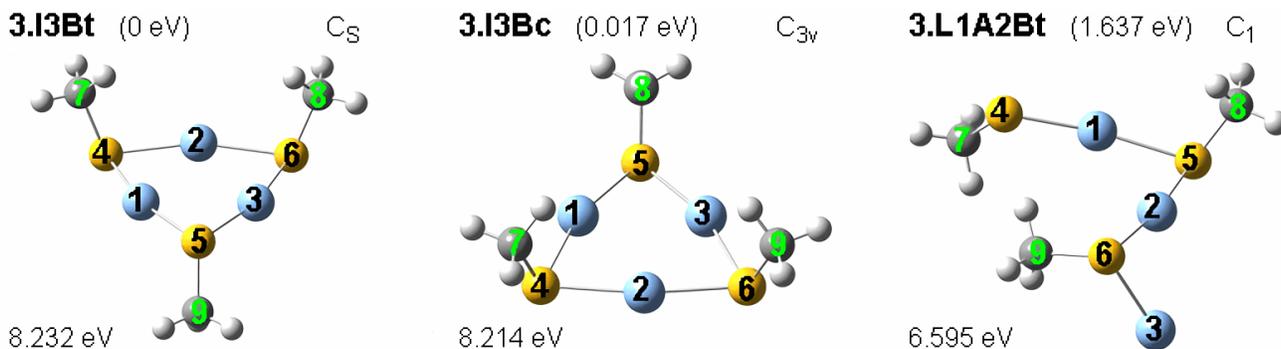


Figura 31. Isómeros estables L-Ag₃(SCH₃)₃ de energía más baja obtenidos por medio de la optimización geométrica del conjunto de moléculas base L-Ag₃(SCH₃)₃; ordenados de menor a mayor energía de enlace relativa E_{BR} (esquina superior izquierda de cada figura, entre paréntesis) de izquierda a derecha. Se indica el grupo puntual de simetría al que pertenece cada molécula (esquina superior derecha) y el valor absoluto de su energía de adsorción E_{ads} (esquina inferior izquierda). En color azul se muestran los átomos de plata, en amarillo los de azufre, en gris los de carbono y en blanco los de hidrógeno.

Como ocurre con sus isómeros 3.I3B, la molécula 3.L1A2Bt se observa como la adhesión de un motivo tipo grapa S-Ag-S sobre la molécula 2.1B (Figura 15), con la misma energía de adsorción de ~3.8 eV, pero con una configuración distinta.

Los resultados obtenidos para los isómeros de más baja energía para los sistemas Ag₃(SCH₃)_m señalan hacia un comportamiento par-impar de la energía de adsorción (E_{ads}) en función del número par o impar de electrones contenidos en el sistema. En el caso de moléculas con uno y dos átomos de plata no es posible discernir este comportamiento debido a que se obtuvieron escasas configuraciones, pero esta tendencia se hace más clara para tres átomos de plata comparando entre sí la energía de adsorción de los isómeros de menor energía para los diferentes valores de m (ver Figura 32), en función del número de electrones. Cabe recordar que se ha estado considerando a una molécula con un ligando menos como el predecesor estructural de otra con un arreglo atómico similar.

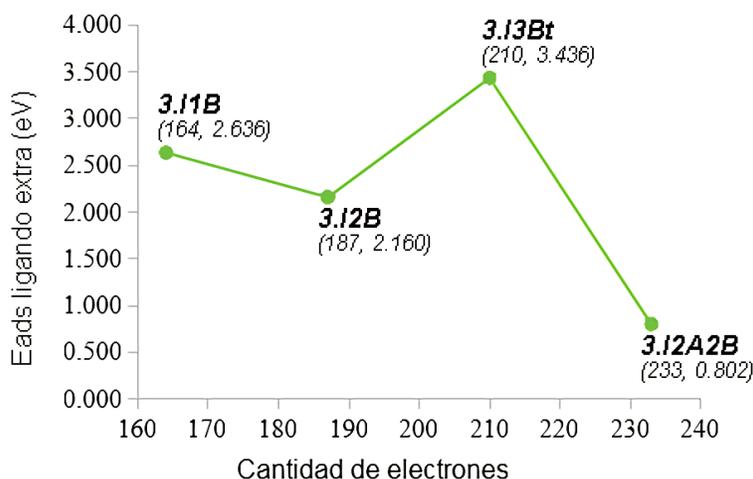


Figura 32. Gráfica de la energía de adsorción (E_{ads}) sucesiva de ligandos $-SCH_3$, en función de la cantidad de electrones en cada molécula, para cada uno de los isómeros $Ag_3(SCH_3)_m$ [$m = 1, 2, 3$ y 4] de energía más baja. El primer valor dentro de los paréntesis corresponde al número de electrones en la molécula, mientras que la segunda entrada es la energía calculada para la adsorción de uno, dos, tres o cuatro ligandos.

Este comportamiento par-impar también se vislumbra al comparar entre sí aquellos isómeros de energía más baja con el mismo número de ligandos, aunque con diferente número de átomos de plata (ver Figura 33), claro está, en función del número de electrones.

