



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

ESTUDIO TERMOESTADÍSTICO DE CÚMULOS DE  
 $Au_n$  DE 4 A 20 ÁTOMOS

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A:  
ALINA TLANECI ANZALDO GRUNDLER

TUTOR PRINCIPAL:  
DRA. MARCELA REGINA BELTRÁN SÁNCHEZ  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:  
DR. LAURO OLIVER PAZ BORBÓN  
INSTITUTO DE FÍSICA  
DR. RODOLFO ZANELLA SPECIA  
INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA

CIUDAD DE MÉXICO, MAYO, 2022



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.



# Índice general

Siglas	V
Agradecimientos	VII
Resumen	IX
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Dimensión Nanométrica . . . . .	1
1.1.1. Cúmulos . . . . .	1
1.1.2. Estudio de los cúmulos . . . . .	2
1.1.2.1. Obtención experimental . . . . .	3
1.1.2.2. Obtención teórica . . . . .	5
1.2. Cúmulos de Au . . . . .	7
1.2.1. Estructura electrónica . . . . .	7
1.2.2. Aplicaciones . . . . .	8
1.3. Objetivos . . . . .	8
<b>2. Marco teórico</b>	<b>10</b>
2.1. Estado basal: $T = 0 K$ . . . . .	10
2.1.1. Construcción cuántica . . . . .	10
2.1.2. Teoría de la Funcional de la Densidad . . . . .	11
2.1.2.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	12
2.1.2.2. Ecuaciones de Kohn y Sham . . . . .	13
2.1.2.3. Funcionales . . . . .	14
2.1.2.4. Frecuencias de vibración . . . . .	16
2.1.2.5. Representación computacional de las funciones de onda . . . . .	16
2.1.2.6. Agregando efectos relativistas . . . . .	17
2.1.3. Energía de enlace . . . . .	18
2.1.4. Diferencia de energía de segundo orden . . . . .	18
2.1.5. Momentos de inercia . . . . .	19
2.1.6. Evolución en tamaño: función de similitud . . . . .	19
2.2. Más allá del estado basal . . . . .	20
2.2.1. Construcción termo-estadística . . . . .	20
2.2.1.1. Función de partición . . . . .	21
2.2.1.2. Probabilidad de ocupación . . . . .	22
2.2.1.3. Función de estabilidad en función de la temperatura . . . . .	23

<b>3. Metodología</b>	<b>25</b>
3.1. Obtención geométrica . . . . .	25
3.1.1. Desarrollo DFT . . . . .	28
3.2. Estudio termodinámico . . . . .	30
<b>4. Resultados</b>	<b>31</b>
4.1. Estabilidad a $0 K$ . . . . .	31
4.1.1. Modelo de Jellium . . . . .	31
4.1.2. Estabilidad relativa . . . . .	34
4.1.2.1. Diferencia de energía de segundo orden . . . . .	34
4.1.2.2. Función de similaridad . . . . .	34
4.2. Estabilidad a temperaturas mayores a $0 K$ . . . . .	39
4.2.1. Probabilidad de ocupación . . . . .	42
<b>5. Conclusiones</b>	<b>47</b>
<b>A. Geometrías</b>	<b>49</b>

# Siglas

**ADF** Amsterdam Density Functional. 28

**DFT** Density Functional Theory. 5–7, 10, 13, 15, 16, 25, 27–29

**ECP** Effective Core Potential. 17, 18, 28

**GA** Genetic Algorithm. 7

**GGA** Generalized Gradient Approximation. 14, 28

**HSA** Harmonic Superposition Approximation. IX, 21

**LDA** Local Density Approximation. 14

**MEGA** Mexican Enhanced Genetic Algorithm. IX, 25–28, 37

**PBE** Perdew, Burke, Ernzerhof. 28, 30

**PES** Potential Energy Surface. IX, 2, 3, 6, 23

**SCF** Self Consistent Field. 28

**STO** Slater Type Orbitals. 17

**VASP** Vienna Ab initio Simulation Package. 27, 28

**ZORA** Zeroth Order Regular Approximation. 8, 17, 18, 28



# Agradecimientos

A mi familia. Mis padres y mis hermanos que en la sombra siempre me cuidan.

A Rafael, Mati y compañía que estuvieron para mí sin dudar.

A Carlos, Tlacuilo y Benjamín que me ayudaron a vencer la duda.

A todo mis compañeros de la USARM por brindarme la paz que necesitaba para la escritura.

A mi tutora, la Dra. Marcela Beltrán, por su apoyo incondicional en todas mis metas.

Al Dr. Fernando Buendía y al Dr. Michael Springborg por un sin fin de dudas resueltas.

A mi Comité tutor, el Dr. Oliver Paz y el Dr. Rodolfo Zanella, por acompañarme en el desarrollo de mis estudios.

A todos los miembros de mi jurado: el Dr. Serguei Fomine, la Dra. Bertha Molina, la Dra. Beatriz de la Mora y el Dr. Martín Romero, por su interés y ayuda en mejorar el trabajo.

A CONACYT (No. CVU 884142) por la ayuda económica para el desarrollo de este proyecto.

A Supercómputo UNAM por el equipo de cómputo que fue fundamental para esta tesis.

A la UNAM por toda la infraestructura y el conocimiento brindado.





# Resumen

El estudio teórico de cúmulos es de gran importancia debido a las propiedades físicas y químicas que se pueden encontrar en la escala nanométrica. A lo largo de los años, se han estudiado diferentes arreglos atómicos para solucionar todo tipo de problemas en la ciencia de los materiales. Sin embargo, su estudio en general es turbulento debido a un problema de dimensionalidad.

Encontrar un cúmulo para un elemento (o un conjunto de estos) depende de su posición en la PES dada su dependencia con la estructura. La PES, que es una gráfica de la energía en función de la geometría no es bidimensional ni tridimensional. Cada átomo del cúmulo agrega una coordenada para energía más tres de posición volviendo la PES una superficie de alta dimensionalidad difícil de calcular.

El historial de cúmulos de *Au*, el objeto de estudio para esta tesis, es amplio. Se han encontrado muchas aplicaciones, en particular propiedades catalíticas que podrían llevarlo a sustituir materiales mucho más caros como *Rh*, *Pd* y *Pt*. Por esta razón se ha buscado continuar con su estudio con el fin de caracterizar los cúmulos para una futura aplicación.

Al no poderse reproducir se han diseñado diversos algoritmos para explorarla. En la parte inicial de este proyecto se ha comprobado el buen funcionamiento de MEGA, un algoritmo genético, diseñado para estos fines. Por medio de MEGA se ha explorado la PES para evitar el problema multidimensional y obtener los isómeros más probables para configurar una estructura de mínima energía a  $0\text{ K}$ . Para esta temperatura se podrá observar en los resultados que se obtuvo el comportamiento de estabilidad esperado, junto con las estructuras de alta estabilidad identificadas para este elemento, como es la pirámide de *Au<sub>20</sub>* para todas las cargas estudiadas y las repercusiones de estas geometrías de alta estabilidad en los tamaños inmediatos.

Sin embargo, vencida la dimensionalidad, no acaba el problema. La temperatura  $0\text{ K}$  constituye la temperatura más estable, o de mínima energía, de los cúmulos. Esto significa que probablemente los cúmulos obtenidos sean los más estables que se puedan llegar a encontrar experimentalmente pero, si experimentalmente las temperaturas son más altas, las aplicaciones para estas estructuras igualmente serán a temperaturas mayores. Por esto, será necesario caracterizar los cúmulos a temperaturas mayores y observar su comportamiento energético.

Para esto se ha utilizado un cálculo termo-estadístico en el ensamble canónico. Este se puede utilizar dentro de la aproximación de la superposición armónica (HSA) dado el criterio de factorizabilidad de la función de partición. Para cada energía asociada a un modo vibracional, se puede escribir una función de partición y, a partir de ella, la energía libre de Helmholtz. Por medio del cálculo de frecuencias calculado para los mínimos de energía en ADF se puede obtener la función de partición. Así, dentro de la aproximación HSA podemos calcular la probabilidad de ocupación y continuar con su caracterización con la energía libre de Helmholtz.

Retomando ideas, en este trabajo se ha utilizado una búsqueda con el mínimo global a vista de cúmulos de  $Au_n$  ( $n = 4 - 20$ ) anión, catión y neutro a través de un algoritmo genético basado en cálculos DFT. Con los resultados se ha realizado un análisis termodinámico para el estudio evolutivo en función de tamaño y temperatura. Con este desarrollo se busca obtener un análisis más realista para el estudio teórico de los cúmulos ya que toda aplicación real, será siempre a una temperatura diferente a  $0 K$ .

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Dimensión Nanométrica

La nanociencia estudia la materia a una escala nanométrica, casi atómica, para la producción de nuevas estructuras o su manipulación. Dentro de esta escala encontramos también los cúmulos, que serán objeto de estudio en este proyecto. Aunque existe cierta discrepancia entre el fin de la escala nanométrica, esta suele abarcar el intervalo de uno o dos átomos hasta un tamaño de  $100\text{ nm}$  en una, dos o tres dimensiones [1]. Siendo que este límite resulta irrelevante para este trabajo, no se definirá de una manera concreta. Al tratarse de «unos cuantos» átomos, los que conforman esta dimensión, el tratamiento mecánico-cuántico resulta inevitable. Debido a este pueden aparecer muchos efectos interesantes como el efecto en la conducción de ciertos metales volviéndose aislantes [2, 3], o las propiedades catalíticas de cúmulos pequeños de  $Au$  [4], incluso se observan cambios en propiedades como es la reactividad en cúmulos pequeños de  $Au$  al modificar su tamaño átomo por átomo [5].

#### 1.1.1. Cúmulos

Los cúmulos son un conglomerado de átomos cuyo intervalo nuevamente puede variar según la bibliografía. Puede correr de uno o dos hasta alrededor de  $10^{6-7}$  partículas. Las partículas constituyentes pueden ser homo o hetero-atómicas. Los podemos encontrar agregados en un gas o soportados en una superficie. [1]

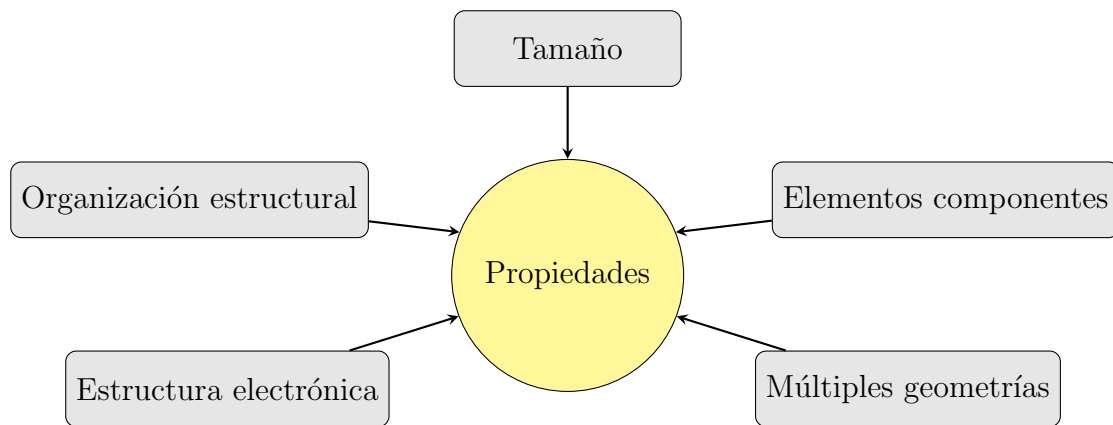
Una de las características que más llaman la atención es el cambio, a veces de manera muy drástica, en las propiedades físicas y químicas de los cúmulos en función de su tamaño. Estos saltos en las propiedades se pueden llegar a observar incluso en cúmulos que difieren únicamente en un sólo átomo [2]. Esta variación encuentra su razón en la cantidad de área superficial que tienen contra el material en bulto. Ésta, debido a la rugosidad de la superficie de los cúmulos puede ser mucho mayor de lo se podría imaginar en primera instancia. Esta misma variación de las propiedades que se observan ha llevado a los cúmulos a ser considerados una nueva área en la ciencia de los materiales: *nanomateriales*. [1]

Los átomos en superficie tienen un número de coordinación menor que los átomos internos de los cúmulos, por lo que existe la posibilidad de un reordenamiento en la misma. Esto podría llevar a que los átomos superficiales formen enlaces adicionales aumentando automáticamente la

estabilidad y bajando la energía del sistema [1]. Además de que bajos números de coordinación conducirán a una menor energía de enlace en los electrones de valencia afectando la estructura electrónica del material.[6]

Variando las propiedades con el tamaño y la geometría de los cúmulos, si aumentamos partícula por partícula el tamaño, en algún momento se debe llegar a obtener las propiedades del sólido. En este punto algunos autores marcan el fin de la definición de cúmulos si a partir de ese tamaño las propiedades se estabilizan [7].

Además del área superficial y el tamaño, las propiedades de los cúmulos se ven afectadas por la organización estructural (la geometría e incluso la presencia de simetría en esta), la estructura electrónica, los elementos componentes de los cúmulos y finalmente un último factor real. Al estudiarse cúmulos a cierta temperatura, según el número de átomos y los elementos componentes puede suceder que haya múltiples estructuras a una temperatura dada [8] además de que en su implementación experimental, por limitaciones propias del experimento, normalmente se trabajará con un espectro de tamaños. Estas estructuras influirán de manera distinta sobre las propiedades determinadas a nivel experimental. Este último factor lleva a la principal dificultad del estudio teórico, la dificultad de encontrar el mínimo global. [1, 9]



**Figura 1.1:** Características que influyen en la variación de las propiedades físicas y químicas de los cúmulos

Según la naturaleza del enlace de las partículas que forman un cúmulo, o de los elementos componentes mismos, se pueden clasificar en diferentes grupos. Estos pueden ser metálicos, semiconductores, iónicos, de gases nobles o inertes, etc. Cada uno de estos grupos reúnen diversas características como intervalos de energías de enlace, propiedades físicas o químicas entre otras. Los cúmulos de *Au* pertenecen al grupo de los cúmulos metálicos que como su nombre lo dice se caracteriza por estar formado por elementos metálicos.

### 1.1.2. Estudio de los cúmulos

La descripción de los cúmulos que se pueden obtener para un elemento con un tamaño fijo, se puede determinar a partir de la superficie de energía potencial (PES) que lo describe. Esta es la gráfica de la energía potencial del sistema en función de las coordenadas de las geometrías correspondientes. Es fuertemente dependiente de los enlaces y las direcciones que definirán los grados de libertad de la superficie, considerando a la energía potencial como la energía

del sistema [10, 11]. Al estar en función de las coordenadas geométricas, es una superficie de alta dimensionalidad. Para ilustrar esto considérese la PES de una molécula diatómica en un espacio unidimensional. Para dicho sistema molecular, si se fija un átomo en el origen, la variable a estudiar sería la distancia interatómica  $r_1$  de la cual dependerá la energía. Así, la representación de la PES de una molécula diatómica será bidimensional. Si extendemos este problema a 3 átomos, la búsqueda de la configuración de mínima energía requerirá de una coordenada adicional por lo que la representación de la PES sería tridimensional.

Un mínimo en la PES representaría una geometría en equilibrio del sistema de estudio. En el caso de los cúmulos llamaremos isómero a las estructuras de mínima energía para una cantidad establecida de átomos. Cuando nos encontramos con el mínimo más bajo hablamos del mínimo global. Si nos situamos en un mínimo sobre la PES y nos movemos a cualquier dirección a partir de este punto sobre la misma superficie, tendríamos que subir inevitablemente la energía del sistema. Siguiendo los criterios de máximos y mínimos, tendríamos un punto estacionario en la PES si

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{r}_1} = \frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{r}_2} = \dots = \frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{r}_i} = \dots = 0 \quad (1.1)$$

y un punto de transición o mínimo si

$$\frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial \bar{r}_i^2} \begin{cases} > 0 & \text{mínimo relativo.} \\ < 0 & \text{máximo realtivo (transición).} \end{cases} \quad (1.2)$$

en estos puntos la pendiente de la recta tangente es cero [10]. En el estudio de los cúmulos la diferencia entre un mínimo y una estructura de transición es de suma importancia. Para descartar que se ha encontrado una estructura meta-estable en vez de una en equilibrio, se tiene que realizar un cálculo de frecuencias que se expondrá en secciones posteriores.

El estudio real de los cúmulos encuentra su dificultad en la naturaleza cuántica del sistema. En el caso teórico tiene su origen en la solución de un problema cuántico de muchos cuerpos y en el caso experimental por la manipulación de partículas discretas debido a las restricciones cuánticas impuestas por el principio de Heisenberg.

### 1.1.2.1. Obtención experimental

Dependiendo de la naturaleza física y química de los elementos que constituyen los cúmulos y su tamaño se deben elegir distintos arreglos experimentales. Siendo que en este trabajo no se realizó un trabajo en laboratorio ni una investigación más profunda con un trabajo también experimental, esta sección se mantendrá corta.

De una manera muy general, se puede dividir la generación de cúmulos, adentro de los métodos *top-down*, en tres partes: La separación de átomos moléculas de un material y/o gas, el proceso de crecimiento de los cúmulos, el control de la temperatura del sistema para llegar a la deseada. Generada la estructura se tiene que aplicar un método de detección y caracterización de los cúmulos obtenidos [1]. Este proceso se puede observar ilustrado en la figura 1.2. El presente trabajo se limitará a estos procesos ya que son los utilizados en la contra parte experimental de los tamaños analizados [12, 13, 14, 15].

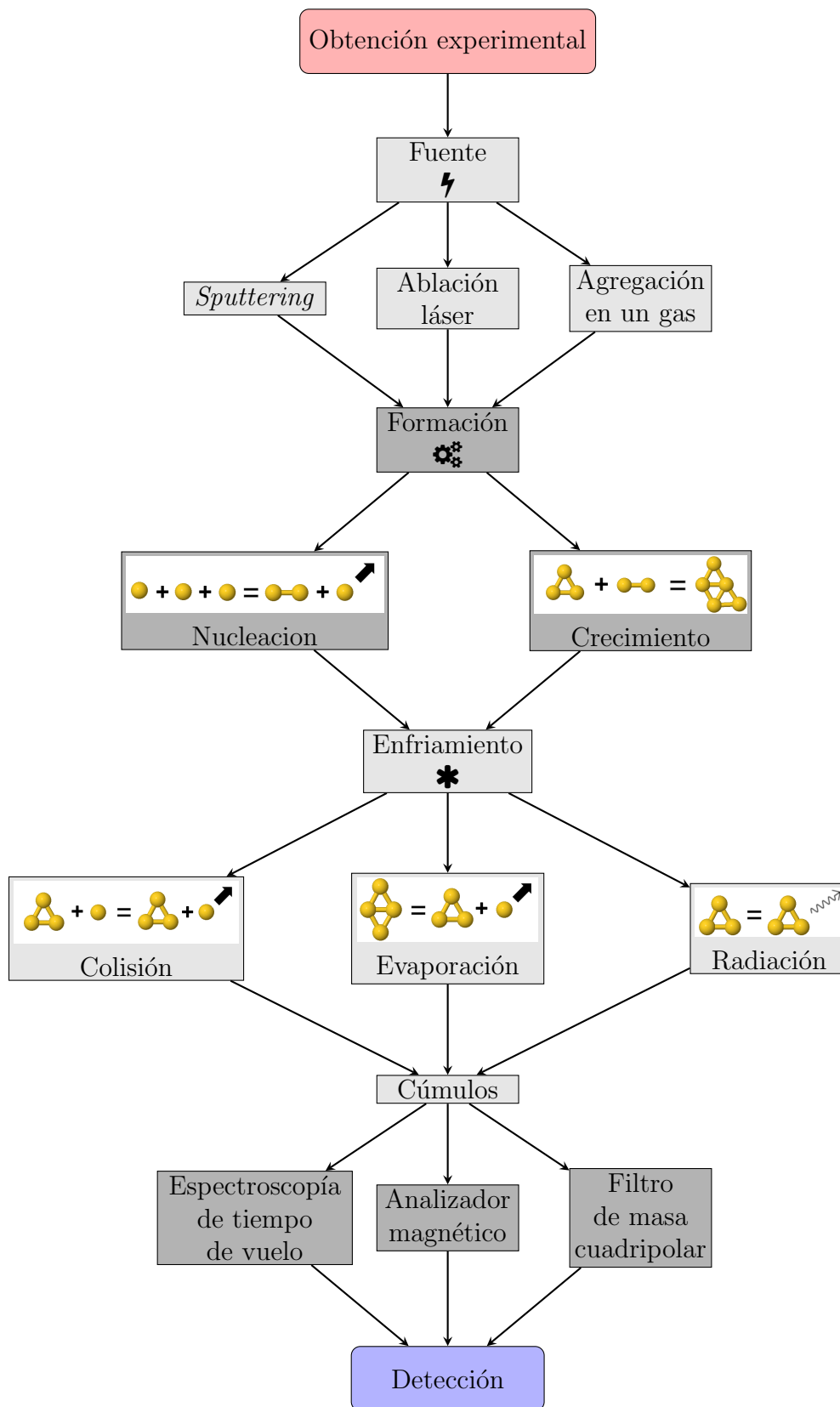


Figura 1.2: Generación y detección experimental de cúmulos

En el primer paso se busca obtener un conglomerado de partículas que en los siguientes procedimientos lleguen al tamaño deseado. Hay distintas técnicas para lograr este objetivo, y como siempre dependerán fuertemente del objeto de estudio. Se tiene por ejemplo de técnicas experimentales la ablación láser para cúmulos metálicos [1]; la técnica de *sputtering* para cúmulos pequeños cargados [1, 16]; la agregación a un gas [1, 9], técnica con la que se pueden formar cúmulos de hasta miles de átomos así como para la técnica de bombardeo de iones por magnetrón [15]; también existen diversos métodos químicos con los que su obtención es posible.