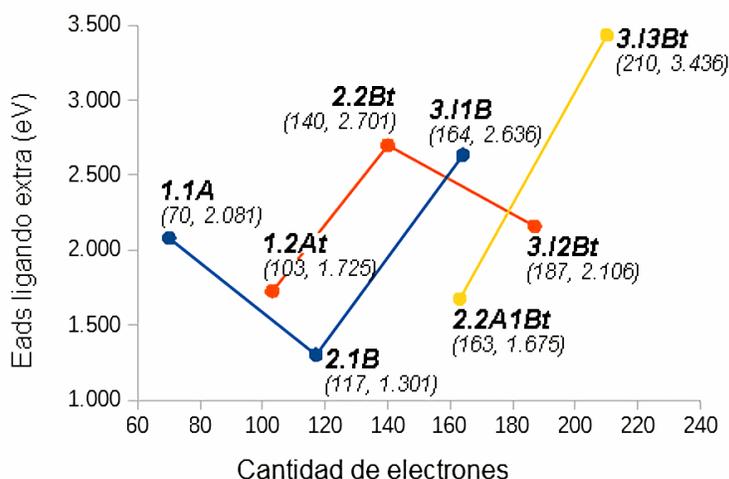


Figura 33. Gráfica de la energía de adsorción (E_{ads}), en función de la cantidad de electrones en cada molécula, para que cada uno de los isómeros $Ag_n(SCH_3)_m$ [$n = 1, 2$ y 3 ; $m = 1, 2, 3$ y 4] de energía más baja obtenido adsorba un ligando extra. El color de los puntos y líneas en la gráfica indica el número de ligandos de la molécula a la que se asocian: azul para un ligando, naranja para dos ligandos y amarillo para tres ligandos. El primer valor dentro de los paréntesis corresponde al número de electrones en la molécula, mientras que la segunda entrada es la energía calculada para la adsorción de uno, dos o tres ligandos según sea el caso.

El análisis de las Figuras 32 y 33 indica que la E_{ads} necesaria para adsorber un ligando extra es mayor en las moléculas $Ag_n(SCH_3)_m$ con un número par de electrones en comparación con aquellas con un ligando más (o un ligando menos), y por lo tanto un número impar de electrones. Aunque se debe ampliar este estudio a sistemas más grandes para confirmar estas conclusiones. Regresando al isómero 3.L1A2Bt, en la Tabla 20 se revisan sus parámetros estructurales.

Tabla 20. Valores promedio de distancias y de ángulos de enlace de la molécula 3.L1A2Bt (Figura 31). Se indica el valor de sus ángulos diedrales Ag–Ag–S–C positivos.

Distancia	(Å)	Ángulo	(°)	diedral	(°)
Ag–S	2.422	Ag–S–C	105.140	Ag1–Ag2–S5–C8	102.760
S–C	1.845	S–C–H	109.582	Ag1–Ag2–S6–C9	27.824
C–H	1.096	H–C–H	109.350	Ag2–Ag3–S6–C9	95.880
Ag–Ag	2.929	Ag–S–Ag	73.896		
		S–Ag–S	170.379		
		Ag–Ag–S	53.052		
		Ag1–Ag2–Ag3	140.543		

La estructura de la molécula 3.L1A2Bt es similar a la que presenta 2.2A1Bt (ver Figura 19). A simple vista 3.L1A2Bt se diferencia de 2.2A1Bt por la adsorción de un átomo de plata y por un cambio ligero en la orientación del ligando enlazado a esta plata extra. El ángulo que más difiere entre ellas es Ag–Ag–S, mayor en 2.2A1Bt por 40.389°, aunque esta diferencia es tan significativa debido a la presencia del átomo de plata extra. El ángulo Ag–S–C es cercano a los 106° en ambas moléculas. En general, los parámetros estructurales de 3.L1A2Bt muestran valores no muy diferentes a los de 2.2A1Bt, con excepción del ángulo Ag–Ag–S.

A lo largo de este capítulo se observó que el metilo en los ligandos SCH₃ conserva una estructura tetraédrica. Más a detalle, las distancias S–C y C–H de los ligandos en las moléculas Ag_n(SCH₃)_m obtenidas exceden a lo más por 0.046 Å y por 4 mÅ a las del ligando original (ver Tabla 4), respectivamente. Los ángulos S–C–H y H–C–H exceden por aproximadamente 0.5 Å a sus análogos respectivos en el ligando original. Estas diferencias tienden a aumentar con el tamaño de las moléculas. La distancia Ag–S más favorecida energéticamente es de aproximadamente 2.45 Å, mientras que el ángulo Ag–S–C más favorecido energéticamente es de aproximadamente 106°.

3.L1A2Bt (HL = 0.304 eV)

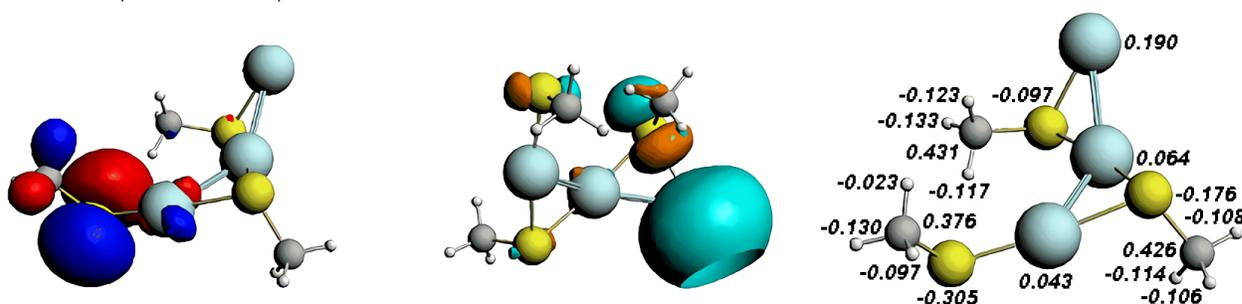


Figura 34. Representación gráfica del HOMO (en rojo y azul) y del LUMO (en naranja y en verde) de la molécula 3.L1A2Bt (isómeros estables L-Ag₃(SCH₃)₃). Se indica el valor de su brecha HOMO-LUMO (HL) y se anexa una figura con su distribución de carga de Mülliken. Se muestran en color azul los átomos de plata, en amarillo los de azufre, en gris los de carbono y en blanco los de hidrógeno.