La implementación de un método u otro depende de muchos factores, comenzando por las características del elemento que se requiere trabajar. También el tamaño (el número de átomos que componen cada cúmulo) y la temperatura final del sistema juegan un rol importante. Al final, el método utilizado, dependerá siempre del sistema que se quiere obtener. En el caso del presente trabajo, se necesitaría un sistema que produzca cúmulos pequeños de *Au* a temperaturas cercanas a  $0\text{ K}$ . Los trabajos experimentales que lograron estos sistemas, se compusieron por ablación láser [12, 13, 14], bombardeo de iones por magnetrón [15] y *sputtering* [17].

Teniendo el conglomerado de partículas, el siguiente paso es hacerlas interaccionar para que se obtenga el tamaño deseado. Para esto se tiene fenómenos de nucleación, con la colisión de tres partículas donde como resultado dos partículas se enlazan y una sale con la energía de la colisión; y el crecimiento donde dos partículas se enlazan por atracción coulombica.

Una vez que se han enlazado la partículas, como producto de colisiones y demás, la energía del sistema será aumentada por lo que continua el paso de controlar la temperatura. Su disminución se puede obtener por colisión; por evaporación, donde un cúmulo suelta un átomo; y finalmente por radiación infrarroja.

Obtenidos los cúmulos se puede pasar a su estudio. Cabe aclarar en este punto que resulta imposible la generación de cúmulos de un tamaño específico. Se obtendrá como resultado un espectro de tamaños que deberán ser filtrados. Una vez más existen diferentes técnicas que serán aplicables en función de la naturaleza del sistema. Ejemplos de estas son la espectroscopía de tiempo de vuelo, analizadores magnéticos y los filtros de masa cuadripolares. [9, 18]

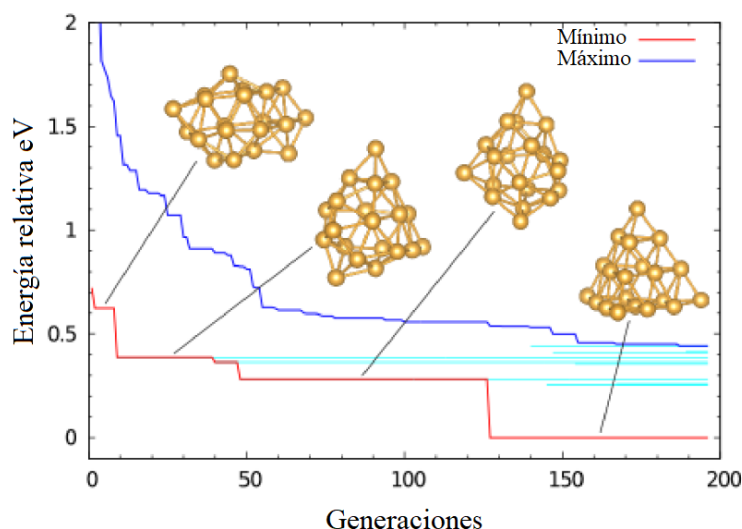
### 1.1.2.2. Obtención teórica

Para la descripción teórica de los cúmulos se necesita una estructura inicial. Para su obtención se puede partir desde una construcción intuitiva o aleatoria, hasta la utilización de un algoritmo computacional, el uso de estructuras reportadas en la literatura o incluso suposiciones hechas sobre estas.

Sobre la estructura inicial, se pueden hacer distintos cálculos para determinar la energía del sistema en función de su naturaleza. Estrictamente nos encontramos ante un sistema mecánico cuántico, sin embargo, también se trata de un sistema de muchas partículas con todos los problemas que esto implica. Según el análisis que se espera realizar y el tamaño del sistema se puede considerar despreciar la naturaleza cuántica de los cúmulos.

Algunos métodos conocidos son la mecánica y dinámica molecular, los métodos *Ab initio*, donde encontramos el método de Hartree-Fock, la teoría de la funcional de la densidad, que a través de las ecuaciones de Kohn y Sham le da la vuelta al problema de muchas partículas, y los cálculos semiempíricos que mezclan DFT con un método *Ab initio* [19]. La diferencia de precisión y en tiempo de cómputo entre los distintos métodos es abismal, por lo que antes



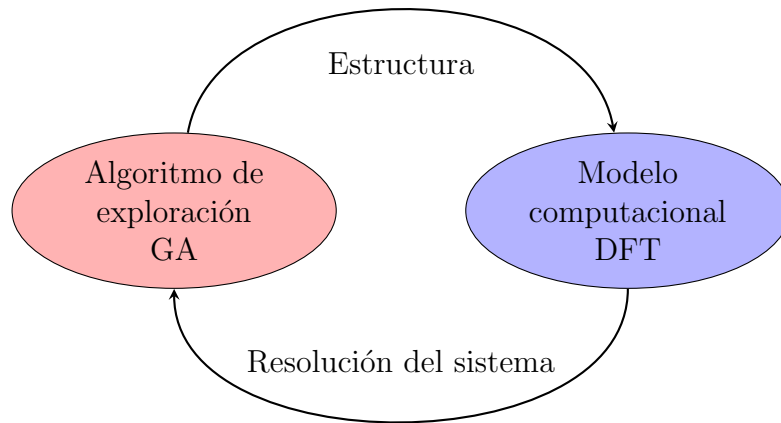


**Figura 1.3:** Se muestran de manera sucesiva los cúmulos de mínima energía que se van obteniendo a distintas generaciones (una generación equivale a una optimización de este algoritmo) para el caso de  $Au_{20}$ . Se obtiene la estructura piramidal, considerada como mínimo global, a partir de las 128 generaciones. Las líneas azul claro representan los diez isómeros más bajos en energía encontrados al final de la corrida. El isómero número siete, fue el primero en encontrarse en la generación 40.

de escoger uno, se debe realizar una investigación profunda de la naturaleza de los elementos constituyentes y corridas de prueba. Una comparación extensa entre distintos grupos de investigación con sus métodos correspondientes se puede encontrar en [20]. Para el cálculo de este trabajo se utilizó DFT, por lo que sus ventajas y desventajas, así como su descripción teórica se retomará posteriormente. El procedimiento se ilustra en la figura 1.4.

Aunque la obtención del mínimo con una corrida podría ser posible es poco probable que esto suceda. Para encontrar la estructura de mínima energía para un sistema y temperatura dada tenemos que explorar la PES. Ya se ha hablado del problema de la multi-dimensionalidad y su complejidad creciente en función del tamaño del cúmulo, por lo que, para explorarla hace falta un algoritmo de búsqueda. Una vez más existe un gran número de algoritmos de *machine learning* diferentes para esta exploración [19] y hablar de «el mejor» resulta imposible por lo difícil de compararlos. Algunos ejemplos son *Simulated Annealing* [21], Redes neuronales [22], *K-Nearest Neighbor* y los Algoritmos Genéticos [23] que es el método utilizado en este trabajo. La forma de una optimización que se logra a partir de un algoritmo genético se puede observar en la figura 1.3.

Como se ha mencionado, la PES, es muy amplia por lo que su exploración completa en cúmulos medianos y grandes es muy demandante, debido a esto, una búsqueda completa de la PES no se realiza. Es por tanto probable, que no siempre se encuentre el mínimo global después de correr un algoritmo. Esta probabilidad aumenta si se realizan múltiples corridas para el sistema hecho que se puede ver verificado si se realiza una exitosa comparación con trabajos experimentales.



**Figura 1.4:** Obtención teórica: a partir de un algoritmo de exploración, se resuelve el sistema con un método computacional. Si la estructura es satisfactoria termina el ciclo. Si no lo es el algoritmo de exploración manda una nueva estructura

## 1.2. Cúmulos de Au

Los cúmulos pequeños de *Au* han sido ampliamente investigados debido a sus numerosas aplicaciones. La cantidad de resultados que existen tanto teórica como experimentalmente permiten determinar si los modelos utilizados son correctos. Gracias a esto se realizó el estudio inicial de este proyecto [20] para el algoritmo genético utilizado en este trabajo. A continuación lo que se propone es un estudio termodinámico para entrar en un análisis un poco más realista al agregar la variable de la temperatura a los resultados obtenidos, mismo que podría ser aplicable a otros sistemas con diferentes propiedades.

### 1.2.1. Estructura electrónica

El *Au* es un elemento metálico con número atómico  $Z = 79$ , peso atómico  $m = 196.96569 \text{ ua}$  y con configuración electrónica:  $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$  [24]. Desde esta configuración inicial se espera que los cúmulos neutros con un número par de átomos sean más estables por el llenado del orbital incompleto. Efectos importantes a considerar en el cálculo de la energía son el efecto espín órbita dentro de los efectos relativistas, como producto de la interacción del momento angular del espín y el campo magnético intrínseco de los átomos [25]; y la hibridación de los orbitales atómicos.

Elementos pesados como el *Au* tienen, cargas nucleares efectivas grandes en comparación a los otros elementos más ligeros. Para compensar el potencial de Coulomb por el que se ven afectados, los electrones cercanos al núcleo se mueven más rápido. Dado que sus velocidades son comparables a la velocidad de la luz, se vuelve necesaria la consideración de efectos relativistas. También los electrones de valencia se ven afectados, aunque en menor medida que los electrones internos.

Los efectos relativistas pueden ser considerados de diferentes maneras en el cálculo de la energía. En este trabajo se calculan a través del *Effective Core Potentil* (ECP), que introduce

un potencial efectivo al Hamiltoniano del sistema; y a través de la ecuación de ZORA [26], que parte directamente de la ecuación de Dirac. Estos dos métodos se retomarán más adelante.

Un efecto interesante que se observa en el enlace entre átomos de *Au* es la hibridación de orbitales *s* y *d*. La hibridación se puede definir como la mezcla de orbitales atómicos en un átomo para generar nuevos orbitales llamados *orbitales híbridos*. Al generarse únicamente como producto de un enlace, no tiene sentido hablar de hibridación en átomos aislados.

La hibridación es un modelo matemático con el que se busca justificar los enlaces que en primera instancia, a partir de la configuración electrónica de los átomos puros, no tiene sentido. Consiste en hacer una combinación lineal de los orbitales atómicos, por lo que los orbitales atómicos y los híbridos no son equivalentes y tienen formas muy diferentes. El número de orbitales híbridos debe ser siempre igual al número de orbitales atómicos que participan en la hibridación. Además todos los «nuevos» orbitales híbridos tienen la misma energía y forma. [27]

### 1.2.2. Aplicaciones

En la nanoescala se han encontrado variaciones fuertes de las propiedades de los sistemas estudiados, esto los ha objetivos potenciales para diversas aplicaciones. Como resultado se pueden encontrar sistemas nanométricos alternos que emulen las propiedades de diversos elementos buscando mejoras de las reacciones o en los costos de producción [28].

En cúmulos metálicos se reportan variaciones en sus propiedades ópticas, magnéticas, térmicas y químicas [29]. El *Au*, siendo un cúmulo metálico, ha sido ampliamente investigado debido a ser poco reactivo en tamaños grandes y reactivo en tamaños pequeños. A continuación, se presentan algunas aplicaciones específicas de este elemento.

Se han estudiado aplicaciones en dispositivos en la nano-escala debido a sus propiedades ópticas lineales [30], creando materiales con propiedades no lineales [31, 32]. Se encuentran efectos de fluorescencia para cúmulos pequeños de *Au* [31, 33].

Cálculos como los realizados en este trabajo, han encontrado su aplicación en estudios experimentales que analizan procesos catalíticos con cúmulos pequeños de *Au* donde se analizan temperaturas hasta los  $800K$  [34, 35]. En el trabajo de S. Chrétien *et. all.* [5] se utilizaron cúmulos de  $Au_4$  que corresponden a una estructura encontrada en este trabajo. Igualmente para el grupo de U. Heiz *et. all.* [36] para el caso de  $Au_8$ , obtenido en el presente trabajo, para temperaturas de hasta  $700K$ . Estos trabajos son un ejemplo para la aplicación de estos estudios termodinámicos de estabilidad ya que en ambos se estudia el comportamiento de las estructuras para un espectro de temperaturas.

## 1.3. Objetivos

Para el presente trabajo se buscó la realización de los siguientes puntos para cúmulos pequeños de *Au* de cuatros a veinte átomos:

- Realizar un análisis evolutivo con una función de similaridad para determinar pautas cambio estructural entre distintos tamaños y cargas

- Estudiar los arreglos geométricos a través de una función de similaridad
- Analizar los cúmulos de mayor estabilidad con base en el modelo de *Jellium*
- Visualizar la importancia de los efectos de la temperatura sobre las estructuras de los cúmulos
- Extender las definiciones de estabilidad relativa a temperaturas mayores a  $0\text{ K}$  para determinar la importancia de la consideración de cálculos termo-estadísticos en el estudio de cúmulos

# Capítulo 2

## Marco teórico

Dadas las dimensiones de los cúmulos a tratar, la forma de analizarlos físicamente, cae en una descripción cuántica. Este capítulo trata el caso del estado basal a  $0 K$  de temperatura donde la caracterización del sistema es justificada y tratada a través de DFT. Y, posteriormente, con un cálculo termo-estadístico se aumentará la temperatura para el desarrollo de la teoría en estados de equilibrio a una temperatura mayor.

### 2.1. Estado basal: $T = 0 K$

Comencemos entonces en el estado basal y por lo tanto a una temperatura de  $0 K$ . El sistema de estudio es un cúmulo de  $N$  partículas, digamos  $m$  núcleos y  $n$  electrones. Al ser un número finito de partículas su solución corresponde a la proporcionada por la ecuación de Schrödinger. Debido a un problema de muchos cuerpos, esta ecuación presenta varias dificultades para su solución, por lo que en esta sección se introducirá una teoría (DFT) para solventarlas.

#### 2.1.1. Construcción cuántica

Dado un sistema de  $N$  partículas, este sistema quedará resuelto cuando se conozca la forma de la función de onda  $\Psi$  y la energía que resulta al solucionar la ecuación de Schrödinger [37]. Siendo  $\hat{H}$  el hamiltoniano, la ecuación de Schrödinger que soluciona el sistema será

$$\hat{H}(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N)\Psi = i\frac{\partial \hat{H}}{\partial t} \quad (2.1)$$

Este Hamiltoniano dependerá del Hamiltoniano de un sólo electrón y el potencial de Coulomb para los electrones componentes del sistema  $\hat{H} = \sum_{i=1}^N [-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V(\bar{r}_i)] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\bar{r}_i - \bar{r}_j|}$ , para potenciales constantes [25]. Cabe aclarar que la extrapolación con potenciales como funciones de la posición  $\bar{r}$  o del tiempo  $t$  es un postulado. En el caso de múltiples núcleos como es el caso de un cúmulo, el potencial sería la suma de los potenciales nucleares donde  $Z_m$  corresponde a la carga del núcleo y  $R_m$  a la posición. [37]

$$V(\bar{r}) = \sum_{m=1}^M \frac{Z_m}{r - R_m} \quad (2.2)$$

Por otro lado las eigenfunciones  $\Psi$  deben cumplir con sus propias características: deben ser finitas, mono-valuadas y continuas. Además de que están sujetas al principio de exclusión de Pauli y a su condición más fuerte: *Un sistema que contenga varios electrones debe ser descrito por una  $e$ -función antisimétrica* dada la naturaleza fermiónica de las partículas a analizar. Finalmente se debe tener en cuenta que las funciones deben estar normalizadas. [25]

Las funciones de onda, pueden ser descritas a través del determinante de Slater [25] que en la siguiente ecuación describiría  $N$  partículas en  $N$  estados

$$\begin{aligned} \Psi(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\bar{x}_1) & \dots & \phi_1(\bar{x}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\bar{x}_1) & \dots & \phi_N(\bar{x}_N) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_k (-1)^k \phi_{k(1)}(\bar{x}_1) \cdots \phi_{k(N)}(\bar{x}_N) \end{aligned} \quad (2.3)$$

donde los eigenvalores correspondientes a la solución de la ecuación de Schrödinger para la  $i$ -ésima partícula sería  $E_i = \epsilon_{i1} + \epsilon_{iN} + \dots + \epsilon_{iN}$ .

Este sería el resultado de un sistema de partículas no interactuantes. Aunque al lector le podrá parecer una simplificación, recordamos que DFT supone un sistema análogo de partículas no interactuantes para sustituir el problema original de interacción de muchos cuerpos. Esto nos lleva a que estas ecuaciones, en este contexto, siguen siendo válidas. Pero para resolver el sistema completo a través de la ecuación de Schrödinger necesitaríamos considerar el caso de partículas interactuantes modificando los hamiltonianos originales.

Para una interacción de un solo átomo con dos electrones,  $\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 + \frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} + \frac{Z}{r_{12}} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{12}}$  donde los primeros dos términos corresponderían al caso de partículas no interactuantes. Esta ecuación no se puede solucionar analíticamente debido a la repulsión coulombiana entre electrones. Si despreciamos este término, suponiendo una distancia muy grande entre los electrones, el valor teórico para la energía equivale a  $E = -108.72 eV$  contra un valor experimental de  $E = -79 eV$ . Esto resulta en un error mayor al 30% asociado al término de la repulsión electrónica. Estos errores aumentan con la adición de nuevos electrones y núcleos. El objeto de estudio, *Au*, tiene 79 electrones los cúmulos empiezan a partir de 4 átomos. Dada la imprecisión mencionada, que aumenta conforme el sistema crece, surge la necesidad de una teoría. Esta problemática da origen a la DFT.

### 2.1.2. Teoría de la Funcional de la Densidad

Como se ha mencionado anteriormente, la teoría de la funcional de la densidad, busca un sistema análogo que represente al sistema real, tal que no se tenga que resolver un sistema de partículas interactuantes. Para lograr esto, esta teoría se basa en los dos teoremas de Hohenberg-Kohn y las ecuaciones de Kohn y Sham que se originan de sus resultados.

### 2.1.2.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Al aplicar un potencial externo  $\hat{V}$  sobre un sistema este afectará el movimiento y la energía del sistema de las  $N$  partículas consideradas.

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^N v(\bar{r}_i) \quad (2.4)$$

Este potencial entra en el Hamiltoniano, por lo que la función de onda que solucione el sistema dependerá del potencial  $v$  y por lo tanto también de  $\bar{r}_i$ . Lo mismo sería válido para la energía cinética  $\hat{T}$ , la interacción electrónica  $\hat{W}$  y la energía total. Entonces todas las variables son *funcionales* del potencial. Es decir el dominio de  $\hat{T}$ ,  $\hat{W}$ ,  $\hat{E}$  sería el conjunto de funciones que conforman al potencial. Se denotarán las funcionales con corchetes, de forma que la ecuación de Schrödinger [37] será:

$$(\hat{T}[v] + \hat{V}[v] + \hat{W}[v])\Psi[v] = E[v]\Psi[v] \quad (2.5)$$

**Teorema 2.1.1** *El potencial (más allá de una constante arbitraria y de la normalización) está determinado por la densidad del estado base.*

Como resultado este teorema nos dice que, a la densidad electrónica  $n(\bar{r})$  del estado base del sistema le corresponde una descripción como funcional del potencial, una correspondencia 1 – 1. Entonces si denotamos a la densidad del estado base  $n(\bar{r})$ , podemos escribir al potencial externo como  $v[n(\bar{r})]$ . Además, dado que la función de onda es funcional del potencial, también lo será de la densidad electrónica  $\Psi[n(\bar{r})]$ . Si se resuelve la ecuación de eigenvalores para cualquier observable  $\hat{O}$ , por ejemplo la energía, a este observable lo encontraremos igualmente como funcional de la densidad electrónica en el estado base.

$$O[n(\bar{r})] = \langle \Psi[n(\bar{r})] | \hat{O} | \Psi[n(\bar{r})] \rangle \quad (2.6)$$

**Teorema 2.1.2 Principio variacional de Hohenberg - Kohn.** *Si  $V_0$  es un potencial externo la energía del estado base del sistema será mínimo global de la funcional de HK y la densidad  $n$  a la que corresponden las funciones de onda, corresponderá la densidad del estado base*

La funcional de Hohenberg - Kohn, que será denotado como  $F_{HK}$  está definido por

$$F_{HK}[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{W} | \Psi[n] \rangle \quad (2.7)$$

Si se considera un potencial externo  $v_0$ , la energía estará dada por

$$E_{v_0}[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{V}_0 + \hat{W} | \Psi[n] \rangle \quad (2.8)$$

$$= \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{W} | \Psi[n] \rangle + \int n(\bar{r})v_0(\bar{r})d^3\bar{r} \quad (2.9)$$

$$= F_{HK}[n] + \int n(\bar{r})v_0(\bar{r})d^3\bar{r} \quad (2.10)$$

Ahora, sea  $E_0$  la energía del estado base. Entonces se tiene que cumplir que:

$$E_{v_0}[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{W} | \Psi[n] \rangle > E_0 \quad n \neq n_0 \quad (2.11)$$

La densidad electrónica para el estado base se obtendrá al minimizar  $E_{v_0}$  por lo que se debe respetar  $\frac{\partial E_{v_0}[n]}{\partial n(\bar{r})} = 0$ . Y, para  $F_{HK}$ , obtenemos ecuación 2.13, también llamada ecuación variacional.

$$\frac{\partial F_{HK}[n]}{\partial n(\bar{r})} = \frac{\partial E_{v_0}[n]}{\partial n(\bar{r})} - \frac{\partial}{\partial n(\bar{r})} \int n(\bar{r}) v_0(\bar{r}) d^3\bar{r} \quad (2.12)$$

$$= -v_0[n] \quad (2.13)$$

Donde se observa el efecto de este teorema: en el primer miembro tenemos la funcional de HK que es igual a la densidad electrónica para el estado basal y en el segundo miembro, el potencial externo  $v_0$ .

Estos teoremas conforman la base de DFT publicados en 1964 [37, 38], sin embargo, no fue hasta la escritura de las ecuaciones de Kohn y Sham, ecuaciones de KS, que se aplicaron sus consecuencias en el desarrollo de la teoría que ahora es DFT.

### 2.1.2.2. Ecuaciones de Kohn y Sham

En 1965, Kohn y Sham publicaron su análisis del teorema de HK dando origen a las ecuaciones de KS [39]. Con estas ecuaciones se logra la construcción de un sistema alterno de electrones «imaginarios» no interactuantes, que soluciona este aspecto del problema, pero que tiene la misma densidad electrónica del sistema original. El sistema de ecuaciones que las compone son:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s[n](\bar{r}) \right) \phi_i(\bar{r}\sigma) = \epsilon_i \phi_i(\bar{r}\sigma) \quad (2.14)$$

$$n(\bar{r}) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^N |\phi_i(\bar{r}\sigma)|^2 \quad (2.15)$$

$$v_s[n](\bar{r}) = v_0(\bar{r}) + v_H[n](\bar{r}) + v_{XC}[n] \quad (2.16)$$

$$v_{XC}[n](\bar{r}) = \frac{dE_{XC}[n]}{dn(\bar{r})} \quad (2.17)$$

La primer ecuación de KS 2.14 corresponde a la ecuación de Schrödinger para partículas no interactuantes, donde el subíndice  $s$  hace referencia a este hecho, que queremos solucionar. De esta manera  $v_s[n](\bar{r})$  es el potencial efectivo funcional de la densidad electrónica  $n(\bar{r}) = \langle \Psi_s[n] | \hat{n}(\bar{r}) | \Psi_s[n] \rangle$ . Para este desarrollo las funciones de onda fueron descritas a partir del determinante de Slater

$$\Phi_s(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_k (-1)^k \phi_{k(1)}(\bar{x}_1) \cdots \phi_{k(N)}(\bar{x}_N) \quad (2.18)$$



Donde  $\phi_{k(i)}$  corresponde a los orbitales de KS. La segunda ecuación de KS 2.15 corresponde a la ecuación de densidad electrónica en función de los orbitales de KS, ya con la correspondiente función de espín  $\sigma$  para asegurar la antisimetría.

Finalmente la ecuación 2.16 representa potencial efectivo  $v_s$  en función del potencial externo  $v_0$ , que queda definido por la ecuación variacional 2.13, el potencial de Hartree  $v_H[n](\vec{r})$

$$v_H[n](\vec{r}) = \int n(\vec{r}') w(\vec{r}, \vec{r}') d^3\vec{r}' \quad (2.19)$$

donde  $w(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$  corresponde al potencial de Coulomb. Y finalmente el término  $v_{XC}$  que corresponde al potencial de intercambio y correlación definido por la última ecuación 2.17. Esta ecuación depende únicamente de la energía de intercambio y correlación  $E_{XC}$ . De esta manera, con este sistema de ecuaciones podríamos caracterizar el sistema conociendo la densidad electrónica. Este procedimiento se puede realizar analíticamente (consúltese [20] para una demostración) sin aproximaciones. Es decir, sabemos que existe una funcional que resuelve de manera exacta el sistema. Sin embargo, no podemos encontrarlo pues no conocemos  $E_{XC}$ .

Entonces el problema radica únicamente en la búsqueda de  $E_{XC}$  que es calculada con distintas aproximaciones, a excepción del caso donde la densidad es constante en todo el sistema. La calidad del cálculo que se obtenga dependerá de la aproximación usada. A estas *aproximaciones*, referentes a la  $E_{XC}$ , se les llama funcionales debido a que dependen de  $n(\vec{r})$  que es por sí sola una función. Escoger este funcional de manera «correcta» determinará la calidad del cálculo que se realice.

### 2.1.2.3. Funcionales

Existen muchos funcionales que podemos dividir en distintos grupos e incluso jerarquizar a través de la escalera de Jacobb [40]. En este modelo, se busca clasificar las funcionales en distintos grupos tendiendo a una mayor precisión para la funcional *ideal*.

En el primer escalón tenemos la funciona LDA. Este funcional se caracteriza por hacer depender a la energía de intercambio y correlación únicamente de la densidad en el punto. Esto significa que la densidad es constante a lo largo de todo el sistema. Es el único funcional que se puede resolver analíticamente. Sin embargo, por su aproximación a un gas de electrones de densidad uniforme es poco preciso y suele ser descartado para sistemas más complejos como los cúmulos..

El siguiente escalón corresponde a los funcionales GGA. Estos consideran la densidad y su gradiente a cada punto. Esto significa que estudia la variación de la densidad a cada punto de cálculo en un gas de electrones. Como ya se ha mencionado en GGA y en los siguientes escalones de la escalera de Jacob, existen múltiples funcionales variando la forma de definir la  $E_{XC}$  según los sistemas objetivo.

Posteriormente tenemos los funcionales metaGGA que consideran además de la densidad y su gradiente la energía cinética de las ecuaciones de KS. Cabe recordar que a cada paso en la escalera de Jacob aumenta inevitablemente el tiempo de cómputo necesario para la obtención de la energía, aunque también la precisión.

Los siguientes pasos son los funcionales híbridos, que combinan algún funcional para la energía con Hartree Fock, y los no locales que son dobles híbridos que combinan funcionales con un método de post-Hartree Fock. Al considerar estos métodos Hartree Fock el costo en tiempo computacional es muy alto. Una de las ventajas de DFT fue precisamente el tiempo de cómputo comparado con los métodos post-HF, en los funcionales no locales el tiempo computacional es el mismo pues utilizan estos métodos.

La ventaja de estos funcionales, es el cálculo de la energía de dispersión. La energía de dispersión no es calculada en los escalones inferiores. Para considerarla, si el sistema lo amerita, se puede introducir como parámetro dentro de la funcional. Esta corrección se realiza aparte haciéndola depender del átomo y no de la funcional. Otra manera sería utilizar funcionales no locales pues los métodos post-HartreeFock como MP2 sí corrige la energía de dispersión.

Descrita esta escalera se podría tender a tomar el escalón más alto de la escalera de Jacob, sin embargo, no se debe olvidar el costo computacional que le supondría al sistema. Dependiendo de esto se irá sacrificando la precisión de la energía a cambio de resultados. Además dependerán fuertemente de la naturaleza del sistema y de la importancia de la consideración de la energía de dispersión en los modelos computacionales.

Al final, para cada nuevo sistema que se busque caracterizar con DFT se necesitará de una investigación en la que se encuentren geometrías y energías preferentemente experimentales del sistema objetivo. Realizando corridas de prueba se podrían entonces determinar si un funcional es bueno o no para un determinado elemento o un conjunto de elementos.

En el presente trabajo se utilizó la funcional GGA PBE [41]. A través de ella se busca obtener el valor para la energía de intercambio y correlación  $E_{XC} = E_C + E_x$  donde  $E_C$  y  $E_X$  corresponden respectivamente a la energías de correlación e intercambio. Al ser una funcional GGA,  $E_{XC}$  es dependiente de la densidad y de su gradiente, de manera que:

$$E_{XC}[n] = \int f[n, \nabla n] d^3 \bar{r} \quad (2.20)$$

En esta funcional se propone un sistema donde la densidad varía lentamente. Se propone la siguiente función para la energía de intercambio

$$E_C[n] = \int n(\epsilon_C^{unif}(r_s, \zeta)) + H(r_s, \zeta, t) d^3 \bar{r} \quad (2.21)$$

donde  $\epsilon_C^{unif}$  es la energía de correlación para el caso de un gas de electrones uniforme (LDA), que se puede determinar analíticamente, siendo  $r_s$  el radio Wigner Seitz local y  $\zeta$  una función de polarización para el espín. El término  $H$  introduce el gradiente de la densidad a partir de una función  $t = \frac{|\nabla n|}{2\phi k_s n}$  donde  $\phi$  es una función de  $\zeta$ .

Por otro lado la energía de intercambio se propone de la forma

$$E_X[n] = \int n \epsilon_X^{unif}[n] F_X(s) d^3 \bar{r} \quad (2.22)$$

donde  $\epsilon_X^{unif}$  es la energía de intercambio para un gas uniforme y  $F_X$  dependiente del gradiente de la densidad a través de  $s$  esta vez de la forma  $s = \frac{|\nabla n|}{2k_s n}$ , siendo  $k_s$  una constante. Con las ecuaciones 2.21 y 2.22 se determina la energía de intercambio y correlación en el caso de PBE [41].

#### 2.1.2.4. Frecuencias de vibración

Para la realización de un cálculo de DFT se necesita una estructura inicial, que aunque podrá variar, será relajada localmente para la obtención de su energía aunque no necesariamente corresponda a un mínimo. Si se obtuvo un mínimo o no, se sabrá hasta terminar con el cálculo. La caracterización nos arrojará entre otras cosas la energía del sistema. Para saber si se trata de un estado basal necesitamos realizar un análisis de frecuencias.

Para esto se tienen que calcular los modos normales de vibración. Todas las formas en que puede vibrar el cúmulo pueden ser representados como una combinación lineal de los modos. Se caracterizan por que en cada modo los cúmulos se mueven en fase a una sola frecuencia alcanzando puntos máximos y mínimos al rededor de un punto de equilibrio.

Para cada cúmulo se tienen  $3N$  grados de libertad de cada átomo (traslación, rotación y vibración), y  $3N - 6$  corresponden a los modos normales de vibración. Esto se debe a que 3 de los grados de libertad corresponden a movimientos de traslación y otros tres a los movimientos de rotación.

Para su obtención se ha de diagonalizar la matriz Hessiana para obtener las direcciones características  $r_i$  que definen como se mueven los átomos y sus correspondientes constantes de fuerza  $k_i$ . Realizado el correspondiente desarrollo matemático [10] se puede obtener que la frecuencia de los modos normales de vibración estarán dados por

$$\omega = \frac{1}{2\pi c} \left( \sqrt{\frac{k_i}{\mu}} \right) \quad (2.23)$$

donde  $k_i$  corresponde únicamente a las constantes de fuerza relacionados con los modos normales y  $\mu$  es la masa reducida del sistema.

#### 2.1.2.5. Representación computacional de las funciones de onda

Para representar de manera analítica las funciones de onda, sería necesaria la introducción de múltiples polinomios y demás que volverían igualmente los cálculos muy pesados. Para sortear este problema hay distintas alternativas para su representación. Al conjunto de funciones matemáticas que construyen las funciones de onda, se les conoce como conjuntos base, o la base, del sistema.

Hay distintos tipos de conjuntos base, la más común podría ser la combinación lineal de orbitales atómicos o LCAO que se basa en las propiedades del operador hermitiano. El conjunto de las funciones propias de un operador hermitiano es un conjunto completo de funciones. Entonces si utilizamos las funciones propias de cualquier operador hermitiano debemos de poder representar cualquier función, así como la función de onda. Por ejemplo, se pueden considerar las funciones de onda para el átomo de hidrógeno. Estas funciones pueden ser utilizadas para

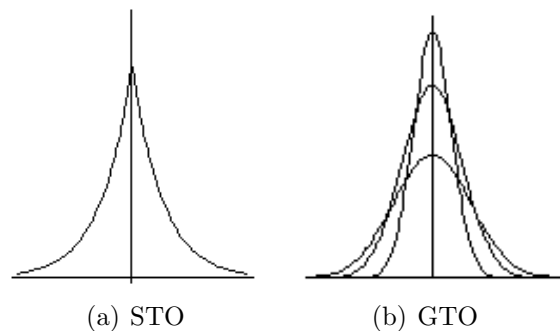
formar el conjunto base para cualquier sistema. La LCAO utiliza las funciones de onda del átomo de hidrógeno para, con combinaciones lineales de éstas, formar las del sistema correspondiente.

Otra posibilidad son las funciones de Slater, STO. Con una forma:

$$\psi(r) = r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.24)$$

que parte de funciones simplificadas de las correspondientes al átomo de hidrógeno  $r$  y  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  y  $n, l$  y  $m$  corresponden a los números cuánticos. Cuando se utiliza este tipo de bases, suelen escribirse como (*sto* - ...). Estos conjuntos base suelen tener problemas con la resolución de integrales llamadas de dos electrones debido a que estas no se pueden calcular analíticamente con funciones de Slater. Por esta razón, éstas funciones no son muy comunes, aunque son una muy buena aproximación a las soluciones para el átomo de hidrógeno. Para solventar el problema de las integrales, suele tenerse una base de datos con integrales molde pre-solucionadas numéricamente a las que el programa pueda recurrir.

Otro tipo son las funciones gaussianas. Las STO y las gaussianas se comportan de una manera similar, figura 2.1, aunque las STO se asemejan más al comportamiento de la función de onda [42]. Sin embargo, funciones gaussianas son mucho más fáciles de tratar matemáticamente. Para mejorarlas se pueden utilizar múltiples funciones gaussianas. La mejora de que presenta la utilización de más de una función, da origen a varios tipos de funciones bases de gaussianas. Entre más gaussianas se tomen la aproximación mejorará.



**Figura 2.1:** Diferencias entre funciones base STO y GTO

Los conjuntos de funciones base aún se pueden mejorar un poquito más con la implementación de funciones de polarización. Esta corrección implica agregar a los orbitales de valencia funciones con un momento angular mayor al del resto de los orbitales combinándose el último orbital ocupado con el primero desocupado. Gracias a esto, aumenta la libertad en la densidad electrónica, lo que permite un desplazamiento más eficiente de la nube electrónica en el sistema. [10]

#### 2.1.2.6. Agregando efectos relativistas

Lo último que queda por agregar al cálculo computacional para el presente trabajo, son los efectos relativistas. Existen varias formas para su consideración. En este trabajo se ilustran únicamente dos, ECP y la ecuación de ZORA que son los modelos utilizados.

El método ECP consiste en reemplazar la parte interna del cúmulo (o *core*) por un potencial efectivo  $v_{core}$ , dejando únicamente los electrones de valencia. Conforme aumenta el número de orbitales, aumenta la complejidad de las funciones bases que se deben utilizar para su correcta aproximación, por lo que ya solo para agilizar los cálculos ECP representa una mejora para el sistema. A este potencial, que sustituye *core*, se le puede incluir un término extra que de manera preestablecida considera los efectos relativistas en función de la naturaleza del sistema, como la interacción espín órbita, por estas razones existen múltiples tipos de ECP. El potencial  $v_{core}$  es agregado a la suma de potenciales en las ecuaciones de KS, ecuación 2.16, que, bajo estas consideraciones, sólo describe a los electrones de valencia. La solución del sistema, más allá de la corrección en esta ecuación, se mantiene constante de acuerdo a lo descrito en el diagrama de flujo de la figura 3.3. [43]

Por otra lado, la solución por medio de la ecuación de ZORA (de sus siglas en inglés *zeroth order regular approximation* a la ecuación de Dirac) está basada en una expansión de la ecuación de Dirac relativista. Esta ecuación considera los efectos relativistas también para los electrones de valencia [26] por lo que suele llegar a resultados más precisos para sistemas donde estos efectos son particularmente fuertes. Sin embargo, la utilización de esta ecuación requiere más poder de cómputo.

### 2.1.3. Energía de enlace

La energía de enlace es la energía que mantiene a los átomos unidos entre sí. Corresponde a la energía del cúmulo menos la de los átomos separados por el número de átomos componentes.

$$E_e = \frac{NE(Au) - E(Au_N)}{N} \quad (2.25)$$

Donde  $N$  es el número de átomos en el cúmulo.

Entre mayor es ésta energía, mayor es la estabilidad del cúmulo pues aumenta la estabilidad de los enlaces.

### 2.1.4. Diferencia de energía de segundo orden

La diferencia de energía de segundo orden, compara las energías de las estructuras con las correspondientes a los cúmulos con un átomo más y un átomo menos. Está dada por  $\Delta^2 E$ :

$$\Delta^2 E = E(Au_{N+1}) + E(Au_{N-1}) - 2E(Au_N)$$

y en términos de la energía de enlace:

$$\Delta^2 E = 2NE(Au_N) - (N+1)E(Au_{N+1}) - (N-1)E(Au_{N-1}) \quad (2.26)$$

En este caso, entre mayor sea la diferencia, mayor será la estabilidad termodinámica de la estructura.

### 2.1.5. Momentos de inercia

Los eigenvalores, o e-valores, de una matriz que representa una cantidad física (como las posiciones o energías), son los valores que las variables pueden tomar, por lo tanto obtenerlos resulta de gran importancia.

Para el cálculo de e-valores, correspondientes a los momentos de inercia, se analiza la forma geométrica de todos los isómeros en la población obtenida. Se calculan 3 e-valores del tensor de inercia  $I_{\alpha\alpha}$ .

$$\begin{aligned}
 I_{\alpha\alpha} &= \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix} \\
 &= \rho \sum_i \begin{pmatrix} y_i^2 + z_i^2 & -x_i y_i & -x_i z_i \\ -x_i y_i & x_i^2 + y_i^2 & -y_i z_i \\ -x_i z_i & -y_i z_i & x_i^2 + y_i^2 \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{2.27}$$

donde  $\rho$  es la densidad y el índice  $i$  corre sobre las coordenadas de los átomos componentes.

Al considerarse los e-valores del cúmulo, compuesto por un número  $N$  de átomos, es necesario escalar en  $N^{\frac{5}{3}}$ . Esto resulta de modelar el cúmulo como una esfera homogénea. Siendo  $V_C$  el volumen del cúmulo y  $V_a$  el volumen de un átomo componente, podemos escribir (ya que tenemos una esfera homogénea), que:

$$V_C = NV_a \tag{2.28}$$

Definiendo  $R_C$  como el radio del cúmulo y a  $R_a$  como el radio de un átomo, de la definición del volumen de una esfera obtenemos

$$\frac{4}{3}\pi R_C^3 = N \frac{4}{3}\pi R_a^3 \tag{2.29}$$

Simplificando para  $R_C$

$$R_C = N^{\frac{1}{3}} R_a \tag{2.30}$$

De donde se observa que el radio del cúmulo está escalado a  $N^{\frac{1}{3}}$ . Los e-valores se obtienen de integrar  $R^2$  por la densidad que es inversamente proporcional al volumen. De este producto, considerando el modelo de la esfera homogénea, los e-valores resultarán escalados a  $N^{\frac{5}{3}}$ .

### 2.1.6. Evolución en tamaño: función de similitud

Para el estudio evolutivo se utilizará la función de similitud  $S$ . Esta función compara dos cúmulos entre sí y determina qué tanto se parecen. Para esto se calcula la desviación estándar  $\sqrt{q}$  que nos indica que tan dispersos están los átomos de un cúmulo B, respecto al cúmulo de comparación A.

$$\sqrt{q} = \left[ \frac{1}{n} \sum_i (r_{Ai} - r_{Bi})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.31)$$

En esta ecuación,  $n$  indica el número de átomos de los cúmulos,  $r_{Ai}$  la distancia del átomo  $A$  al CM del cúmulo y  $r_{Bi}$  para el cúmulo  $B$ , todo para el  $i$ -ésimo átomo.

Teniendo la desviación estándar se define como una probabilidad, función normalizada, la función de similitud, *similarity function*, como  $S$ :

$$S = \frac{1}{1 + \sqrt{q}} \quad (2.32)$$

## 2.2. Más allá del estado basal

La temperatura  $0 K$  compondrá la temperatura más estable, de mínima energía, para los cúmulos. Así probablemente nuestros cúmulos sean los más estables que se puedan llegar a encontrar experimentalmente. Sin embargo, en sistemas experimentales, las temperaturas tienden a ser mayores a  $0K$  (en procesos de catálisis, por ejemplo, esta diferencia puede ser de cientos de unidades  $K$ ) y, por lo tanto, futuras aplicaciones igualmente manejarán temperaturas mas altas. Por esto, será necesario caracterizar los cúmulos a temperaturas mayores y observar su comportamiento e incluso el reordenamiento geométrico que pueda experimentar el sistema.

Para esto se introduce el cálculo termodinámico. En el transcurso de los años en la investigación sobre cúmulos de cualquier tipo, se ha remarcado mucho que lo que los hace especiales es dependencia de sus propiedades con el tamaño y la geometría al estar compuesto por un número de átomos finito y bien determinado. Adicionalmente, el orden nanométrico de estos sistemas no sitúa por debajo del límite termodinámico que encontramos en el momento en que el sólido deja de crecer de manera proporcional al volumen  $\frac{N}{V} \neq \text{constante}$ . Esto sucede cuando tenemos un número contable de átomos en nuestro sistema. Para solventar este problema es necesario un desarrollo estadístico.

### 2.2.1. Construcción termo-estadística

Considerando un cuerpo como un conjunto de átomos, necesitamos de la cuántica para su descripción. Si este es macroscópico, al experimentar la más mínima interacción con el entorno, se desencadenará un cambio en el estado cuántico del sistema correspondiente al conjunto de átomos componentes (del orden de  $10^{23}$ ). Siendo que aislar un cuerpo perfectamente es físicamente imposible esto sólo puede realizarse de manera ideal. Entonces se podría decir que el cuerpo se mantiene en un estado continuo de transición en transición de sus estados cuánticos. Una condición de «equilibrio» se tendría si este oscila alrededor de un estado cuántico específico y las propiedades del sistema serán dependientes de él.