En Figura 34 se muestran el HOMO y LUMO de 3.L1A2Bt, su distribución de carga de Mülliken y el valor de su brecha HOMO-LUMO (HL). Véase que el HOMO de 3.L1A2Bt se distribuye principalmente en la cercanía del ligando en configuración *atop*, mientras que el

LUMO lo hace en el ligando en configuración *bridge* (Figura 34). Nótese que la inclusión de un átomo de plata extra en la molécula 2.2A1Bt para obtener una molécula como 3.L1A2Bt, cambia por completo la configuración del HOMO y el LUMO (ver Figura 19). La brecha HOMO-LUMO (HL) de 3.L1A2Bt es diez veces más pequeña que la de su isómero de energía más baja 3.13Bt (Figura 26). Como en el caso de la energía de adsorción, se vislumbra un comportamiento par-impar de la brecha HL, en función del número par o impar de electrones contenidos en la molécula. Asimismo, como en el caso de la energía de adsorción, en moléculas con uno y dos átomos de plata este comportamiento no es tan claro debido a que las configuraciones a comparar son escasas, pero para el caso de isómeros de menor energía de los sistemas $\text{Ag}_3(\text{SCH}_3)_m$, $m = 1, \dots, 4$, es más clara esta tendencia par-impar del HL en función del número de electrones (ver Figura 35).

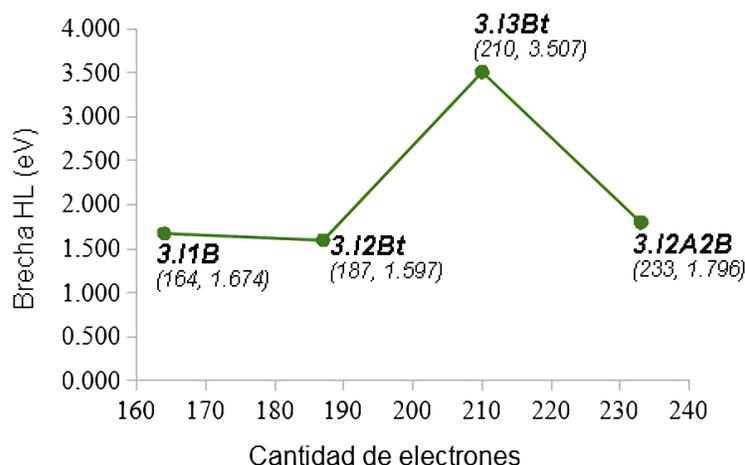


Figura 35. Gráfica de la brecha HOMO-LUMO (HL) en función de la cantidad de electrones en cada molécula, para cada uno de los isómeros $\text{Ag}_3(\text{SCH}_3)_m$ [$m = 1, 2, 3$ y 4] de energía más baja. El primer valor dentro de los paréntesis corresponde al número de electrones en la molécula, mientras que la segunda entrada es la brecha HL calculada para cada molécula.

Este comportamiento par-impar de la brecha HOMO-LUMO en función del número de electrones también se observa cuando se comparan los isómeros de energía más baja con el mismo número de ligandos, pero con diferente número de átomos de plata (ver Figura 36).

El análisis de las Figuras 35 y 36 indica que el comportamiento par-impar de la brecha HOMO-LUMO es como el de la energía de adsorción (ver Figuras 32 y 33). La brecha HL en las moléculas $\text{Ag}_n(\text{SCH}_3)_m$ con un número par de electrones es mayor que en aquellas con un ligando más (o un ligando menos), y por lo tanto un número impar de electrones. Aunque, como se dijo, se debe ampliar este estudio a sistemas más grandes para confirmar esta conclusión.

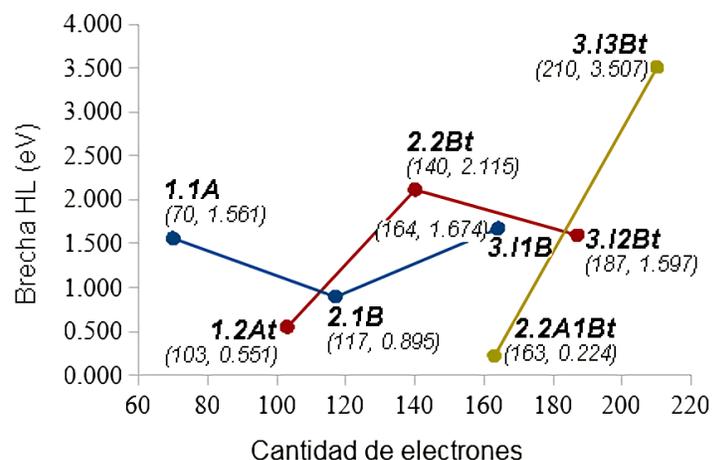


Figura 36. Gráfica de la energía de brecha HOMO-LUMO (HL), en función de la cantidad de electrones de cada molécula, para cada uno de los isómeros $Ag_n(SCH_3)_m$ [$n = 1, 2$ y 3 ; $m = 1, 2, 3$ y 4] de energía más baja obtenidos. El color de los puntos y líneas en la gráfica indica el número de ligandos de la molécula a la que se asocian: azul para un ligando, rojo para dos ligandos y amarillo para tres ligandos. El primer valor dentro de los paréntesis corresponde al número de electrones en la molécula, mientras que la segunda entrada es la brecha HL calculada para cada molécula.