Un microestado define los valores de todas las posibles variables microscópicas. El postulado de entrada a la mecánica estadística es que un sistema macroscópico pasa a cada estado permisible con la misma probabilidad. Para nuestro sistema cuántico los microestados serían representados por los valores de la función de onda en cada punto del espacio.

Si el cuerpo transita de microestado en microestado con la misma probabilidad, entonces el número de microestados a los que el cuerpo tiende, crece al máximo permitido por las constricciones del sistema termodinámico. En este punto podemos conectar con el Postulado III de la termodinámica: el postulado que maximiza la entropía.

Para poder describir las funciones termodinámicas en este punto se utilizará el ensamble canónico basando el trabajo en el criterio de factorizabilidad de la función de partición. Para la energía se utiliza la aproximación de la superposición armónica HSA asociándola al oscilador armónico cuántico.

Siguiendo esta aproximación, para cada energía asociada a un modo vibracional, se puede escribir una función de partición con las mismas propiedades de la función de partición total, que es la suma de las funciones de partición por modo vibracional. Al ser las energías aditivas, todo potencial termodinámico (en particular para este trabajo la energía interna y la energía libre de Helmholtz) quedará definido por la función de partición y con esto otras propiedades como son la probabilidad de ocupación y el calor específico.

Antes de pasar al desarrollo de la función de partición hace falta aclarar que la función de partición total tiene una contribución de cada modo de excitación que en este caso pueda experimentar un cúmulo. Estos son, además del vibracional, los traslacionales, rotacionales, electrónicos y nucleares. Entonces la función de partición total será  $Z_T = Z_{tras}Z_{rot}Z_{vib}Z_{elect}Z_{nuc}$  y no sólo la contribución de los modos vibracionales. Sin embargo, la contribución de los niveles energéticos nucleares y electrónicos son muy pequeños, de forma que estos estados se llenan inmediatamente. En el caso de los traslacionales, tendremos en general la misma para todos los isómeros, de forma que todo el espectro de frecuencias se recorrería una constante resultando igualmente despreciable. Los modos rotacionales depende del inverso del momento de inercia y por lo tanto de la masa reducida, conduciendo a un resultado muy pequeño. De forma que solo queda el aporte vibracional.

### 2.2.1.1. Función de partición

Una de las propiedades más importantes de la función de partición, es que con ella podemos caracterizar un sistema termodinámico. Se desarrollará a continuación la función de partición canónica dependiente de las frecuencias.

Para un isómero  $j$ , la función de partición  $Z_j$  se define como:

$$Z_j = \sum_n^{\infty} \exp\left(-\frac{E_j^n}{k_B T}\right) \quad (2.33)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura y  $E_j^n$  la energía del nivel vibracional  $n = (n_1, n_2, n_3, \dots, n_{N_\nu})$ , para  $N_\nu$  modos vibracionales, del cúmulo con frecuencias  $\omega_j^i$ , donde  $j$  corre sobre los isómeros e  $i$  sobre los modos normales de vibración. Tomando como modelo un oscilador armónico simple, adentro del modelo HSA, la energía será:

$$E_j^n = E_j^0 + \sum_{i=1}^{N_\nu} \hbar\omega_j^i \left(n_i + \frac{1}{2}\right) \quad (2.34)$$



Donde  $E_j^0$  es la energía total a una temperatura  $T = 0K$ . Sustituyendo la energía en la ecuación 2.33 obtenemos:

$$\begin{aligned} Z_j &= \sum_n \exp \left[ -\frac{E_j^0}{k_B T} - \sum_{i=1}^{N_\nu} \left( \frac{n \hbar \omega_j^i}{k_B T} + \frac{\hbar \omega_j^i}{2k_B T} \right) \right] \\ &= \exp \left( -\frac{E_j^0}{k_B T} \right) \prod_{i=0}^{N_\nu} \exp \left( -\frac{\hbar \omega_j^i}{2k_B T} \right) \sum_n \exp \left( -\frac{\hbar \omega_j^i}{k_B T} \right)^n \end{aligned} \quad (2.35)$$

En la suma sobre  $n$  reconocemos la forma de una serie geométrica, por lo que podemos escribirla de la siguiente forma:

$$\sum_n \exp \left( -\frac{\hbar \omega_j^i}{k_B T} \right)^n = \frac{1}{1 - \exp \left( -\frac{\hbar \omega_j^i}{k_B T} \right)}$$

Sustituyendo en la ecuación 2.35:

$$\begin{aligned} Z_j &= \exp \left( -\frac{E_j^0}{k_B T} \right) \prod_{i=0}^{N_\nu} \left[ \frac{\exp \left( -\frac{\hbar \omega_j^i}{2k_B T} \right)}{1 - \exp \left( -\frac{\hbar \omega_j^i}{k_B T} \right)} \right] \\ &= \exp \left( -\frac{E_j^0}{k_B T} \right) \prod_{i=0}^{N_\nu} \left[ \frac{1}{\exp \left( \frac{\hbar \omega_j^i}{2k_B T} \right) - \exp \left( -\frac{\hbar \omega_j^i}{k_B T} + \frac{\hbar \omega_j^i}{2k_B T} \right)} \right] \\ &= \exp \left( -\frac{E_j^0}{k_B T} \right) \prod_{i=0}^{N_\nu} \left[ \frac{1}{\exp \left( \frac{\hbar \omega_j^i}{2k_B T} \right) - \exp \left( -\frac{\hbar \omega_j^i}{2k_B T} \right)} \right] \end{aligned} \quad (2.36)$$

Donde se puede reconocer la función *sinh* en exponenciales. Por lo tanto la función de partición  $Z_j$  se puede escribir como:

$$Z_j = \exp \left( -\frac{E_j^0}{k_B T} \right) \prod_{i=0}^{N_\nu} \left[ 2 \sinh \left( \frac{\hbar \omega_j^i}{2k_B T} \right) \right]^{-1} \quad (2.37)$$

Nótese que la función de partición ha quedado en función únicamente de las frecuencias  $\omega$  y de la temperatura  $T$ , siendo todo lo demás constantes. Por lo tanto todo lo que se pueda definir en función de  $Z$  quedará expresado igualmente sólo por las frecuencias y la temperatura.

### 2.2.1.2. Probabilidad de ocupación

Entre las propiedades que son de interés en este trabajo, está el cálculo de la probabilidad de ocupación como función de la temperatura. Con esta función se espera poder observar el

comportamiento de los isómeros a temperaturas distintas de 0 K. Estando definida únicamente por la función de partición, la probabilidad  $P_k$  de encontrar el cúmulo  $k$  en función de  $T$  es

$$P_k(T) = \frac{n_k Z_k(T)}{Z(T)} \quad (2.38)$$

Donde  $Z(T)$  es la suma de las funciones de partición de todos los mínimos significativos  $Z_j$  en la PES:

$$Z(T) = \sum_{j=1}^M n_j Z_j(T) \quad (2.39)$$

Falta justificar el término  $n_j = \frac{2N!}{o_j}$ . Al tratar más de  $N = 2$  átomos habrá siempre  $N!$  permutaciones, incluidas aquellas con configuraciones geométricas idénticas al intercambiarse átomos iguales. El número  $n_j$  y  $n_k$  toma precisamente esta contribución de los cúmulos  $j$  o  $k$ , siendo  $o_j$  el número u orden de simetría (número de veces que la configuración coincide con la original al ser rotada  $360^\circ$ ). Así, en el cálculo de  $Z$  cada configuración geométrica solo será contada una vez.

### 2.2.1.3. Función de estabilidad en función de la temperatura

De la misma manera, la energía libre de Helmholtz  $F$  se define solamente en función de la función de partición, esta vez de la manera siguiente:

$$F = -k_B T \ln(Z) \quad (2.40)$$

y corresponde a la energía libre mínima de una estructura con la cual su unidad cambia con respecto a la temperatura. A diferencia de la energía libre de Gibbs, la energía libre de Helmholtz supone la estructura fija de forma que las frecuencias no cambian con respecto a la temperatura. Sustituyendo en la ecuación 2.40 la función de partición 2.33 y la energía 2.34 se obtiene el siguiente desarrollo.

$$\begin{aligned}
F &= -k_B T \ln \left[ \sum_k^\infty n_k \exp \left( \frac{-E_j^n}{k_B T} \right) \right] \\
&= -k_B T \left\{ \sum_k^\infty \ln(n_k) + \ln \left[ \exp \left( -\frac{E_j^n}{k_B T} \right) \right] \right\} \\
&= -k_B T \left\{ \sum_k^\infty \ln(n_k) + \ln \left[ \exp \left( -\frac{E_j^0}{k_B T} - \sum_{i=0}^{N_\nu} \frac{\hbar \omega_j^i}{2k_B T} - \sum_{i=0}^{N_\nu} \sum_k^\infty \frac{n_k \hbar \omega_j^i}{k_B T} \right) \right] \right\} \\
&= -k_B T \left\{ \sum_k^\infty \ln(n_k) - \sum_{i=0}^{N_\nu} \frac{\hbar \omega_j^i}{2k_B T} + \ln \left[ \exp \left( -\frac{\hbar \omega_j^i}{k_B T} \right)^n \right] \right\} \\
&= E_j^0 + k_B T \left[ \frac{\hbar \omega_j^i}{2k_B T} + \ln \left( \frac{1}{1 - \exp \left( -\frac{\hbar \omega_j^i}{k_B T} \right)} \right) - \ln(n_j) \right] \\
&= E_j^0 + k_B T \left[ \frac{\hbar \omega_j^i}{2k_B T} + \ln \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\hbar \omega_j^i}{k_B T} \right) \right] - \ln(n_j) \right] \tag{2.41}
\end{aligned}$$

Usando, para simplificar la ecuación,  $\alpha_j^i = \frac{\hbar \omega_j^i}{k_B T}$  se tiene que

$$F_j = E_j^0 + k_B T \left\{ \sum_{i=1}^{N_\nu} \left[ \frac{\alpha_j^i}{2} + \ln \left( 1 - e^{-\alpha_j^i} \right) \right] - \ln(n_j) \right\} \tag{2.42}$$

Con esta nueva ecuación para la energía se puede volver a determinar la estabilidad relativa aplicando la misma forma de la ecuación correspondiente a la diferencia de energía de segundo orden. Comparando estos valores con la ecuación 2.26 podemos ver cómo varía la estabilidad ante un aumento de temperatura. Nótese que si tenemos  $T = 0$  K, la expresión de la energía es la misma que la inicial  $F_j = E_j^0$ . Entonces, la ecuación

$$\Delta^2 F = F(Au_{N+1}) + F(Au_{N-1}) - 2F(Au_N) \tag{2.43}$$

nos indicará la diferencia de energía de segundo orden para un temperatura mayor a 0 K.

# Capítulo 3

## Metodología

La estrategia que se siguió para el desarrollo de este trabajo consistió en obtener las geometrías de los cúmulos, calcular sus energías y frecuencias y posteriormente su procesamiento termodinámico. En este capítulo se explicarán con detenimiento cada uno de estos pasos y cómo se implementó cada elemento del marco teórico en su desarrollo. En la parte geométrica el uso del algoritmo genético MEGA con el cálculo de DFT correspondiente y los funcionales utilizados; la obtención de los modos normales de vibración y finalmente, a través de este último caso, el cálculo de la función de partición, a partir de la cuál se obtiene el resto de las propiedades termodinámicas usadas en este trabajo.

### 3.1. Obtención geométrica

Para obtener las geometrías del sistema se utilizó el algoritmo genético MEGA [23]. Los algoritmos genéticos toman como modelo la teoría de la evolución de Darwin. Para esto se considera una población inicial que mutará o se apareará para generar nuevos elementos. Si los elementos resultantes son caracterizados como mejores que los originales, reemplazan a los «peores» elementos de la población. Este proceso se repite por un número de generaciones establecido por el usuario. En el caso de MEGA, los elementos son la geometrías de los cúmulos, es decir, las coordenadas de los átomos que componen cada estructura; las mutaciones son operaciones preestablecidos que modifican estas coordenadas; el apareamiento consiste en la combinación, a porcentajes variables, de dos estructuras; y lo que define un cúmulo como mejor es el valor de la energía resultante: si ésta es más baja que la de la estructura de mayor energía en la población, entonces esta última será sustituida.

El diagrama de flujo correspondiente a este algoritmo se presenta en la figura 3.1. Como **INPUT**, en rojo en la figura, el algoritmo genético necesita las características del sistema: el elemento a trabajar, su carga, el número de átomos, el número de estructuras que tendrá la población, una superficie, las operaciones a considerar y el número de generaciones que correrá el algoritmo.

El primer paso del algoritmo consiste en obtener la población inicial que será llamada de ahora en adelante **pool**. Hay tres maneras diferentes de llenar el **pool**. La primera es una generación aleatoria de estructuras, la segunda es insertar estructuras manualmente y finalmente insertar estructuras de menor tamaño que serán completadas aleatoriamente átomo por átomo.

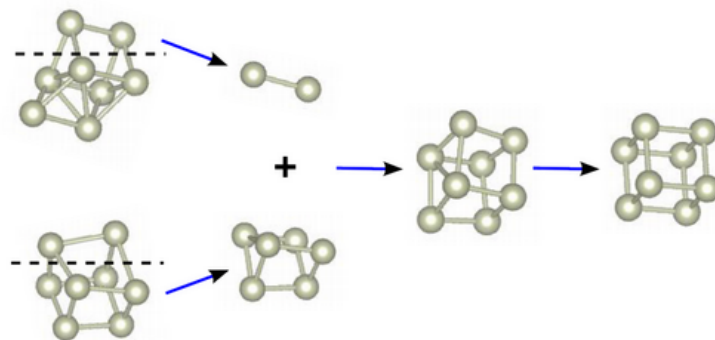


En este trabajo se insertaron las geometrías de mínima energía obtenidas en trabajos previos [20], y se completó la población con generación aleatoria. El tamaño de la población dependerá fuertemente del tamaño del cúmulo. Para estructuras muy pequeñas, es suficiente un *pool* de unos cuantos elementos, para cúmulos más grandes se precisan más estructuras para que las mutaciones puedan variar adecuadamente.

Una vez completado el *pool*, o bien en el proceso de llenado si este no estuviera lleno, la estructura a analizar debe ser *relajada*. Esto significa que debe ser llevada a un estado de equilibrio para el cálculo de la energía a través del algoritmo de DFT. En este punto nos encontramos en el diamante amarillo del diagrama de flujo de la figura 3.1. El algoritmo genético trabaja sobre VASP, programa que será expuesto en secciones posteriores. El 99% del tiempo de cómputo que tarda en correr MEGA consiste precisamente en relajar las estructuras a cada paso.

Relajada la estructura, se realiza el primer filtro que consiste en verificar si el cúmulo está enlazado, si no lo está la estructura es desechada. Si está enlazada, proceden las reglas de selección, que son los diamantes gris oscuro en la figura 3.1. Si el *pool* no está lleno es agregada a la población, si está lleno y la energía es mayor a la del cúmulo más alto en energía en el *pool* es desechada. Si es más baja procede un análisis geométrico para ver si se ha encontrado un cúmulo diferente. Si es muy parecido (la dureza de la selección es editable y depende fuertemente del elemento) la estructura es desechada. Si es distinto entonces la estructura sustituye al cúmulo de mayor energía en el *pool*.

El paso que sigue consiste en la generación de nuevos candidatos. Estos candidatos los generará a través de las operaciones preestablecidas en el *INPUT*. Las operaciones utilizadas en este trabajo son el *apareamiento*, que consiste en combinar dos estructuras diferentes como se ilustra en la figura 3.2; *Move*, que consiste en mantener una sección del cúmulo fija y cambiar el resto de lugar; *Tunnel*, manda átomos de un lado a otro de la estructura original; *Rotate*, donde se mantiene una sección del cúmulo fija y el resto se rota un ángulo determinado; y finalmente *Invert* que invierte las coordenadas de las estructuras.



**Figura 3.2:** Operación de apareamiento

El número de generaciones que se asignará a las corridas dependerá del sistema. Para este proyecto se utilizaron de 100 a 200 generaciones dependiendo del tamaño de los cúmulos que se analizaron. El número de generaciones se obtuvo analizando la cantidad de ciclos que necesitaba el algoritmo en encontrar una población óptima, es decir, antes de comenzar a oscilar en la misma población. En cuanto el algoritmo empieza a oscilar, ya no encuentra nuevas geometrías

y sólo desecha las nuevas paso tras paso o las sustituye por nuevas suficientemente similares para diferir por una cantidad despreciable los criterios de similaridad impuestos. Para un análisis más profundo del funcionamiento de MEGA consúltese [20] y [23].

### 3.1.1. Desarrollo DFT

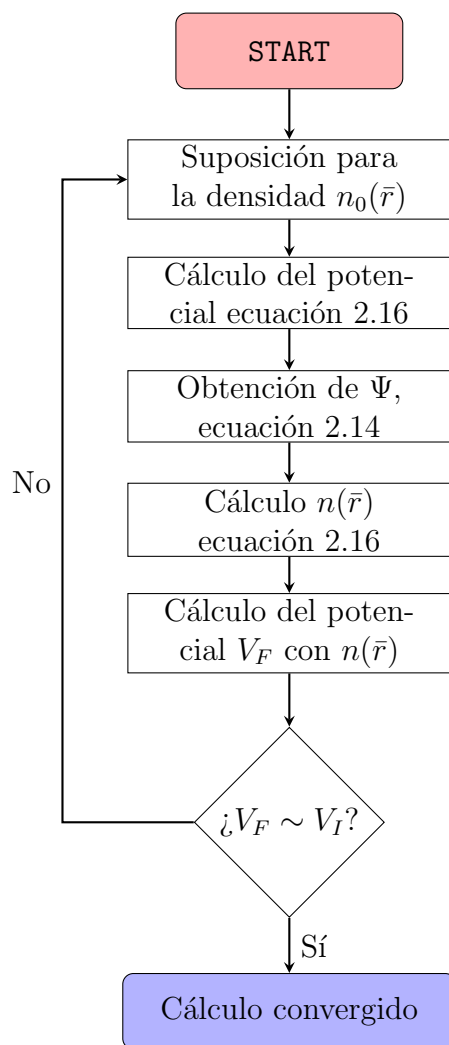
El algoritmo que computa DFT es un método SCF, de sus siglas en inglés *Self Consistent Field*. El diagrama de flujo que ilustra el proceso iterativo se ilustra en la figura 3.3. Como INPUT el programa recibe las coordenadas de la estructura a relajar. Sobre esta estructura el programa realiza una suposición de la densidad electrónica que llamaremos  $n_0$ . Del desarrollo de KS sabemos que, a través de la ecuación 2.16 podemos obtener la forma del potencial para este sistema, que llamaremos  $V_I$ . Ahora se procede a resolver la primer ecuación de KS 2.14 de la cuál se obtienen las e-funciones  $\Psi$  del sistema. De la segunda ecuación de KS 2.15 se puede calcular nuevamente la densidad electrónica que ahora llamaremos  $n$ . Utilizando esta densidad electrónica se vuelve a calcular una vez más el potencial  $V_F$ . El último paso del algoritmo consiste en comparar los potenciales  $V_F$  y  $V_I$ . En el momento en el que estos dos potenciales cumplan con los criterios de similaridad impuestos por el programa, este llega a su fin. Si no lo son, el programa realiza una nueva suposición para  $n_0$  hasta que el programa converja.[44]

Existen múltiples programas que computan DFT, la elección de estos depende fuertemente de las licencias que ya se dispongan y de las características con las que se quiere correr el algoritmo. En este trabajo se escogió VASP [45], por su compatibilidad con MEGA, dado que incluye la funcional a utilizar y por un reducido tiempo de cómputo, que obtiene al sacrificar un poco de precisión en los cálculos numéricos. Posteriormente se utilizó el programa ADF [46, 47, 48] para recalculer las estructuras obtenidas refinando los resultados a la precisión deseada en el cálculo. Además, ADF incluye el cálculo de efectos relativistas por medio de la ecuación de ZORA, y el cálculo de las frecuencias de los modos normales de vibración.

El programa VASP utiliza una representación de ondas planas y pseudopotenciales. En el presente trabajo corrió con un funcional GGA PBE que se describirá más adelante. Las correcciones relativistas las calcula con ECP. Por otro lado, ADF, utiliza una representación de funciones bases tipo Slater para la representación de los orbitales y para orbitales TZP, donde se ocupan tres funciones tipo Slater más una de polarización. Las correcciones relativistas las realiza a través de la ecuación de ZORA . Al igual que en VASP se utiliza la funcional GGA PBE. Debido a la mayor precisión de los cálculos repetidos en ADF, en varios casos se observó un reordenamiento geométrico.

La funcional GGA PBE [41] es el más utilizado en el estudio teórico de los cúmulos de Au por su eficiencia computacional sin afectar la predicción energética [15, 49, 50, 51, 52]. Además es la funcional que mejor a predicho el cambio de dimensionalidad de 2D a 3D para Au como se muestra en los artículos correspondientes a las citas [13, 15]. En estos artículos de investigación, se busca obtener la misma estructura a la encontrada experimentalmente a través de las técnicas de *Trapped ion electron diffraction* y *Far infrared spectroscopy*. La comparación de los cúmulos obtenidos en este trabajo, correspondientes a la transición entre dimensiones, empata con los obtenidos en estos trabajos y con las dimensiones reportadas.

Otros funcionales utilizados en la literatura han sido la funcional híbrida B3LYP [15, 53], y BP86 [15, 17, 52]. Estos funcionales tuvieron problemas con la transición entre dimensiones



**Figura 3.3:** Diagrama de flujo del algoritmo de DFT



aunque la predicción de los cúmulos de mínima energía no discreparon mucho de los encontrados con PBE. En la cita [20] se puede encontrar una comparativa entre distintas funcionales.

Este proyecto fue inscrito a super-cómputo de la UNAM, donde en Miztli dispuso de 1200,000 horas CPU. Cada estructura caracterizada tardó un intervalo de dos horas a 6 días para terminar su caracterización.

## 3.2. Estudio termodinámico

Obtenidas las frecuencias de los modos normales de vibración, estas son insertadas en las ecuaciones antes calculadas en el marco teórico. De esta forma se calcula primero la función de partición con la ecuación 2.37 y posteriormente las demás propiedades termodinámicas a través de las ecuaciones 2.38 y 2.42.

El cálculo de las propiedades termodinámicas se realiza para las estructuras de mínima energía repitiéndose para variaciones de temperaturas. En el caso de la probabilidad de ocupación no se tienen valores para  $0 K$  pues al acercarse a este punto las ecuaciones tienden a quedar indeterminadas. Para la diferencia de energía de segundo orden, el caso de  $0 K$  es considerado de la manera clásica. El intervalo de temperatura comprende de  $0 K$  a  $400 K$  pues no se consideran problemas relativos a un cambio de fase.

# Capítulo 4

## Resultados

En esta sección se aplican todas las funciones desarrolladas en el marco teórico. Para un análisis más profundo se pueden encontrar los cinco isómeros más bajos calculados en este trabajo en las tablas A.1. Esta sección está dividida en dos partes: estabilidad a una temperatura de 0  $K$  y posteriormente para temperaturas mayores. Para facilitar la lectura de los resultados, a cada isómero reportado en la literatura, se le agregaran entre paréntesis las citas correspondientes y con la siguiente abreviación: *Exp.*, para los reportados experimentalmente, y *Teo.*, para los reportados teóricamente.

### 4.1. Estabilidad a 0 $K$

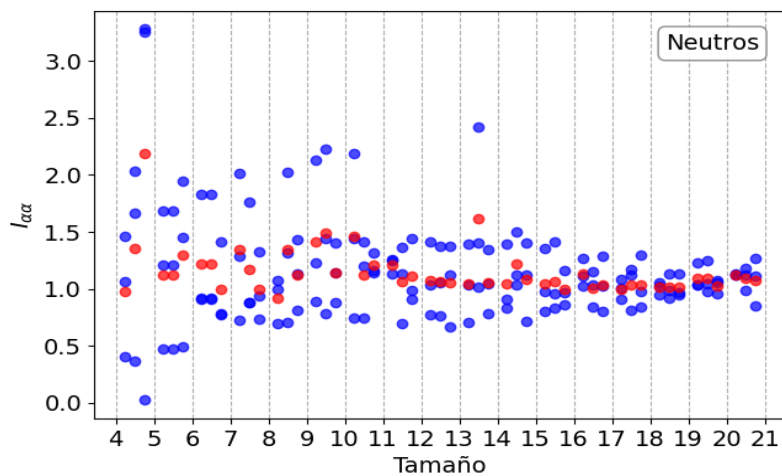
En la gráfica correspondiente a la figura 4.1 se encuentran graficados los e-valores de los momentos de inercia. Las líneas verticales separan los tamaños de los cúmulos, los puntos azules representan los e-valores y los rojos el promedio. Una distancia significativa, la menor encontrada fue de uno para  $Au_6^-$  (*Exp.* [15, 50, 54] *Teo.* [15, 49, 50]), entre un e-valor y otro conlleva una estructura bidimensional. Sin embargo, si los eigenvalores no se encuentran tan dispersados en el eje  $I_{\alpha\alpha}$  estamos hablando de una estructura tridimensional.

Observamos que para los cúmulos más pequeños existen únicamente estructuras 2D, mismas que se van reduciendo conforme incrementa el número de átomos componentes. Para los cúmulos más grandes ya no se reportan cúmulos bidimensionales.

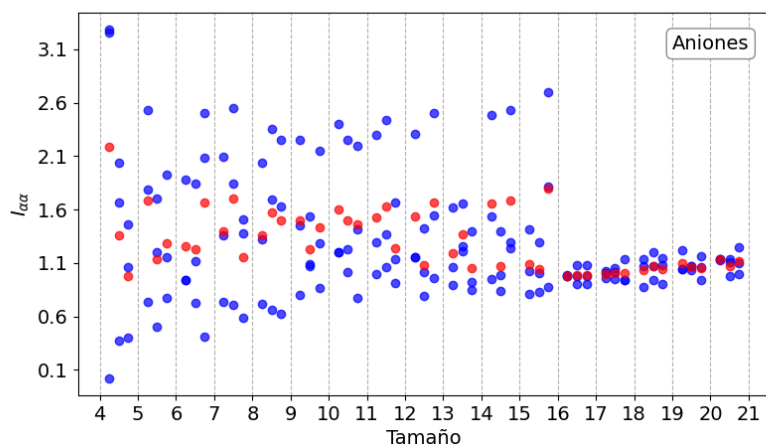
La dimensionalidad tiene una fuerte influencia sobre la estabilidad energética de los cúmulos. Una de las razones para justificar la estabilidad de un cúmulo bidimensional es la hibridación de los orbitales. Esta hibridación deja de ser significativa una vez que se dio el salto entre dimensiones tanto para cúmulos cargados como neutros [20].

#### 4.1.1. Modelo de Jellium

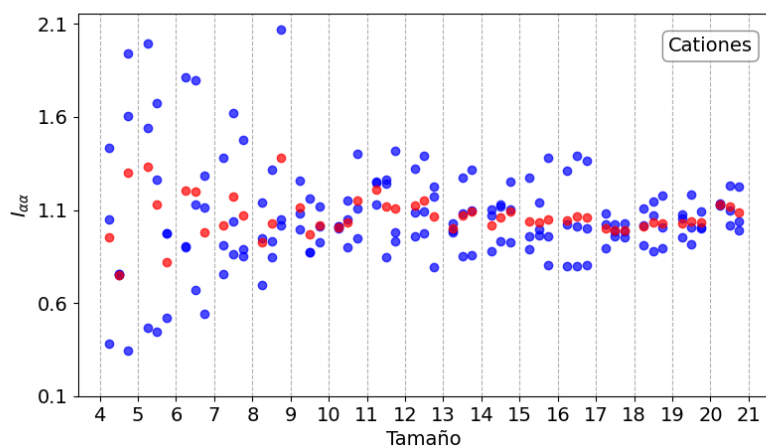
Siguiendo el comportamiento de la energía de enlace, sabemos que los cúmulos de  $Au$  neutros son por defecto más estables y que los impares lo son para cúmulos cargados. Este comportamiento se puede ver reforzado también por el modelo de Jellium.



(a) Neutral



(b) Anión



(c) Catión

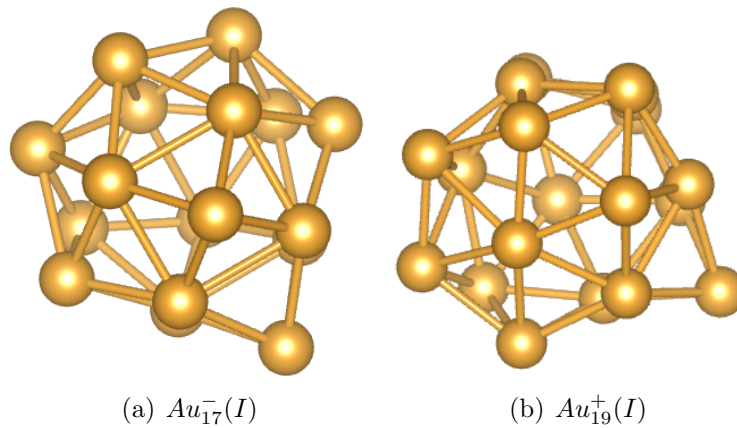
**Figura 4.1:** Momentos de inercia en función del tamaño de los cúmulos para todos los isómeros. Los puntos azules representan los e-valores calculados (3 por cada cúmulo). Los rojos indican el promedio de los e-valores.

El modelo de Jellium propone una estabilidad creciente para cúmulos que contienen un número específico de átomos. En este modelo se describen los cúmulos como superátomos que, de manera análoga a un modelo electrónico, llenan niveles de energía para la descripción de los electrones de valencia. Los niveles energéticos son:  $1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^{14} 2p^6 \dots$ . De esta manera las capas propuestas por el modelo de Jellium se van llenando de tal manera que cada átomo componente del cúmulo contribuye un electrón. El modelo predice una estabilidad mayor para los cúmulos que llenen capas electrónicas. Esto sucede para  $N = 2, 8, 18, 20 \dots$  para cúmulos neutros y para cúmulos cargados en  $N = 7, 17, 19, \dots$  para aniones; y  $N = 3, 9, 19, 21 \dots$  para cationes ya que tienen un electrón más y un electrón menos respectivamente. A estos números  $N$  se les conoce como números mágicos y siguiendo este modelos se espera que presenten una mayor estabilidad. [1]

Dada la fuerte dependencia de la hibridación para los tamaños pequeños, buscamos la aplicación de este modelo a partir de los cúmulos tridimensionales. La matriz de momentos de inercia nos indica hacia donde tendería a moverse un conjunto de partículas dadas sus coordenadas y, sus e-valores, que tan dispersos están los átomos componentes de los cúmulos. Para aplicar el modelo de Jellium, podemos utilizar estos e-valores, que podrán indicarnos la forma que tiene el cúmulo [1, 8].

Con ésta matriz de e-valores podemos estudiar la forma de los cúmulos: cuando todos los e-valores son aproximadamente iguales tendremos una forma «esférica», dos e-valores grandes y uno pequeño una forma *prolata*, y dos pequeños y un grande una «cilíndrica» u *oblata*.

Llenando las capas de este modelo de Jellium perturbado, nos diría que por tamaño, nuestros cúmulos al cerrar sus orbitales alternos debería tomar una forma más esférica para capas llenas, o deformada para medias capas: oblatada o prolata.



**Figura 4.2:** Dos cúmulos predichos como de particular estabilidad dada su estructura geométrica y número de átomos por el modelo de Jellium

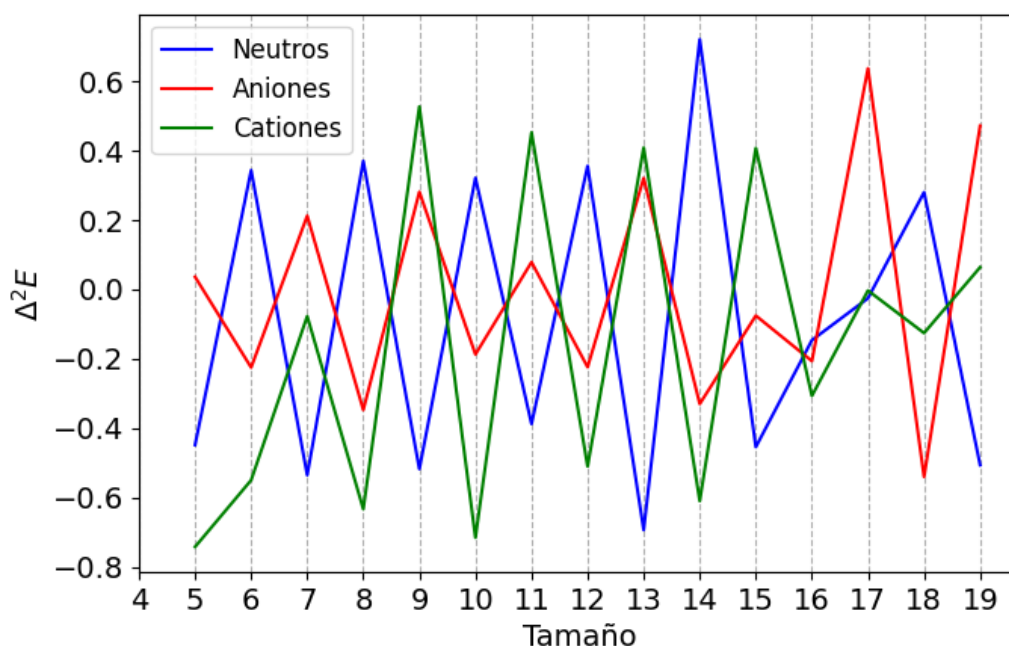
Los cúmulos que se apegan a este modelo son los correspondientes a  $Au_{18}$  (*Teo.* [55]), en particular para el isómero de energía más baja y el primer mínimo de  $Au_{20}$  (*Exp.* [12, 14] *Teo.* [51, 55, 56]). Para aniónicos  $Au_{17}^-(I)$  (figura 4.2 (a)) y  $Au_{17}^-(II)$  y de una manera menos evidente  $Au_{17}^-(III)$ , también para  $Au_{19}^-(II)$  y para los cúmulos catiónicos en  $Au_{14}^+(II)$  (*Exp.* [15] *Teo.* [15]),  $Au_{19}^+(I)$  (figura 4.2 (b)) y  $Au_{19}^+(III)$ . A pesar de que no podemos afirmar que la estabilidad y su posición energética se debe exclusivamente a la aplicación de este modelo, sí se puede decir que se ve influenciado por él.

### 4.1.2. Estabilidad relativa

A continuación se analizará la estabilidad relativa de los cúmulos calculados. Para esto consideraremos su estado comparándolos entre tamaños y entre cargas.

#### 4.1.2.1. Diferencia de energía de segundo orden

A través de la diferencia de energía de segundo orden podemos comparar las energías de cada cúmulo en comparación con sus vecinos inmediatos con un átomo más y un átomo menos. Entre mayor sea esta diferencia estaremos hablando de una estabilidad más grande. Si observamos gráficamente la diferencia de energía de segundo orden en la figura 4.3 se verá la tendencia de estabilidad para cúmulos pares para una carga neutra y para cúmulos impares para una carga positiva o negativa tal y como es reportado en la literatura [57].



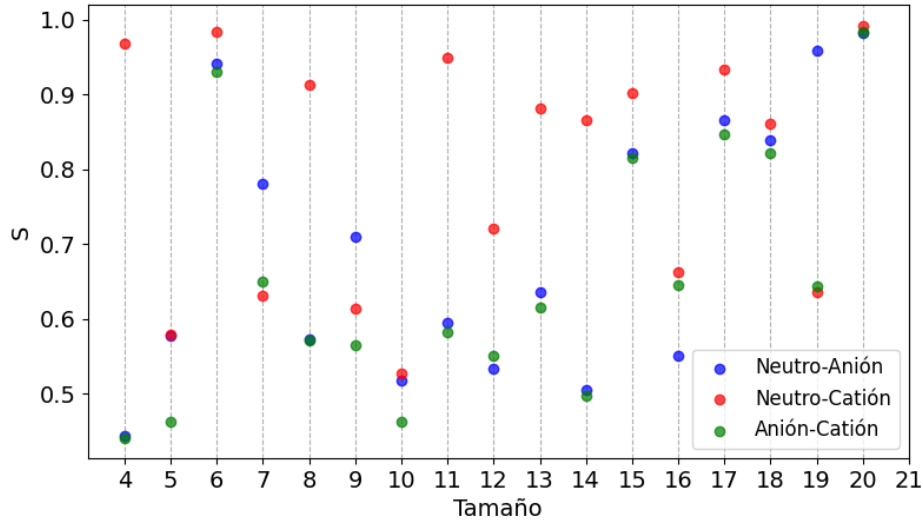
**Figura 4.3:** Diferencia de Energía de Segundo Orden para el primer isómero calculado para todas las cargas

Para realizar un análisis más profundo de cúmulos particularmente estables, continuaremos con la función de similitud. Estos resultados se retomarán en la siguiente sección.

#### 4.1.2.2. Función de similitud

Consideremos a continuación la función de similitud. Esta se aplicó tantas veces rotando y trasladando la estructura hasta que su parecido fue máximo. Cabe tener a consideración que en los casos de  $Au_5$ ,  $Au_6$  las distintas comparaciones por cada caso se reducen dado que sólo se obtuvieron dos isómeros diferentes.

El análisis con esta función consistió en comparar los primeros isómeros para cada tamaño con los primeros isómeros de las otras cargas. Estos resultados se muestran en la figura 4.4.

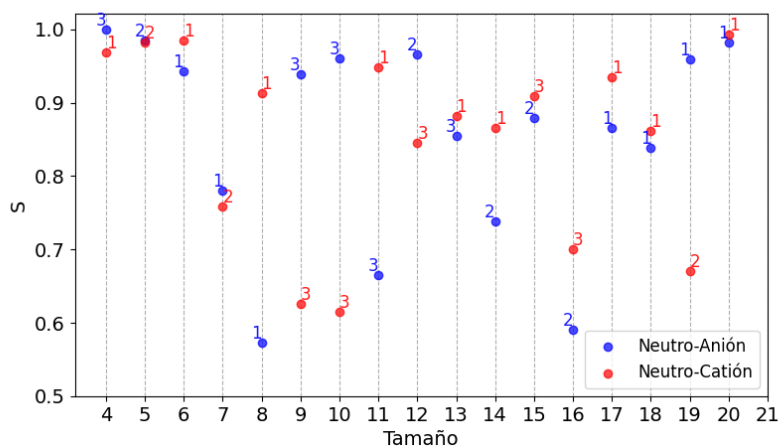


**Figura 4.4:** Función de similitud por tamaño de cúmulo. El eje vertical indica qué tanto se parecen los cúmulos ( $S=1$  indica que los cúmulos son idénticos), entre mayor sea  $S$  más parecidos son. En esta gráfica se comparan los isómeros de más baja energía para cada tamaño con los isómeros de más baja energía de las otras cargas. De esta manera, en color azul se compara el isómero más bajo en energía neutro con el más bajo en energía anión para cada tamaño y así sucesivamente para los otros colores.

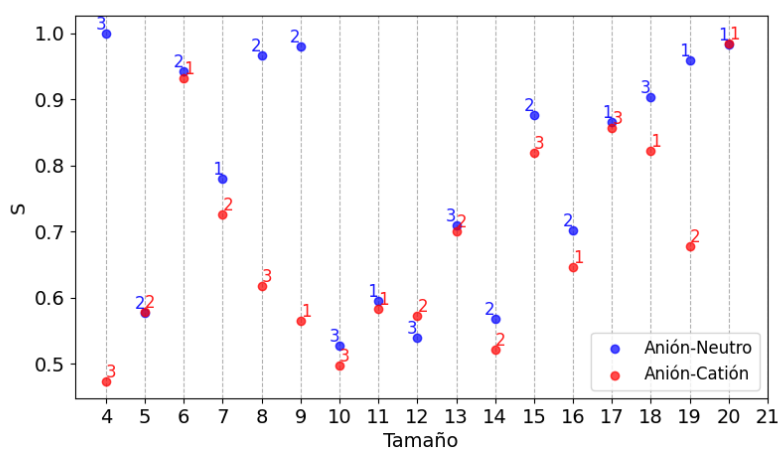
Con esta gráfica podemos identificar cuando tenemos el mismo isómero (que cumpla con los criterios de similitud) entre cargas para el isómero más bajo en energía: esto corresponde a las geometrías de  $Au_4$  (*Exp.* [14] *Teo.* [49, 51, 55]) y  $Au_4^+$  (*Exp.* [15, 17] *Teo.* [15, 17]);  $Au_6$  (*Exp.* [13] *Teo.* [49, 51, 55]),  $Au_6^-$  (*Exp.* [15, 50, 54] *Teo.* [15, 49, 50]) y  $Au_6^+$  (*Exp.* [15, 17] *Teo.* [15, 17]);  $Au_{11}$  (*Exp.* [13] *Teo.* [55]) y  $Au_{11}^+$  (*Exp.* [15, 17] *Teo.* [15, 17]);  $Au_{17}$  y  $Au_{17}^+$ ;  $Au_{19}$  (*Exp.* [12, 14] *Teo.* [55]),  $Au_{19}^-$  (*Exp.* [15] *Teo.* [15]); y finalmente  $Au_{20}$  (*Exp.* [12, 14] *Teo.* [51, 55, 56]),  $Au_{20}^-$  (*Exp.* [15] *Teo.* [15]),  $Au_{20}^+$  (*Exp.* [15] *Teo.* [15]). El que se repitan éstas para distintas cargas a pesar del cambio energético, podría hablar de la preferencia del  $Au$  a encontrarse en estos arreglos estructurales particulares. En particular, para la forma piramidal de los casos de 19 y 20 átomos al que se regresará más adelante.

Para ampliar esta comparación, se realizó el mismo estudio para el isómero más bajo para cada carga aplicando la función de similitud con los tres isómeros más bajos de las otras cargas consideradas. El resultado se presenta en la figura 4.5.