Es interesante que el átomo de azufre 4 (ver Figuras 31 y 34) posee una carga de casi el doble que el átomo de azufre 5, que a su vez tiene una carga de casi el doble que el átomo de azufre 6. Por otro lado, se observa que la carga negativa se concentra entorno de los átomos de azufre e hidrógeno. Además, se verifica que el ligando en configuración *atop* presenta una carga negativa mucho mayor que el ligando en *bridge*, que queda prácticamente neutro.

Conclusiones

En este trabajo se realizó un análisis sobre propiedades estructurales y electrónicas de los isómeros de energía más baja $Ag_n(SCH_3)_m$, para $n = 1-3$, $m = 1, \dots, n+1$ calculadas utilizando técnicas de Teoría de la Funcional de la Densidad con ZORA escalar relativista. De los resultados expuestos y analizados se concluyó que las configuraciones de los ligandos más favorecidas energéticamente son los motivos tipo grapa $SCH_3-Ag-SCH_3$, las formaciones en *bridge* del átomo de azufre conduciendo a la formación de anillos con el grupo metilo en configuración *trans* y en tercer lugar la formación de configuraciones zig-zag $SCH_3-Ag-SCH_3-Ag-SCH_3$, que probablemente es la precursora de las configuraciones tipo corona que son reportadas en la literatura para cúmulos más grandes. Sin embargo, de acuerdo con las energías de adsorción, se concluyó que en estos sistemas la adsorción sucesiva de ligandos SCH_3 sobre el núcleo metálico es el proceso más favorecido energéticamente, lo que sugiere que la formación de motivos tipo grapa $SCH_3-Ag-SCH_3$ reportados en la literatura para cúmulos más grandes, tiene lugar en un paso posterior a la adsorción de ligandos. Asimismo, el análisis de los resultados de la energía de adsorción (E_{ads}) señalan hacia un comportamiento par-impar de la misma en función del número de electrones de cada sistema estudiado. Esto con respecto a los isómeros de energía más baja. La E_{ads} necesaria para adsorber un ligando extra es mayor en las moléculas $Ag_n(SCH_3)_m$ con un número par de electrones en comparación con aquellas con un número impar de electrones.

Del análisis de la estructura de las moléculas obtenidas, los cúmulos Ag_2 e $I-Ag_3$ y las moléculas 2.2Bt, 2.2Bc y 3.13Bt coinciden con sus isómeros reportados en la literatura. Los átomos de azufre y de plata tienden a ser coplanares en las moléculas de energía más baja obtenidas. Se concluye que el ángulo $Ag-S-C$ y la distancia $Ag-S$ más favorecidos energéticamente para la adsorción son de aproximadamente 106° y 2.45 \AA , respectivamente. Los metilos en los ligandos SCH_3 tienden a conservar la estructura tetraédrica; aunque las diferencias tienden a aumentar con el tamaño de las moléculas. Se verifica que unidades del tipo de las moléculas 1.2A (moléculas tipo grapa) son parte integral del mecanismo de crecimiento de los nanocúmulos $Ag_n(SCH_3)_m$.

Del análisis de la distribución de los HOMO y LUMO en todos los sistemas aquí analizados, se concluye que ambos tienen fuertes contribuciones de los átomos de azufre mientras que los átomos de carbono contribuyen poco o nada. También se concluye que el HOMO se distribuye preferentemente en los ligandos en configuración *atop*, lo cual puede señalarlos como los sitios más reactivos. En cambio, en complejos que solo tienen ligandos en *bridge* se localiza sobre el plano definido por los átomos de plata y de azufre.

Del análisis de los resultados obtenidos para la brecha HOMO-LUMO (HL), estos señalan hacia un comportamiento par-impar de este parámetro en función de si el número de electrones es par o impar. Este comportamiento es semejante al de la energía de adsorción. La brecha HL en las moléculas $Ag_n(SCH_3)_m$ con un número par de electrones es mayor que en aquellas con un número impar de electrones.

Del análisis de la población de Mülliken, se concluye que la carga se transfiere de los átomos de plata a los ligandos SCH_3 en las moléculas $Ag_n(SCH_3)_m$, quedando en todos los casos cargados negativamente. Los ligandos en configuración *atop* presentan mayor transferencia de carga que aquellos en *bridge*, que son prácticamente neutros, excepto en

moléculas con un par de ligandos *atop* aproximadamente paralelos entre sí. En contraste a estos resultados, el análisis de la población de Hirshfeld indica una mayor transferencia de carga por parte de los átomos de plata, mientras que el signo de la carga en los átomos de carbono e hidrógeno es el opuesto al visto en el esquema de Mülliken.

Claramente, el estudio aquí realizado debe extenderse a sistemas $Ag_n(SCH_3)_m$ más grandes para confirmar nuestras conclusiones, y puesto que los motivos estructurales estables obtenidos para plata son similares a los reportados para oro, como perspectiva a este trabajo proponemos crecer estos cúmulos aplicando los modelos de crecimiento propuestos para cúmulos de oro tiolados con el propósito de obtener una población de cúmulos de plata tiolados estables, susceptibles de ser sintetizados.

Bibliografía

[1] S. Galdiero, A. Falanga, M. Vitiello, M. Cantisani, V. Marra y M. Galdiero, Silver nanoparticles as potential antiviral agents, *Molecules* **16** (2011) 8894-8918.