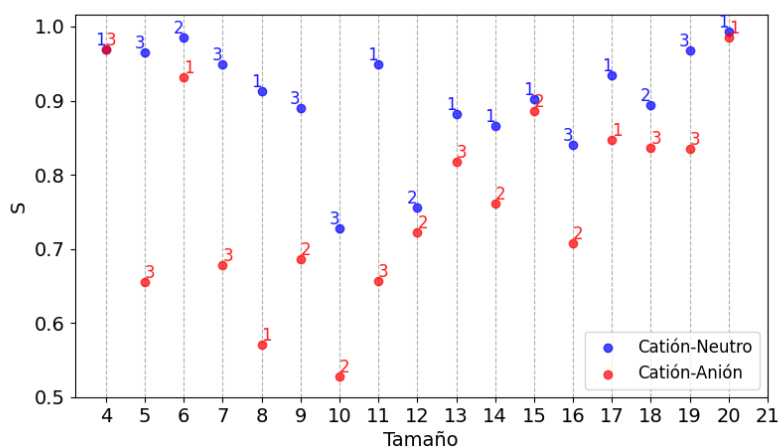
En esta gráfica podemos observar que volvemos a encontrar las mismas estructuras si buscamos entre los primeros tres isómeros más bajos de energía. Este es el caso de la geometría correspondiente a  $Au_4$  que ahora también se observa entre los isómeros aniónicos. Para prácticamente todos los tamaños se vuelven a encontrar las mismas estructuras (con una similitud de más del 88%) entre los primeros tres isómeros que se están estudiando. Estas excepciones corresponden  $Au_{14}$ , y para cationes  $Au_{10}^+$ ,  $Au_{12}^+$  y  $Au_{19}^+$ . En el caso de los cúmulos pequeños la forma predominante estructural no puede ser remarcada ya que las combinaciones geométricas son por sí solas escasas, sin embargo, conforme van creciendo los átomos este ya no es el caso.



(a) Neutral



(b) Anión



(c) Catión

**Figura 4.5:** Se aplica la función de similitud para comparar el isómero más bajo para cada tamaño con los tres isómeros más bajos de las otras cargas. En la gráfica se muestra el isómero más parecido de estos, se indica a color con qué carga se compara y con un número el isómero del que se trata siendo 1 el más bajo.

Consideremos ahora la función de similaridad de la figura 4.6. En este caso se están comparando las estructuras de mínima energía con los primeros tres isómeros para su misma carga pero con un átomo más o un átomo menos.

Se busca observar ahora una evolución átomo por átomo de los cúmulos, sin embargo, hay que tener en cuenta que esta función es puramente geométrica, por lo que un análisis de ésta por sí solo no es suficiente. Siguiendo los crecimientos átomo por átomo, una distorsión de las geometrías es inevitable. Esta distorsión geométrica remarca la importancia de las operaciones de mutación y apareamiento de MEGA pues sólo la adición de átomos no es suficiente. Por esta razón la función de similaridad tenderá a ser menos específica, en particular para los saltos entre dimensiones donde ésta será menos precisa. Sin embargo, consideremos algunos casos de particular interés.

Obsérvese el caso particular de la estructura piramidal  $Au_{20}$  (*Exp.* [12, 14] *Teo.* [51, 55, 56]). Esta estructura se ha reportado como de alta estabilidad debido al gap energético que presenta y es adoptada por el modelo de Jellium esférico para cúmulos neutros. Sin embargo, podemos observar la fuerte estabilidad que genera esta geometría al encontrarla aún cargada. De las gráficas correspondientes a la figura 4.6, si seguimos la evolución de la estructura piramidal la podemos volver a encontrar para  $Au_{19}(I)$  (*Exp.* [12, 14] *Teo.* [55]),  $Au_{20}(II)$ ,  $Au_{18}^{-}(II)$ ,  $Au_{19}^{-}(I)$  (*Exp.* [15] *Teo.* [15]) y  $Au_{19}^{-}(II)(III)$ , en la figura 4.7 se ilustra la evolución para cúmulos aniónicos. Incluso se puede observar su tendencia para los isómeros  $Au_{20}^{-}(II)(III)$  y  $Au_{20}^{+}(II)$ .

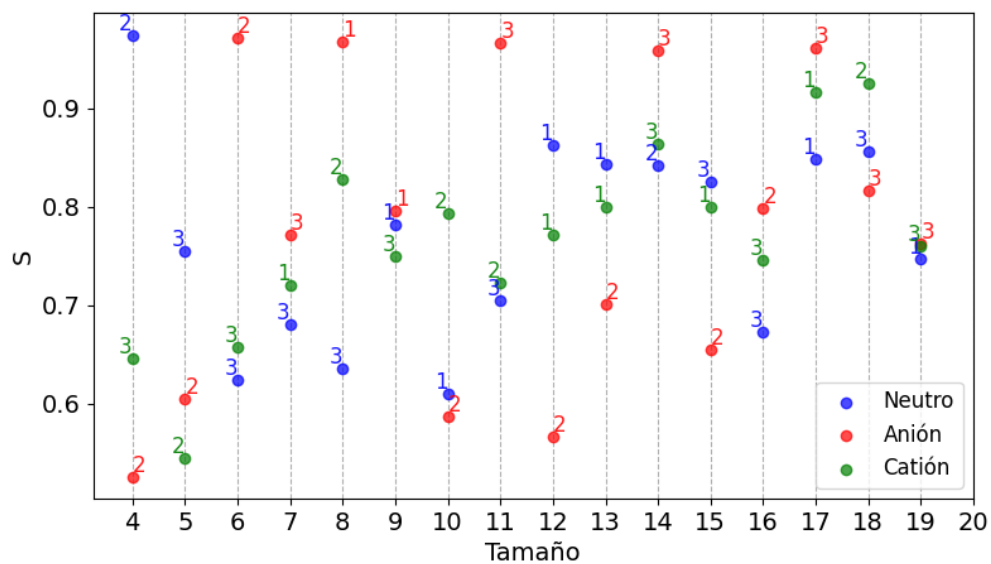
Otro caso de alta estabilidad lo encontramos para el caso de  $Au_{17}^{-}$  como se puede corroborar esta vez con la  $\Delta^2 E$  además de que entra al modelo de Jellium deformado para medias capas. De las gráficas de la figura 4.5 podemos ver que nuevamente encontramos una estructura muy similar para las cúmulos neutros:  $Au_{17}(I)$ . Partiendo de la figura 4.6 vemos nuevamente que esta estructura geométrica prevalece para  $Au_{18}^{-}(III)$  y que se viene formando de  $Au_{17}^{-}(II)$ .

A continuación consideremos el caso de  $Au_{14}(I)$  (*Teo.* [55, 56]) que nuevamente presume ser una estructura muy estable neutra a partir de la diferencia de energía de segundo orden. Esta estructura no la encontramos entre las de mínima energía de las otras cargas, sin embargo, para los mismos cúmulos neutros sí encontramos un crecimiento de esta estructura a partir de  $Au_{13}(I)$  e incluso  $Au_{12}(III)$  (*Exp.* [13] *Teo.* [56]); además de su continuación en  $Au_{15}(II)$ .

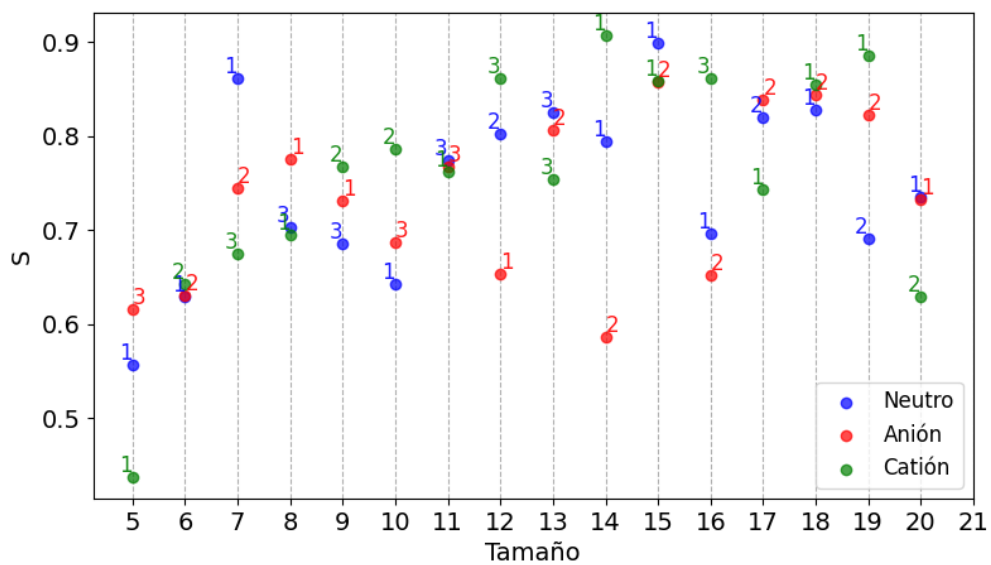
También para el caso de  $Au_{11}^{+}$  (*Exp.* [15, 17] *Teo.* [15, 17]) existe un comportamiento similar al encontrar esta estructura para  $Au_{11}(I)$  (*Exp.* [13] *Teo.* [55]) su continuación de  $Au_{12}^{+}(II)$  partiendo de  $Au_{10}(I)$  (*Exp.* [13] *Teo.* [55]).

En la sección anterior hemos estudiado distintos criterios de estabilidad donde han saltado diferentes cúmulos como particularmente estables. Por ejemplo para el modelo de Jellium tenemos  $Au_{17}^{-}(I)$  y  $Au_{19}(II)$ , de la diferencia de energía de segundo orden se observó la paridad dependiente de las cargas y del análisis evolutivo los casos de  $Au_{18}^{-}(II)$ ,  $Au_{19}^{-}(I)$  (*Exp.* [15] *Teo.* [15]) y  $Au_{20}(I)$  (*Exp.* [12, 14] *Teo.* [51, 55, 56]). Tenemos en particular el caso de  $Au_{17}^{-}(I)$  identificado por los tres estudios diferentes además de la estructura piramidal para 20 átomos que se observó en las geometrías vecinas. En la siguiente sección buscaremos caracterizar las mismas estructuras pero avanzando en la temperatura para observar el comportamiento de la estabilidad relativa de los cúmulos.



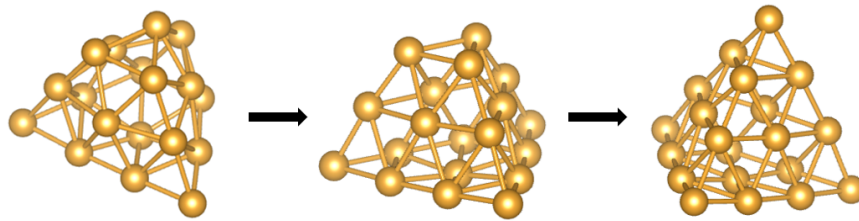


(a) N+1



(b) N-1

**Figura 4.6:** Se compara a través de la función de similaridad el isómero más bajo para cada carga con los tres isómeros más bajos para cúmulos de un átomo más en a, y un átomo menos en b.



**Figura 4.7:** Evolución de la estructura piramidal para cúmulos aniónicos. La primer estructura corresponde a  $Au_{18}^{-}(II)$  donde comienza a verse con mayor detalle la formación de la pirámide. La segunda estructura corresponde a  $Au_{19}^{-}(I)$  donde se obtuvo la pirámide truncada. Finalmente la tercer figura, corresponde a la pirámide de  $Au_{20}^{-}(I)$

## 4.2. Estabilidad a temperaturas mayores a 0 K

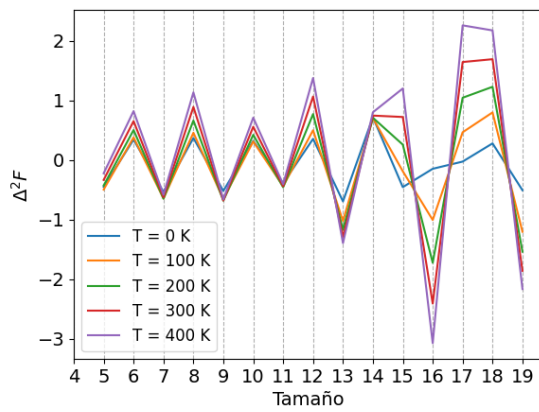
La estabilidad en función de la temperatura, calculada con la energía libre de Helmholtz, se encuentra graficada en la figura 4.8 para los isómeros más bajos y en 4.9 para los segundos isómeros. Para facilitar la comparación, se agrega en estas gráficas la  $\Delta^2 E$  para una  $T = 0 K$ .

En estas gráficas podemos observar como efectivamente cambia la estabilidad relativa de los cúmulos al subir la temperatura. En la mayoría de los casos el comportamiento par-impar se ve magnificado. Cabe destacar que la diferencia de estabilidades es muy variable en todos los cúmulos pasando de ser ligero a muy abrupto. A continuación se verán algunos casos de particular interés.

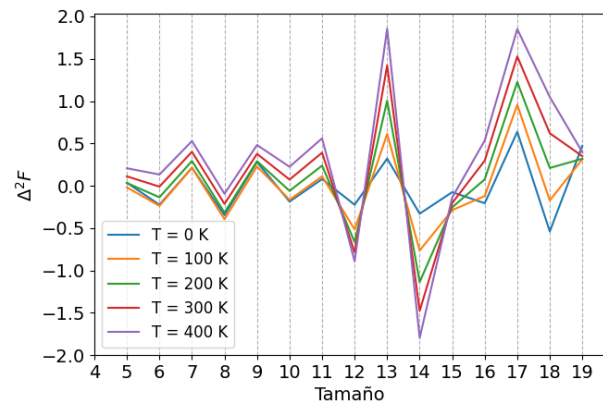
Se empezará con los cúmulos neutros con el primer isómero en la figura 4.8. Para el cúmulo  $Au_{10}$  (*Exp.* [13] *Teo.* [55]) encontramos el primer cruce de estabilidades, resultando el cúmulo 100 K ligeramente menos estable que el de 0 K. Posteriormente para  $Au_{14}$  (*Teo.* [55]) la estabilidad varía muy escasamente, en  $Au_{15}$  (*Teo.* [55]) varía abruptamente marcando estabilidad para temperaturas más altas para un cúmulo antes inestable. Lo mismo sucede para  $Au_{16}$  que denotaba una estabilidad escasa, resulta ahora fuertemente inestable conforme aumenta la temperatura. Finalmente para los tamaños de 17, 18, y 19 átomos encontramos una amplificación de la estabilidad del punto. Para el segundo isómero neutro, figura 4.9, no encontramos comportamientos contrarios a temperaturas más altas, aunque el aumento (decremento) de estabilidad es evidente.

Pasemos a los cúmulos aniónicos. Para el primer isómero vemos que para los tamaños de 4 a 9 átomos, la curva correspondiente a una temperatura de  $T = 100 K$  está por debajo de la de 0 K, esto indica que los cúmulos tienden a ser ligeramente menos estables a 100 K. Para el caso de  $Au_6^{-}$  (*Exp.* [15, 50] *Teo.* [15, 49, 50]) la encontramos constante a estas temperaturas al igual que para  $Au_9^{-}$  (*Exp.* [15, 50, 53, 54] *Teo.* [15, 50]) a  $T = 0 K$  y  $T = 200 K$ . En los siguientes tamaños las estabilidades se ven aumentadas en ambos sentidos hasta que llegamos a  $Au_{16}^{-}$  donde, para las temperaturas más altas consideradas, el cúmulo se estabiliza a excepción de  $Au_{19}^{-}$  (*Exp.* [15] *Teo.* [15]) donde no se observa incluso una pequeña disminución.

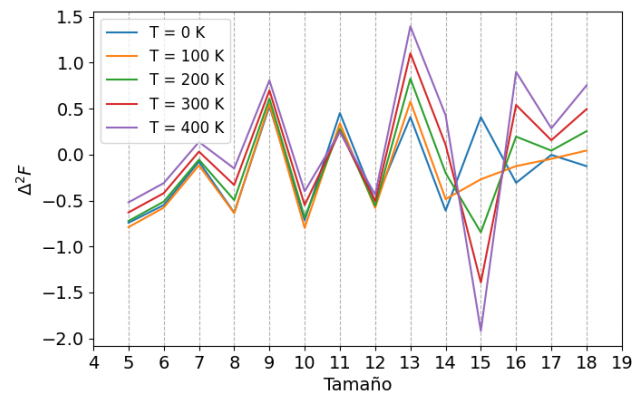
Para el segundo isómero encontramos un comportamiento muchísimo más caótico. Para los primeros tamaños de 4 a 8 átomos encontramos el mismo patrón que para el primer isómero para las temperaturas de  $T = 0 K$  y  $T = 100 K$ . Posteriormente, para 11 a 16 átomos, las estabilidades se invierten terminando por aumentar en los últimos tamaños. Esto rompe la tendencia de estabilidad para cúmulos impares estables que se ha observado a 0 K.



(a) Neutral

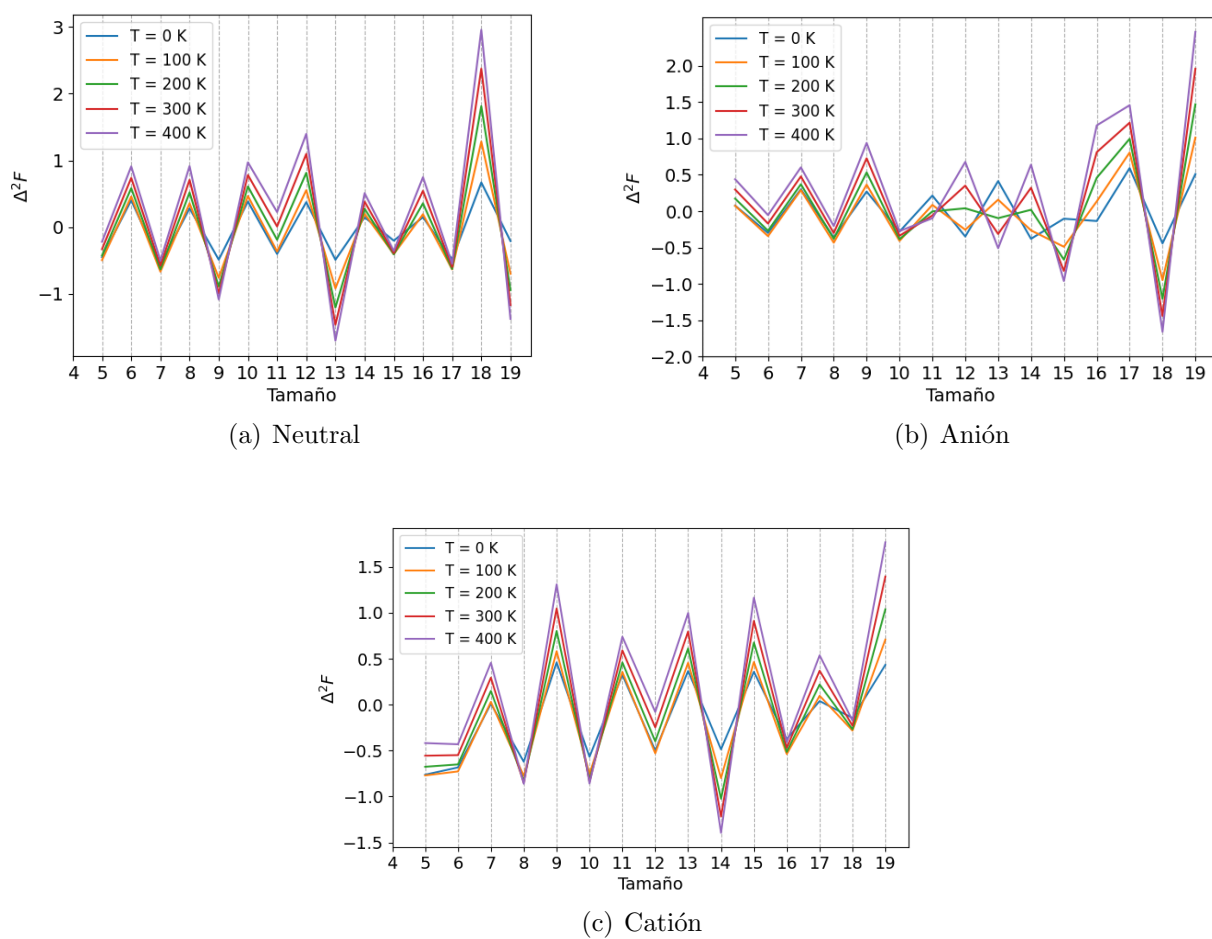


(b) Anión



(c) Cati3n

**Figura 4.8:** Se presenta la diferencia de energ3a de segundo orden a temperaturas mayores a  $0\text{ K}$  para los is3meros de m3s baja energ3a.



**Figura 4.9:** Se presenta la diferencia de energía de segundo orden a temperaturas mayores a  $0\text{ K}$  para los segundos isómeros de más baja energía.