[2] X. Yuan, M. I. Setyawati, A. S. Tan, C. N. Ong, D. T. Leong y J. Xie, Highly luminescent silver nanoclusters with tunable emissions: cyclic reduction–decomposition synthesis and antimicrobial properties, *NPG Asia Mater.* **5** (2013) e39.

[3] I. Chakraborty, T. Udayabhaskararao, G. K. Deepesh y T. Pradeep, Sunlight mediated synthesis and antibacterial properties of monolayer protected silver clusters, *J. Mater. Chem. B* **1** (2013) 4059–4064.

[4] L. Shang, K. Nienhaus y G. U. Nienhaus, Engineered nanoparticles interacting with cells: size matters, *J. Nanobiotechnology* **12** (2014) b26.

[5] K. Zheng, X. Yuan, N. Goswami, Q. Zhang y J. Xie, Recent advances in the synthesis, characterization, and biomedical applications of ultras-small thiolated silver nanoclusters, *RSC Adv.* **4** (2014) 60581-60596.

[6] Z. Ma, P. Wang, L. Xiong y Y. Pei, Thiolate-protected gold nanoclusters: structural prediction and the understandings of electronic stability from first principles simulations, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **7** (2017).

[7] P. Charchar, A. J. Christofferson, N. Todorova e I. Yarovsky, Understanding and designing the gold–bio interface: insights from simulations, *Small* **12** (2016) 2395-2418.

[8] L. Gell, A. Kulesza, J. Petersen, M. I. S. Röhr, R. Mitrić y V. Bonačić-Koutecký, Tuning structural and optical properties of thiolate-protected silver cluster by formation of a silver core with confined electrons, *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 14824-14831.

[9] W. W. Xu, B. Zhu, X. C. Zeng y Y. Gao, A grand unified model for liganded gold clusters, *Nat. Commun.* **7** (2016) 13574.

[10] I. Chakraborty, A. Govindarajan, J. Erusappan, A. Ghosh, T. Pradeep, B. Yoon, R. L. Whetten y U. Landman, The superstable 25 kDa monolayer protected silver nanoparticle: measurements and interpretation as an icosahedral $\text{Ag}_{152}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{60}$ cluster, *Nano Lett.* **12** (2012) 5861-5866.

[11] O. M. Bakr, V. Amendola, C. M. Aikens, W. Wenseleers, R. Li, L. D. Negro, G. C. Schatz y F. Stellacci, Silver nanoparticles with broad multiband linear optical absorption, *Angew. Chem.* **121** (2009) 6035-6040.

[12] H. Yang, J. Lei, B. Wu, Y. Wang, M. Zhou, A. Xia, L. Zheng y N. Zheng, Crystal structure of a luminescent thiolated Ag nanocluster with an octahedral Ag_6^{4+} core, *Chem. Commun.* **49** (2013) 300-302.

[13] H. Yang, Y. Wang y N. Zheng, Stabilizing subnanometer Ag(0) nanoclusters by thiolate and diphosphine ligands and their crystal structures, *Nanoscale* 5 (2013) 2674-2677.

[14] H. Xiang, S. H. Wei, y X. Gong, Structures of $[\text{Ag}_7(\text{SR})_4]^-$ and $[\text{Ag}_7(\text{DMSA})_4]^-$, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 7355-7360.

[15] Y. Sun, K. Balasubramanian, T. U. B. Rao y T. Pradeep, First principles studies of two luminescent molecular quantum clusters of silver, $\text{Ag}_7(\text{H}_2\text{MSA})_7$ and $\text{Ag}_8(\text{H}_2\text{MSA})_8$, based on experimental fluorescence spectra, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 20380-20387.

[16] B. Bellina, I. Compagnon, F. Bertorelle, M. Broyer, R. Antoine y P. Dugourd, Structural and optical properties of isolated noble metal-glutathione complexes: insight into the chemistry of liganded nanoclusters, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 24549-24554.

[17] F. Bertorelle, R. Hamouda, D. Rayane, M. Broyer, R. Antoine, P. Dugourd, L. Gell, A. Kulesza, R. Mitric y V. Bonacic-Koutecky, Synthesis, characterization and optical properties of low nuclearity liganded silver clusters: $\text{Ag}_{31}(\text{SG})_{19}$ and $\text{Ag}_{15}(\text{SG})_{11}$, *Nanoscale* 5 (2013) 5637-5643.

[18] Z. Tian, Y. Tian, W. Wei, T. He, D. Chen y F. Liu. Ab initio study on the kinetics and mechanisms of the formation of Ag_n ($n = 2-6$) clusters, *Chem. Phys. Lett.* 420 (2006) 550-555.

[19] C. Moller y M. S. Plesset, Note on an approximation treatment for many-electron systems, *Phys. Rev.* 46 (1934) 618.

[20] V. Bonačić-Koutecký, J. Pittner, M. Boiron y P. Fantucci, An accurate relativistic effective core potential for excited states of Ag atom: An application for studying the absorption spectra of Ag_n and Ag_n^+ clusters, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 3876-3886.

[21] M. J. Frisch et al., GAUSSIAN-98 revisión A.11, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (2001).

[22] W. Zhang, S. Yan, Z. Zhao y H. Zhang, Stabilities and fragmentation behaviors of Ag_n Clusters ($n = 2-34$), *J. Theor. Comput. Chem.* 11 (2012) 953-964.

[23] B. Delley, An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 508-517.

[24] Dassault Systèmes BIOVIA, BIOVIA Materials Studio, San Diego, Dassault Systèmes disponible en <http://3dsbiovia.com/products/collaborative-science/biovia-materials-studio/> (accesado en 9 marzo 2018).

[25] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson M. R. Pederson, D. J. Singh y C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671-6687.

[26] B. Delley, Hardness conserving semilocal pseudopotentials, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 155125.

[27] Y. Inada y H. Orita, Efficiency of numerical basis sets for predicting the binding energies of hydrogen bonded complexes: evidence of small basis set superposition error compared to Gaussian basis sets, *J. Comput. Chem.* 29 (2008) 225-232.

[28] D. Tian, H. Zhang y J. Zhao, Structure and structural evolution of Ag_n ($n = 3-22$) cluster using a genetic algorithm and density functional theory method, *Solid State Commun.* 144 (2007) 174-179.

[29] J. P. Perdew, K. Burke y Y. Wang, Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 16533-16539.

[30] B. Delley, Density functional Semi-core Pseudo Potentials, In *APS Meeting Abstracts B* (2002).

[31] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865-3868.

[32] M. Dolg, *Handbook of Relativistic Quantum Chemistry*, Springer, Berlin, Heidelberg (2017) 449-478.

[33] A. Schäfer, H. Horn y R. Ahlrichs, Fully optimized contracted Gaussian bases sets for atoms Li to Kr, *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 2571-2577.

[34] J. A. S. Howell, Structure and bonding in cyclic thiolate complexes of copper, silver and gold, *Polyhedron* 25 (2006) 2993–3005.

[35] M. J. Frisch et al., *Gaussian 03 revisión B.01*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA (2003).

[36] P. J. Hay y W. R. Wadt, Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 299-310.

[37] A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098-3100.

[38] K. A. Kacprzak, O. López-Acevedo, H. Hakkinen y H. Gronbeck, Theoretical characterization of cyclic thiolated copper, silver and gold clusters, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 13571-13576.

[39] P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953-17979.

[40] P. Schwerdtfeger, The pseudopotential approximation in electronic structure theory, *ChemPhysChem* 12 (2011) 3143-3155.

[41] P. Lantto, R. H. Romero, S. S. Gómez, G. A. Aucar y J. Vaara, Relativistic heavy-atom effects on heavy-atom nuclear shieldings, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 184113.

[42] M. Born and J. R. Oppenheimer, trasladado al inglés por S. M. Blinder, On the quantum theory of molecules (título en alemán, idioma original, *Zur Quantentheorie der Molekeln*), Ann. Phys. 84 (1927) 457-484.

[43] R. G. Parr y W. Yang, Density-functional theory of atoms and molecules, Oxford University Press (1989) 51-60 y 142-148.

[44] R. Chang, Química, Séptima edición, McGraw-Hill Interamericana Editores S.A. de C. V. (2002) 42, 355 y 843.

[45] G. Bowman, Essential Quantum Mechanics, OUP Oxford (2007) 57.

[46] F. Jensen, Introduction to computational chemistry, Segunda edición, John Wiley and sons, Ltd., Publication (2007) 192-194, 243, 278-282 y 494.

[47] W. Pauli, On the Conexion between the completion of electron groups in an atom with the complex structure of spectra, Z. Phys. 31 (1925) 765ff.

[48] I. N. Levine. Química Cuántica, Quinta edición, Prentice Hall autorizado por Pearson Education S.A. (2001) 9, 12, 229, 280, 290, 309, 339-354, 657-659.

[49] H. D. Young y R. A. Freedman, Física universitaria con física moderna volumen 2, Decimosegunda edición, Pearson Educación, México (2009) 1290 y 1323.

[50] C. E. Housecroft y A. G. Sharpe, Inorganic chemistry, Cuarta edición, Pearson Education Limited (2012) 377, 958.

[51] P. A. M. Dirac, The quantum theory of the electron, Proc. R. Soc. Lond. A 117 (1928) 610-624.

[52] B. Janssen, Teoría de la relatividad general, bajo la licencia Creative Commons, Universidad de Granada España (2013) 51, 66, 407.

[53] B. Thaller, The dirac equation, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1992) 14.

[54] A. Baksi, M. S. Bootharaju, X. Chen, H. Häkkinen y T. Pradee, $\text{Ag}_{11}(\text{SG})_7$: A new cluster identified by mass spectrometry and optical spectroscopy, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 21722–21729.

[55] International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Compendium of chemical terminology Gold Book, Versión 2.3.3 (2014) 86, 160, 186 y 600.

[56] L. E. Sutton et. al., Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions (suplemento), Chemical society Burlington house special publication 18 (1965) S 3s.

[57] R. G. Pearson, The principle of maximun hardness, Acc. Chem. Res. 26 (1993) 250-255.

[58] K. Tonigold y A. Grob, Adsorption of small aromatic molecules on the (111) surfaces of noble metals: a density functional theory study with semiempirical corrections for dispersion effects, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 224701.

[59] J. X. Mao, Atomic charges in molecules: A classical concept in modern computational chemistry, *JPR* 2 (2014) 15-18.

[60] R. S. Mülliken, Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1833–1840.

[61] R. S. Mülliken, Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. II Overlap populations, bond orders, and covalent bond energies, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1841–1846.

[62] R. S. Mülliken, Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. III. Effects of hybridization on overlap and gross AO populations, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 2338–2342.

[63] F. L. Hirshfeld, Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities *Theor. Chem. Acc.* 44 (1977) 129–138.