Considérese a continuación los cúmulos catiónicos, primeramente para el isómero más bajo en la figura 4.8. Nuevamente encontramos las estabilidades para 0 y 100 K muy parecidos hasta un tamaño de 10 átomos. Para  $Au_{12}$  (*Exp.* [17] *Teo.* [17]) a mayor temperatura disminuye la estabilidad en vez de aumentar como mayormente es la tendencia de los demás cúmulos analizados. Para los tamaños desde 14 para altas temperaturas hasta 16 nuevamente una inversión de estabilidades, mismo comportamiento que se repite para  $Au_{18}$ . Al igual que para cúmulos neutros, en el segundo isómero no encontramos más que un comportamiento aumentado de la estabilidad e inestabilidad, solamente en  $Au_5$  (*Exp.* [17] *Teo.* [17]) encontramos un encuentro entre las temperaturas de 0 K y 100 K

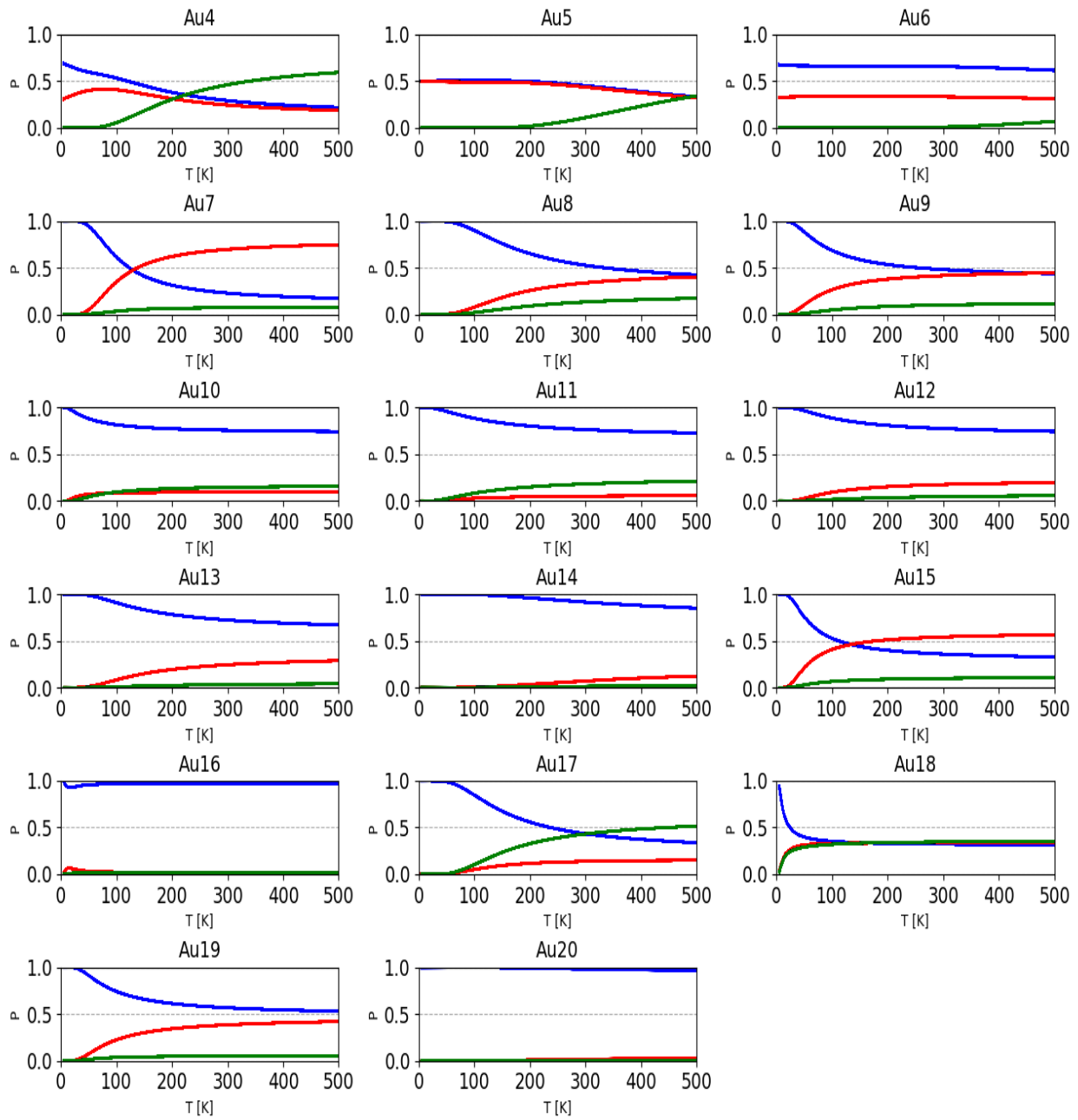
Los anteriores saltos entre estabilidades podrían indicar un reordenamiento estructural alrededor de las temperaturas indicadas. Esto remarca la importancia de la consideración de un análisis termodinámico para el estudio de los cúmulos. Además resulta interesante el rompimiento de estabilidad en función de la paridad de los cúmulos.

### 4.2.1. Probabilidad de ocupación

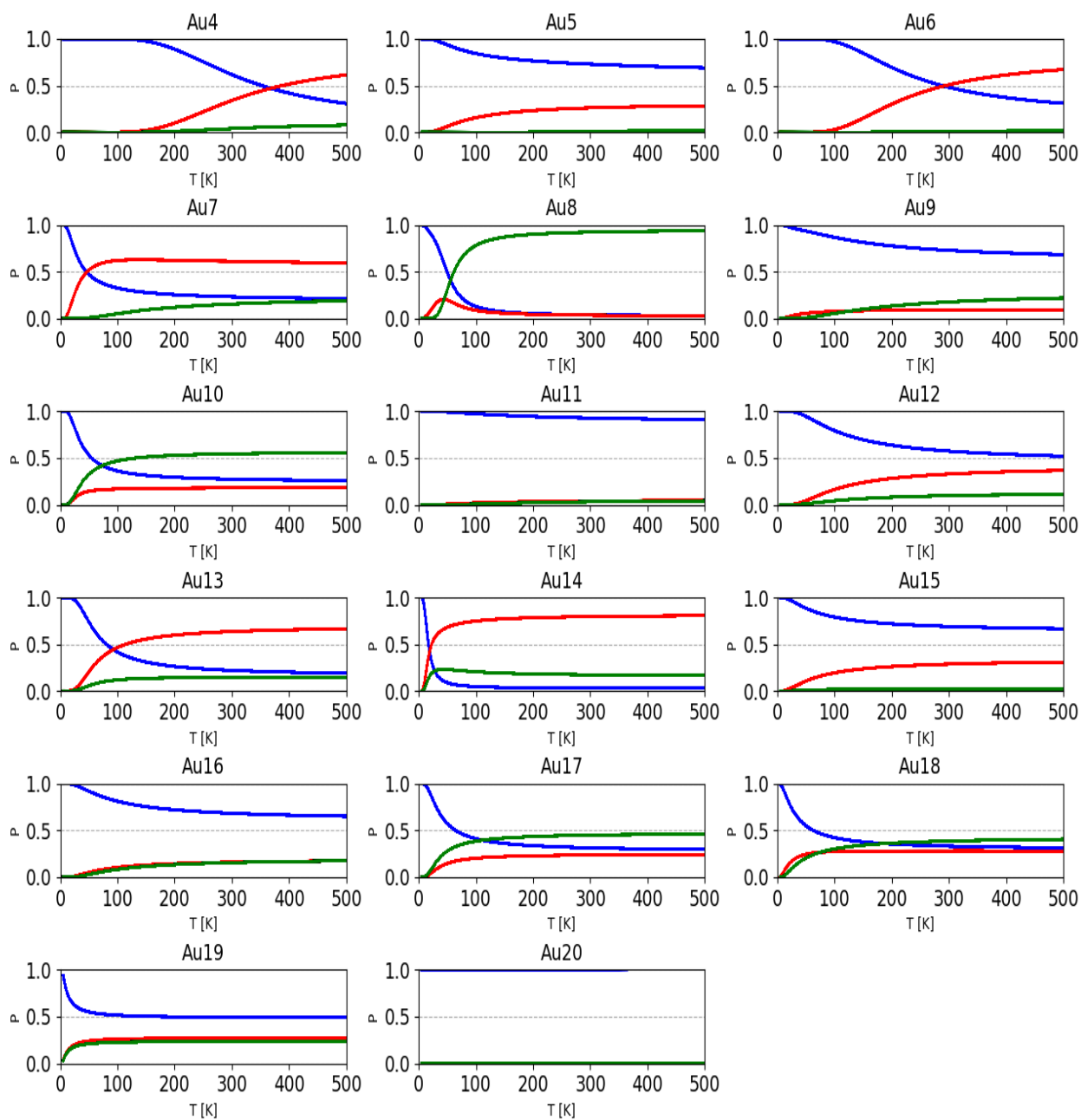
Partiendo de la función de probabilidad de ocupación, para una temperatura  $T > 0$ , la probabilidad de ocupación no se reduce al isómero más bajo, si no que también a isómeros algo más altos en energía. En las gráficas correspondientes a las figuras 4.10, 4.11, 4.12, se muestra  $P$  que describe esta función. La suma de las  $P$  debe ser uno. En caso de no tener más de una línea lo ocupa el primer isómero. Siempre que las líneas se entrecruzan el isómero más probable de obtener cambia pudiendo indicar un reordenamiento energético en estos puntos.

Lo primero que cabe destacar de las gráficas es que conforme  $T \rightarrow 0K$  el isómero más probable de obtener siempre será el más bajo en energía para cada tamaño. En un 60% de los casos, para todas las cargas, el cúmulo más bajo en energía (en azul), se mantiene como el cúmulo más probable. Solamente en 9 casos (un 18%) esta probabilidad se mantiene cercana a 1 en todo el espectro de temperaturas estudiado. Estos 9 corresponden a  $Au_{14}$ ,  $Au_{20}$ ,  $Au_{11}^-$ ,  $Au_{20}^-$ ,  $Au_4^+$ ,  $Au_{12}^+$ ,  $Au_{16}^+$ ,  $Au_{19}^+$  y  $Au_{20}^+$ . Esto aportaría un punto más a la particular estabilidad para estos isómeros y partiendo de este análisis, sería altamente probable que estos isómeros sean los encontrados experimentalmente. Contrario a estos casos, tenemos  $Au_8$  donde a partir de los 100 K la probabilidad de encontrar unos de los tres primeros isómeros es prácticamente la misma, al igual que  $Au_{18}^-$  y  $Au_{10}^+$  a partir de los 250K. Estos no son los únicos casos si en vez de considerar los tres isómeros consideramos sólo dos. Siempre que dos líneas se encuentran prácticamente sobrepuestas nos encontramos en este caso, por ejemplo el caso de  $Au_5(I)$  (*Exp.* [50, 54] *Teo.* [50]) y  $Au_5(II)$  (*Exp.* [15, 54] *Teo.* [15, 49]). En las figuras se pueden observar varios entrelazamientos que se realizan por debajo de los 100K indicando una vez más la importancia de la consideración de la temperatura en la caracterización de los cúmulos. El caso más drástico que se observa es el de  $Au_{14}^-$  a 17K.

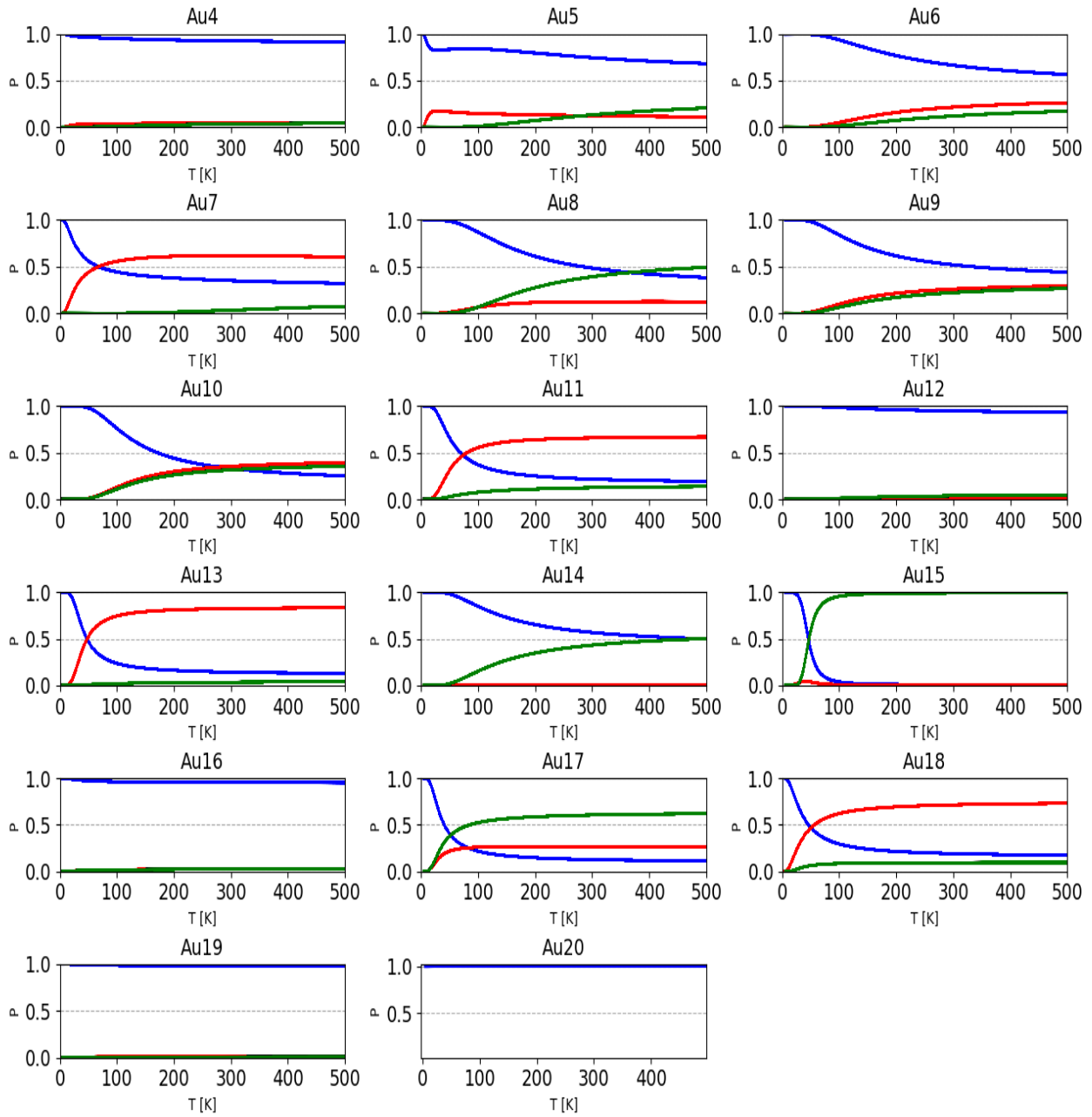
Para terminar esta sección se considerarán a continuación algunos casos particulares que son de particular interés. El caso para 20 átomos es predicho para cúmulos neutros como particularmente estable por el modelo de *Jellium* y se ha observado la influencia de esta geometría en los cúmulos de tamaños vecinos y en cúmulos cargados. De las gráficas correspondientes se puede ver que la probabilidad de esta geometría (línea azul para todas las cargas) domina por completo a lo largo de todo el espectro de temperaturas. También para  $Au_{19}^+$  predicho igualmente como estable, se encuentra una probabilidad dominante para el primer isómero.



**Figura 4.10:** Probabilidad de ocupación de los isómeros más bajos neutros en función de la temperatura.



**Figura 4.11:** Probabilidad de ocupación de los isómeros más bajos aniones en función de la temperatura.



**Figura 4.12:** Probabilidad de ocupación de los isómeros más bajos cationes en función de la temperatura.



Después tenemos el caso de  $Au_{17}^{-}(I)$  que, tanto por modelo de *Jellium* como de la gráfica de  $\Delta^2 E$  resulta ser particularmente estable. Si observamos su gráfica de probabilidad vemos, sin embargo, que el primer isómero experimenta una baja inmediata de su probabilidad perdiendo su primer puesto pasando los  $100K$ . También de la  $\Delta^2 E$  tenemos el caso de  $Au_{14}(I)$  como particularmente estable, que en este caso se mantiene con la temperatura. El otro caso expuesto como estable a  $0K$  fue  $Au_{11}^{+}$  que igualmente pierde su primer puesto como más probable a temperaturas bajas.

En la sección anterior, respecto a la energía libre de Helmholtz, para cúmulos neutros, se observó un ascenso de estabilidad para el primer isómero de  $Au_{16}$  con la temperatura, como podemos observar, este isómero se mantiene como más probable a lo largo del intervalo de temperaturas. Se puede observar el mismo efecto para  $Au_{16}^{-}$  un poco menos marcado.

El análisis profundo de cada una de estas ecuaciones puede llevar a nuevas conclusiones acerca de la consideración de la temperatura en las simulaciones de cúmulos. Para cuidar al extensión de este trabajo solo se han cubierto las más drásticas, sin embargo, se puede hacer un análisis similar para cada tamaño.

# Capítulo 5

## Conclusiones

Utilizando el modelo de Jellium, se puede explicar la particular estabilidad de algunos cúmulos tridimensionales. Este es el caso para el modelo de Jellium esférico para  $Au_{20}$  neutro, que es un número mágico al cerrarse una capa y de manera similar en  $Au_{18}$ . También para el modelo de Jellium deformado, cerrando medias capas, encontramos los casos para los cúmulos aniónicos de  $Au_{12}^-$  y  $Au_{17}^-$  y catiónicos de  $Au_{14}^+$  y  $Au_{19}^+$ . Cabe mencionar que la estabilidad de estos cúmulos no sólo se debe a la aplicación de este modelo, ya que no se pueden despreciar las otras consideraciones cuánticas en el trasfondo. Sin embargo, el cierre de capas y medias capas sí tiene su aportación energética para las estructuras. A excepción de los casos para 12 y 14 átomos, estos resultados para el modelo de Jellium se ven reforzados por la diferencia de energía de segundo orden, ya que corresponden a cúmulos de alta estabilidad. Además de que para  $Au_{20}$  que por sí solo es una estructura muy estudiada por el gap energético que posee.

A través de la función de similaridad, podemos ver la diferencia geométrica que marca la consideración de un electrón en las estructuras. Los isómeros de más baja energía se ven muy afectados estructuralmente, por no hablar de su energía como se puede ver para la diferencia de energía de segundo orden. Sin embargo, en la mayoría de los casos se puede encontrar el isómero más bajo en energía de una carga entre los primeros tres para las otras cargas. De cualquier forma, que no se encuentren en la primera posición ni con una energía similar resulta remarcable.

También, con esta función, se puede observar la preferencia geométrica para algunos tamaños como es sobre todo la estructura piramidal del  $Au_{20}$ . Sin embargo, también encontramos esta situación para  $Au_{14}$ ,  $Au_{17}^-$  y  $Au_{11}^+$ . En dichos casos se puede observar como se van formando estos cúmulos y como prevalecen estas geometrías para los cúmulos con un mayor número de átomos.

Las distorsiones en las geometrías en función de la carga y el número de átomos son evidentes considerando los resultados de la función de similaridad. Esto refuerza la importancia de la aplicación de las funciones de mutación y apareamiento al generarse las estructuras iniciales, ya que con su ayuda se llegan a nuevos arreglos geométricos.

Con la diferencia de energía de segundo orden, podemos observar la paridad de la estabilidad relativa del  $Au$ : pares para cúmulos neutros e impares para cúmulos cargados. Este comportamiento no siempre se respeta para temperaturas más altas al considerar la energía libre de Helmholtz.

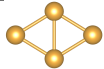
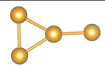

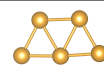
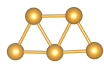
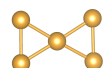
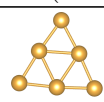
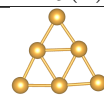

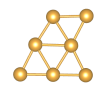
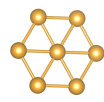
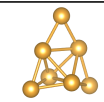
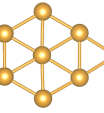
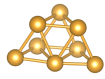
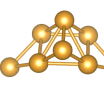
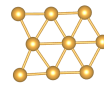
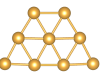
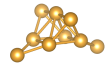
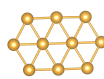
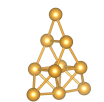
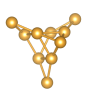
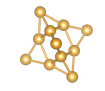
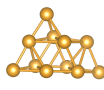
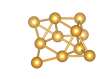
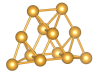
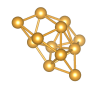
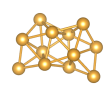
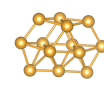
Los cambios abruptos de estabilidad que se observan en cúmulos cargados, en particular al volverse inestables, podrían indicar un reordenamiento de los isómeros donde los cúmulos se vean reemplazados por un mejor candidato. Sin embargo, entre los isómeros calculados, también se encuentran algunos, en particular entre los cúmulos pequeños, donde los valores de la energía no cambian mucho. Esto podría significar una alta preferencia del  $Au$  a encontrarse en esa geometría específica.

La probabilidad de ocupación, nos indica que tan probable sería la obtención experimental de estos cúmulos al aumentarse la temperatura. Se observó una dependencia fuerte a través de esta en un 40 % de los casos. Con resultados variables, se puede afirmar, que no basta un único calculo de la estabilidad relativa para determinar la estructura óptima para una aplicación futura.








































Con base en estos resultados, un análisis termoestadístico se afirma como de gran importancia en el estudio de la física y el comportamiento termodinámico de los cúmulos. En particular para una futura aplicación, considerando que los sistemas nunca se encontrarán a una temperatura de  $0 K$ , un estudio termodinámico de las estructuras a utilizar resulta de gran importancia.