[64] E. J. Baerends et al., ADF2013, SCM, Theoretical chemistry. Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, disponible en: <http://www.scm.com> (accesado en 12 junio 2017).

[65] J. F. Watts y J. Wolstenholme, An introduction surface analysis by XPS and AES, John Wiley & Sons Ltd. (2003) 5.

[66] N. C. Seeman, J. M. Rosenberg y A. Rich, Sequence-specific recognition of double helical nucleic acids by proteins, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 73 (1976) 804-806; A. D'Emamuele y D. Attwood, Dendrimer-drug interactions, *Advanced Drug Delivery Reviews* 57 (2005) 2147-2162; F. B. Sheinerman, R. Norel y B. Honig, *Curren Opinion in Structural Biology* 10 (2000) 153-159; L. F. Almonte García, Estudio de interacciones electrostáticas de biomoléculas en medio líquido por microscopía y espectroscopía de fuerzas, Tesis Doctoral (2015) Universidad Autónoma de Madrid.

[67] F. A. Cotton y G. Wilkinson, *Advanced inorganic chemistry*, Tercera edición, Interscience publishers una división de John Wiley and Sons, Inc. (1972) 115.

[68] M. Winter, *The periodic table of the elements*, The University of Sheffield, Sheffield, United Kingdom (1993-2018) disponible en <http://www.webelements.com> (accesado en 30 enero 2018).

[69] B. M. Barngrover y C. M. Aikens, Incremental binding energies of gold(I) and silver(I) thiolate clusters, *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 11818-11823.

[70] C. G. Ning, X. G. Xiong, Y. L. Wang, J. Li y L. S. Wang, Probing the electronic structure and chemical bonding of the “staple” motifs of thiolate gold nanoparticles: $\text{Au}(\text{SCH}_3)_2$ and $\text{Au}_2(\text{SCH}_3)_3$, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 9323-9329.

[71] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Bioquímica*, Sexta edición, Editorial Reverte S.A. (2008) 8.

[72] H. Grönbeck, M. Walter y H. Häkkinen, Theoretical characterization of cyclic thiolated gold clusters, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 10268-10275.

Apéndice

Uno de los objetivos particulares del presente estudio teórico es la identificación de parámetros y configuraciones estructurales estables características de los sistemas $\text{Ag}_n(\text{SCH}_3)_m$. Por ello, se consideró importante **abordar todas las configuraciones** posibles entre los ligandos en configuración *atop* y en *bridge* candidatas a mínimos locales. Se propuso saturar el átomo de plata con dos y tres ligandos en configuración *atop*. Siguiendo esta misma idea, se intentó saturar el dímero de plata con dos, tres y cuatro ligandos en configuración *bridge*. Las moléculas que se muestran a continuación no se incluyen entre los resultados ya que no se encuentran entre las de energía más baja, pero resultaron estables. Los cálculos mantienen los mismos criterios de energía establecidos en este trabajo (ver sección 2.10).

Las moléculas 1.2A (Figura 13) demuestra que es posible funcionalizar un átomo de plata con dos ligandos en configuración *atop*, con el método empleado. Sin embargo, se verificó que esto no es posible con tres ligandos, el tercer ligando prefiere configurarse en *atop* con uno de los átomos de azufre en otro de los ligandos (ver Figura 37).

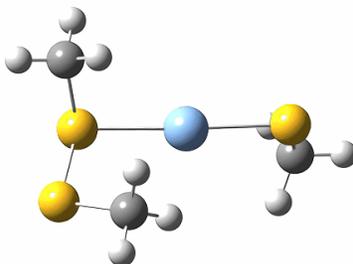


Figura 37. Molécula estable que se obtuvo como resultado de la optimización geométrica de una molécula base en la cual un átomo de plata se funcionalizó con tres ligandos SCH_3 en configuración *atop*. Nótese que el átomo de azufre en el tercer ligando se encuentra significativamente más próximo a otro átomo de azufre que al de plata. Se muestra en color azul el átomo de plata, en amarillo los de azufre, en gris los de carbono y en blanco los de hidrógeno.

Ya se vió que en las moléculas 2.2B (Figura 17) el dímero de plata se funcionaliza con un par de ligandos en configuración *bridge*, la cual constituye la configuración de más baja energía. En el caso de tres ligandos adsorbidos sobre el dímero de plata, también se obtuvo una configuración en *bridge* para los tres ligandos (2.3B, Figura 38), sin embargo no compite en energía con 2.2A1B (Figura 18).

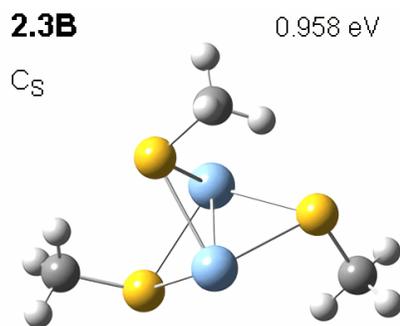


Figura 38. Molécula estable 2.3B que se obtuvo como resultado de la optimización geométrica de funcionalizar el dímero de plata con tres ligandos SCH₃ en configuración *bridge*. Se incluye el grupo de simetría de esta molécula (debajo del nombre de cada figura) y el valor de su energía de enlace relativa E_{BR} con respecto a su isómero de energía más baja (esquina superior derecha de la figura). Se muestra en color azul los átomos de plata, en amarillo los de azufre, en gris los de carbono y en blanco los de hidrógeno.