# Apéndice A


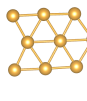
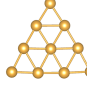
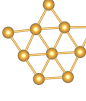
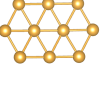
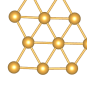
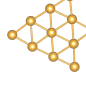
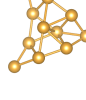
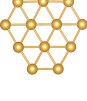
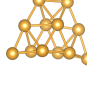
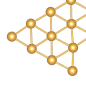
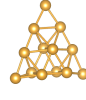
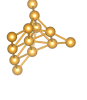
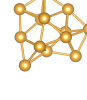
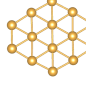


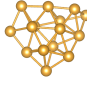
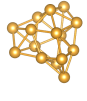
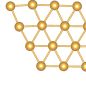
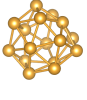
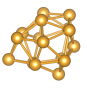

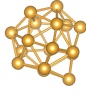
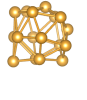
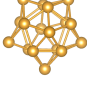
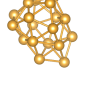
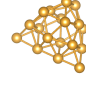
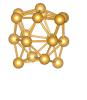
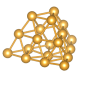
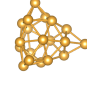
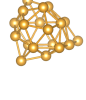
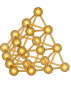
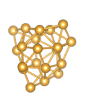
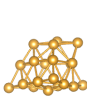
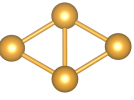
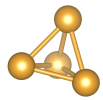
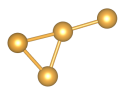
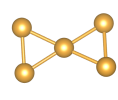
## Geometrías

 $Au_4(I)$	 $Au_4(II)$	 $Au_4(III)$	 $Au_5(I)$
 $Au_5(II)$	 $Au_5(III)$	 $Au_6(I)$	 $Au_6(II)$
 $Au_6(III)$	 $Au_7(I)$	 $Au_7(II)$	 $Au_7(III)$
 $Au_8(I)$	 $Au_8(II)$	 $Au_8(III)$	 $Au_9(I)$
 $Au_9(II)$	 $Au_9(III)$	 $Au_{10}(I)$	 $Au_{10}(II)$
 $Au_{10}(III)$	 $Au_{11}(I)$	 $Au_{11}(II)$	 $Au_{11}(III)$
 $Au_{12}(I)$	 $Au_{12}(II)$	 $Au_{12}(III)$	 $Au_{13}(I)$

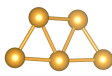


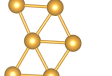

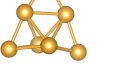

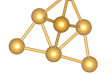
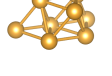
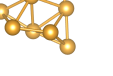
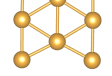
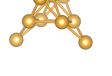
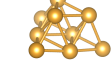
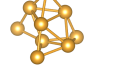
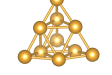

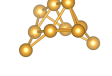
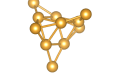
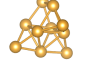
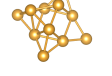
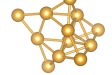
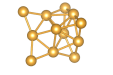
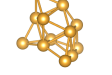
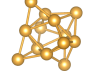
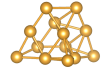
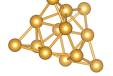
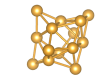
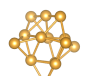
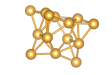
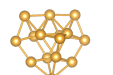
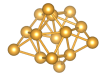
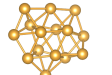
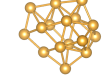
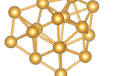
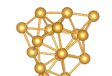
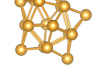
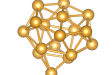
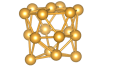
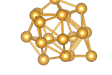
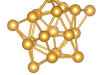
*Continúa en la siguiente página*

 $Au_{13}(II)$	 $Au_{13}(III)$	 $Au_{14}(I)$	 $Au_{14}(II)$
 $Au_{14}(III)$	 $Au_{15}(I)$	 $Au_{15}(II)$	 $Au_{15}(III)$
 $Au_{16}(I)$	 $Au_{16}(II)$	 $Au_{16}(III)$	 $Au_{17}(I)$
 $Au_{17}(II)$	 $Au_{17}(III)$	 $Au_{18}(I)$	 $Au_{18}(II)$
 $Au_{18}(III)$	 $Au_{19}(I)$	 $Au_{19}(II)$	 $Au_{19}(III)$
 $Au_{20}(I)$	 $Au_{20}(II)$	 $Au_{20}(III)$	
 $Au_4^{-1}(I)$	 $Au_4^{-1}(II)$	 $Au_4^{-1}(III)$	 $Au_5^{-1}(I)$
 $Au_5^{-1}(II)$	 $Au_5^{-1}(III)$	 $Au_6^{-1}(I)$	 $Au_6^{-1}(II)$
 $Au_6^{-1}(III)$	 $Au_7^{-1}(I)$	 $Au_7^{-1}(II)$	 $Au_7^{-1}(III)$
 $Au_8^{-1}(I)$	 $Au_8^{-1}(II)$	 $Au_8^{-1}(III)$	 $Au_9^{-1}(I)$








*Continúa en la siguiente página*

 $Au_9^{-1}(II)$	 $Au_9^{-1}(III)$	 $Au_{10}^{-1}(I)$	 $Au_{10}^{-1}(II)$
 $Au_{10}^{-1}(III)$	 $Au_{11}^{-1}(I)$	 $Au_{11}^{-1}(II)$	 $Au_{11}^{-1}(III)$
 $Au_{12}^{-1}(I)$	 $Au_{12}^{-1}(II)$	 $Au_{12}^{-1}(III)$	 $Au_{13}^{-1}(I)$
 $Au_{13}^{-1}(II)$	 $Au_{13}^{-1}(III)$	 $Au_{14}^{-1}(I)$	 $Au_{14}^{-1}(II)$
 $Au_{14}^{-1}(III)$	 $Au_{15}^{-1}(I)$	 $Au_{15}^{-1}(II)$	 $Au_{15}^{-1}(III)$
 $Au_{16}^{-1}(I)$	 $Au_{16}^{-1}(II)$	 $Au_{16}^{-1}(III)$	 $Au_{17}^{-1}(I)$
 $Au_{17}^{-1}(II)$	 $Au_{17}^{-1}(III)$	 $Au_{18}^{-1}(I)$	 $Au_{18}^{-1}(II)$
 $Au_{18}^{-1}(III)$	 $Au_{19}^{-1}(I)$	 $Au_{19}^{-1}(II)$	 $Au_{19}^{-1}(III)$
 $Au_{20}^{-1}(I)$	 $Au_{20}^{-1}(II)$	 $Au_{20}^{-1}(III)$	
 $Au_4^{+1}(I)$	 $Au_4^{+1}(II)$	 $Au_4^{+1}(III)$	 $Au_5^{+1}(I)$

*Continúa en la siguiente página*

 $Au_5^{+1}(II)$	 $Au_5^{+1}(III)$	 $Au_6^{+1}(I)$	 $Au_6^{+1}(II)$
 $Au_6^{+1}(III)$	 $Au_7^{+1}(I)$	 $Au_7^{+1}(II)$	 $Au_7^{+1}(III)$
 $Au_8^{+1}(I)$	 $Au_8^{+1}(II)$	 $Au_8^{+1}(III)$	 $Au_9^{+1}(I)$
 $Au_9^{+1}(II)$	 $Au_9^{+1}(III)$	 $Au_{10}^{+1}(I)$	 $Au_{10}^{+1}(II)$
 $Au_{10}^{+1}(III)$	 $Au_{11}^{+1}(I)$	 $Au_{11}^{+1}(II)$	 $Au_{11}^{+1}(III)$
 $Au_{12}^{+1}(I)$	 $Au_{12}^{+1}(II)$	 $Au_{12}^{+1}(III)$	 $Au_{13}^{+1}(I)$
 $Au_{13}^{+1}(II)$	 $Au_{13}^{+1}(III)$	 $Au_{14}^{+1}(I)$	 $Au_{14}^{+1}(II)$
 $Au_{14}^{+1}(III)$	 $Au_{15}^{+1}(I)$	 $Au_{15}^{+1}(II)$	 $Au_{15}^{+1}(III)$
 $Au_{16}^{+1}(I)$	 $Au_{16}^{+1}(II)$	 $Au_{16}^{+1}(III)$	 $Au_{17}^{+1}(I)$
 $Au_{17}^{+1}(II)$	 $Au_{17}^{+1}(III)$	 $Au_{18}^{+1}(I)$	 $Au_{18}^{+1}(II)$

*Continúa en la siguiente página*

 $Au_{18}^{+1}(III)$	 $Au_{19}^{+1}(I)$	 $Au_{19}^{+1}(II)$	 $Au_{19}^{+1}(III)$
 $Au_{20}^{+1}(I)$	 $Au_{20}^{+1}(II)$	 $Au_{20}^{+1}(III)$	

**Tabla A.1:** Se presentan hasta los primeros tres isómeros de todos los cúmulos estudiados. Se indica con números romanos el lugar que ocupan desde el mínimo de energía encontrado. De esta manera, (I) indica que es el cúmulo más bajo encontrado, (II) el segundo más bajo y (III) el tercero.



# Referencias

- [1] Johnston, R. L. (2002) Atomic and Molecular Clusters, Taylor and Francis, 1 edition.
- [2] Haberland, H., Kornmeier, H., Langosch, H., Oswald, M., and Tanner, G. (1990) Experimental study of the transition from van der Waals, over covalent to metallic bonding in mercury clusters. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 2473–2481.
- [3] Issendorff, B. v. and Cheshnovsky, O. (2005) METAL TO INSULATOR TRANSITIONS IN CLUSTERS. *Annual Review of Physical Chemistry*, **56**(1), 549–580.
- [4] Haruta, M., Kobayashi, T., Sano, H., and Yamada, N. (1987) Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 °C. *Chemistry Letters*, **16**(2), 405–408.
- [5] Steeve Chrétien, S. K. B. and Metiu, H. (2007) Catalysis by very small Au clusters. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **11**(5), 62–75.
- [6] Chen, J., Xu, Z., and Chen, Y. (2020) Chapter 3 - Surface relaxation and electronic properties of sulfide minerals. In Chen, J., Xu, Z., and Chen, Y., (eds.), *Electronic Structure and Surfaces of Sulfide Minerals*, pp. 83–111 Elsevier.
- [7] Sharma, P. and Vatsa, R. (2017) Chapter 16 - Nanoclusters Under Extreme Ionization Conditions, Elsevier, Amsterdam.
- [8] Grigoryan, V. G. and Springborg, M. (2019) Temperature and isomeric effects in nanoclusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 5646–5654.
- [9] Alonso, J. A. (2005) Structure and Properties of Atommmi Nanoclusters, Imperial College Press, 1 edition.
- [10] Lewars, E. (2016) Computational Chemistry. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics, Elsevier, 3 edition.
- [11] Wales, D. (2004) Energy Landscapes: Applications to Clusters, Biomolecules and Glasses, Cambridge Molecular ScienceCambridge University Press, .
- [12] Gruene, P., Rayner, D. M., Redlich, B., van der Meer, A. F. G., Lyon, J. T., Meijer, G., and Fielicke, A. (2008) Structures of Neutral Au<sub>7</sub>, Au<sub>19</sub>, and Au<sub>20</sub> Clusters in the Gas Phase. *Science*, **321**(5889), 674–676.

- [13] Goldsmith, B., Florian, J., Liu, J.-X., Gruene, P., Lyon, J., M. Rayner, D., Fielicke, A., Scheffler, M., and Ghiringhelli, L. (11, 2018) Two-to-three dimensional transition in neutral gold clusters: the crucial role of van der Waals interactions and temperature. *Physical Review Materials*,.
- [14] Woodham, A. P. and A.Fielicke (2014) Gold Clusters in the Gas Phase. *Springer International Publishing*, **161**, 243–278.
- [15] Schooss, D., Weis, P., Hampe, O., and Kappes, M. M. (2010) Determining the size-dependent structure of ligand-free gold-cluster ions. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **368**(1915), 1211–1243.
- [16] Ansari, A., Alhoshan, M., AlSalhi, M., and Aldwayyan, A. (07, 2010) Prospects of Nanotechnology in Clinical Immunodiagnosics. *Sensors (Basel, Switzerland)*, **10**, 6535–81.
- [17] Gilb, S., Weis, P., Furche, F., Ahlrichs, R., and Kappes, M. M. (2002) Structures of small gold cluster cations ( $Au_n^+$ ,  $n \leq 14$ ): Ion mobility measurements versus density functional calculations. *The Journal of Chemical Physics*, **116**(10), 4094–4101.
- [18] Gomis Yagües, V. Tema 5. Espectrometría de masas. (2008-10-24T16:58:25Z).
- [19] Pal, R., Poddar, A., and Chattaraj, P. K. (2021) Atomic Clusters: Structure, Reactivity, Bonding, and Dynamics. *Frontiers in Chemistry*, **9**.
- [20] Anzalto, A. T. Técnicas de algoritmos genéticos para localizar mínimos de energía potencial en cúmulos de Au. (2019).
- [21] Calvo, F. and Labastie, P. (jul, 2005) Numerical simulations of the shape and ‘phase transitions’ in finite systems. *European Journal of Physics*, **26**(5), S23–S30.
- [22] Behler, J. and Parrinello, M. (Apr, 2007) Generalized Neural-Network Representation of High-Dimensional Potential-Energy Surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 146401.
- [23] Alberto Vargas, J., Buendia, F., and Beltrán, M. (03, 2017) New  $Au_N$  ( $N = 27-30$ ) Lowest Energy Clusters Obtained by Means of an Improved DFT–Genetic Algorithm Methodology. *The Journal of Physical Chemistry C*, **121**, pag 10982–10991.
- [24] NIST. (February, 2019).
- [25] Eisberg, R. and Resnick, R. (1992) Física cuántica : átomos, moléculas, sólidos, núcleos y partículas / Robert Eisberg y Robert Resnick, Limusa, .
- [26] van Lenthe, E. The ZORA equation PhD thesis Vrije Universiteit Amsterdam (1996) Naam instelling promotie: Vrije Universiteit, Amsterdam Naam instelling onderzoek: Vrije Universiteit, Amsterdam.
- [27] Chang, R. and Goldsby, K. (2014) Chemistry, McGraw-Hill Education, 11 edition.
- [28] Li, Y., Wu, D., and Li, Z.-R. (2008) Compounds of Superatom Clusters: Preferred Structures and Significant Nonlinear Optical Properties of the  $BLi_6-X$  ( $X = F, LiF_2, BeF_3, BF_4$ ) Motifs. *Inorganic Chemistry*, **47**(21), 9773–9778.

- [29] Tsukuda, T. and Häkkinen, H. (2015) From Fundamentals to Applications, Vol. 9 of Frontiers of Nanoscience, Elsevier, .
- [30] Häkkinen, H. (2008) Atomic and electronic structure of gold clusters: understanding flakes, cages and superatoms from simple concepts. *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 1847–1859.
- [31] Daniel, M.-C. and Astruc, D. (2004) Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chemical Reviews*, **104**(1), 293–346.
- [32] Ricard, D., Roussignol, P., and Flytzanis, C. (Oct, 1985) Surface-mediated enhancement of optical phase conjugation in metal colloids. *Opt. Lett.*, **10**(10), 511–513.
- [33] Liu, M., Tang, F., Yang, Z., Xu, J., and Yang, X. (01, 2019) Recent Progress on Gold-Nanocluster-Based Fluorescent Probe for Environmental Analysis and Biological Sensing. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, **2019**, 1–10.
- [34] Heiz, U., Sanchez, A., Abbet, S., and Schneider, W.-D. (2000) Tuning the oxidation of carbon monoxide using nanoassembled model catalysts. *Chemical Physics*, **262**(1), 189–200.
- [35] Häkkinen, H., Abbet, S., Sanchez, A., Heiz, U., and Landman, U. (2003) Structural, electronic, and impurity-doping effects in nanoscale chemistry: supported gold nanoclusters. *Angew Chem Int*, **11**(42), 1297–1300.
- [36] Heiz, U. and Bullock, E. L. (2004) Fundamental aspects of catalysis on supported metal clusters. *J. Mater. Chem.*, **14**, 564–577.
- [37] van Leeuwen, R. Introduction to density-functional theory. (December, 2008).
- [38] Hohenberg, P. and Kohn, W. (Nov, 1964) Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, **136**, B864–B871.
- [39] Kohn, W. and Sham, L. J. (Nov, 1965) Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, **140**, A1133–A1138.
- [40] Perdew, J. P. and Schmidt, K. (2001) Jacob’s ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. *AIP Conference Proceedings*, **577**(1), 1–20.
- [41] Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (Oct, 1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865–3868.
- [42] de la Vega, J. M. G. and Miguel, B. (2003) Basis sets for computational chemistry, in Introduction to Advanced Topics of Computational Chemistry, Editorial de la Universidad de la Habana, 1 edition.
- [43] Xu, X. and Truhlar, D. G. (2011) Accuracy of Effective Core Potentials and Basis Sets for Density Functional Calculations, Including Relativistic Effects, As Illustrated by Calculations on Arsenic Compounds. *Journal of Chemical Theory and Computation*, **7**(9), 2766–2779.

- [44] Zhou, Y., Saad, Y., Tiago, M. L., and Chelikowsky, J. R. (2006) Self-consistent-field calculations using Chebyshev-filtered subspace iteration. *Journal of Computational Physics*, **219**(1), 172–184.
- [45] Hafner, J. (2008) Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond. *Journal of Computational Chemistry*, **29**(13), 2044–2078.
- [46] te Velde, G., M. Bickelhaupt, F., Baerends, E. J., Guerra, C. F., van Gisbergen J. G., S. J. A., Snijders, and Ziegler, T. (2001) Chemistry with ADF. *J. Comput. Chem.*, **22**(9), 931–967.
- [47] Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Csonka, G. I., Vydrov, O. A., Scuseria, G. E., Constantin, L. A., Zhou, X., and Burke, K. (Apr, 2008) Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 136406.
- [48] Baerends, E. J., Ziegler, T., Atkins, A. J., Autschbach, J., Bashford, D., Baseggio, O., Bérces, A., Bickelhaupt, F. M., Bo, C., Boerrigter, P. M., Cavallo, L., Daul, C., Chong, D. P., Chulhai, D. V., Deng, L., Dickson, R. M., Dieterich, J. M., Ellis, D. E., van Faassen, M., Ghysels, A., Giammona, A., van Gisbergen, S. J. A., Goez, A., Götz, A. W., Gusarov, S., Harris, F. E., van den Hoek, P., Hu, Z., Jacob, C. R., Jacobsen, H., Jensen, L., Joubert, L., Kaminski, J. W., van Kessel, G., König, C., Kootstra, F., Kovalenko, A., Krykunov, M., van Lenthe, E., McCormack, D. A., Michalak, A., Mitoraj, M., Morton, S. M., Neugebauer, J., Nicu, V. P., Noodleman, L., Osinga, V. P., Patchkovskii, S., Pavanello, M., Peeples, C. A., Philipsen, P. H. T., Post, D., Pye, C. C., Ramanantoanina, H., Ramos, P., Ravenek, W., Rodríguez, J. I., Ros, P., Rüger, R., Schipper, P. R. T., Schlüns, D., van Schoot, H., Schreckenbach, G., Seldenthuis, J. S., Seth, M., Snijders, J. G., Solà, M., M., S., Swart, M., Swerhone, D., te Velde, G., Tognetti, V., Vernooijs, P., Versluis, L., Visscher, L., Visser, O., Wang, F., Wesolowski, T. A., van Wezenbeek, E. M., Wiesenekker, G., Wolff, S. K., Woo, T. K., and Yakovlev, A. L. ADF2017, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <https://www.scm.com>.
- [49] Häkkinen, H. and Landman, U. (Jul, 2000) Gold clusters ( $Au_N$ ,  $2lt$ ;  $Nlt$ ; 10) and their anions. *Phys. Rev. B*, **62**, R2287–R2290.
- [50] Häkkinen, H., Yoon, B., Landman, U., Li, X., Zhai, H.-J., and Wang, L.-S. (2003) On the Electronic and Atomic Structures of Small  $AuN^-$  ( $N$  goes 4 to 14) Clusters: A Photoelectron Spectroscopy and Density-Functional Study. *The Journal of Physical Chemistry A*, **107**(32), 6168–6175.
- [51] Castro, A., Marques, M. A. L., Romero, A. H., Oliveira, M. J. T., and Rubio, A. (2008) The role of dimensionality on the quenching of spin-orbit effects in the optics of gold nanostructures. *The Journal of Chemical Physics*, **129**(14), 144110.
- [52] Nhat, P. V. (2018) Deeper insights into geometric, spectroscopic and electronic properties of the neutral  $Au_{16}$  cluster. *Vietnam Journal of Chemistry*, **56**(2), 231–236.
- [53] Gilb, S., Jacobsen, K., Schooss, D., Furche, F., Ahlrichs, R., and Kappes, M. M. (2004) Electronic photodissociation spectroscopy of  $Au_n-Xe$  ( $n=7-11$ ) versus time-dependent density functional theory prediction. *The Journal of Chemical Physics*, **121**(10), 4619–4627.

- [54] Furche, F., Ahlrichs, R., Weis, P., Jacob, C., Gilb, S., Bierweiler, T., and Kappes, M. M. (2002) The structures of small gold cluster anions as determined by a combination of ion mobility measurements and density functional calculations. *The Journal of Chemical Physics*, **117**(15), 6982–6990.
- [55] Nhat, P. V., Si, N. T., Leszczynski, J., and Nguyen, M. T. (2017) Another look at structure of gold clusters  $Au_n$  from perspective of phenomenological shell model. *Chemical Physics*, **493**, 140 – 148.
- [56] Kinaci, A., Narayanan, B., Sen, F., J. Davis, M., Gray, S., Sankaranarayanan, S., and Chan, M. (11, 2016) Unraveling the Planar-Globular Transition in Gold Nanoclusters through Evolutionary Search. *Scientific Reports*, **6**, 34974.
- [57] Nhat, P., Si, N., Leszczynski, J., and Nguyen, M. (2017) Another look at structures of gold clusters  $Au_n$  from perspective of phenomenological shell model. *Chemical Physics*, **493**, 140–143.