La optimización geométrica de diferentes variantes de las moléculas base en configuración *atop* 2.2A siempre convergieron a las configuraciones *bridge* 2.2B y *atop-bridge* 2.1A1B de la Figura 17. En cambio, las diferentes variantes de las moléculas base en configuración *atop* 2.3A y *atop-bridge* 2.1A2B convergen a las moléculas estables 2.2A1B de la Figura 20.

Se intentó obtener el isómero *trans* de la molécula 3.L1A1B2 (Figura 30), pero la optimización geométrica no alcanzó la convergencia en el método. En la molécula 3.I2A2B2 (Figura 39), un átomo de plata se configura en *atop* con dos átomos de azufre. La energía de enlace relativa (E_{BR}) de 3.I2A2B2 se encuentra 2.513 eV por encima de 3.I2A2B (su isómero de energía más baja, Figura 27).

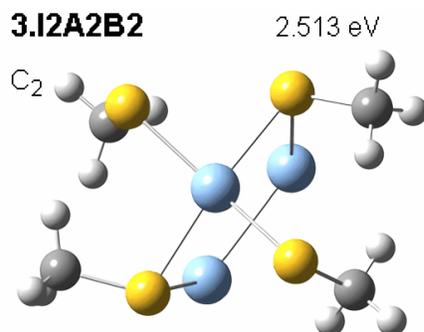


Figura 39. Molécula estable 3.I2A2B2 que se obtuvo como resultado de la optimización geométrica de una molécula en la cual dos ligandos SCH₃ se encuentran en configuración *atop* con el mismo átomo de plata. Se incluye el grupo de simetría de esta molécula (debajo del nombre de cada figura) y el valor de su energía de enlace relativa E_{BR} con respecto a su isómero de energía más baja esquina superior derecha de cada figura). Se muestra en color azul los átomos de plata, en amarillo los de azufre, en gris los de carbono y en blanco los de hidrógeno.

Finalmente en la Figura 40 se muestran isómeros con tres átomos de plata que resultaron estables, pero que no compiten con el isómero correspondiente de más baja energía (Figuras 25 y 27). En esta Figura incluye el grupo de simetría puntual que le corresponde a cada molécula.

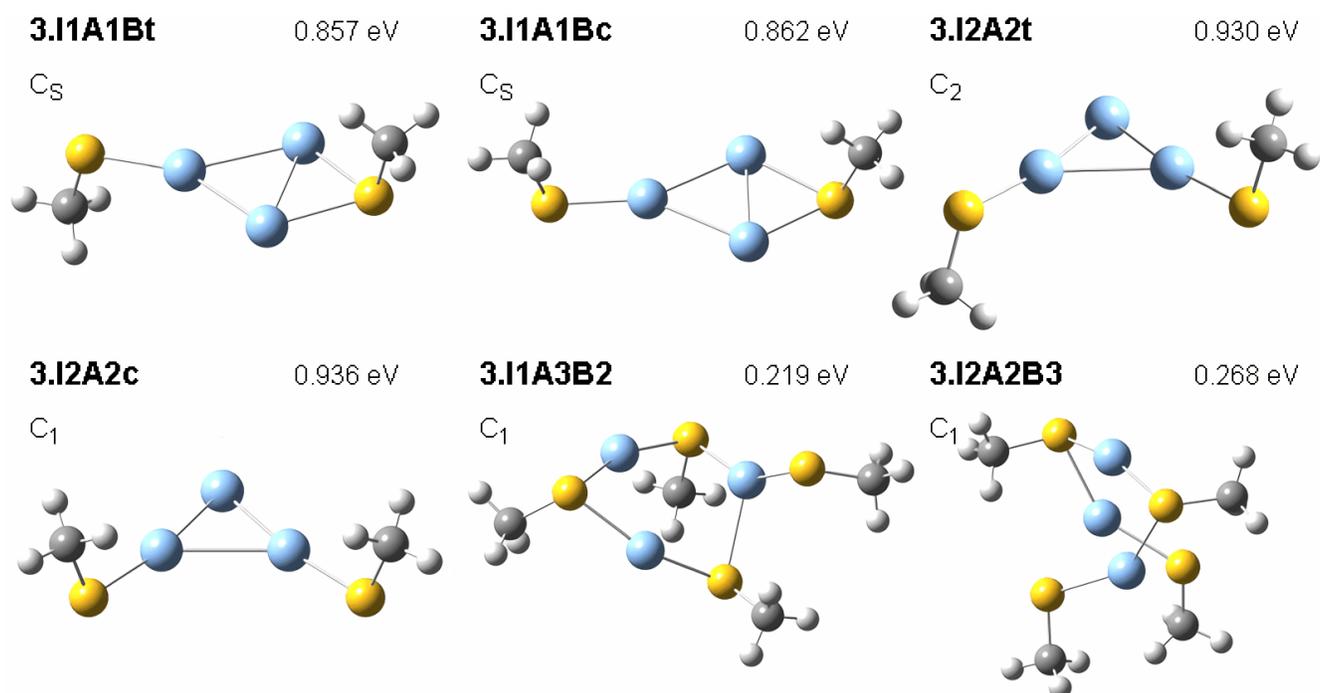


Figura 40. Moléculas estables no incluidas en el cuerpo principal del capítulo de resultados, ya que no se encuentran entre las estructuras de energía más baja. Se incluye el grupo de simetría de cada molécula (debajo del nombre de cada figura) y el valor de su energía de enlace relativa E_{BR} con respecto a su isómero de energía más baja (esquina superior derecha de cada figura). En color azul los átomos de plata, en amarillo los de azufre, en gris los de carbono y en blanco los de hidrógeno.