



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE CIENCIAS

“Propiedades estructurales, vibracionales y  
electrónicas de nanocúmulos de oro quirales”

TESIS

que para obtener el título de:

Físico

presenta:

Itzel Eréndeni Santizo Huerta

Director de tesis: Dr. Ignacio Luis Garzón Sosa



Enero de 2009



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE CIENCIAS

“Propiedades estructurales, vibracionales y  
electrónicas de nanocúmulos de oro quirales”

TESIS

que para obtener el título de:

Físico

presenta:

Itzel Eréndeni Santizo Huerta

Director de tesis: Dr. Ignacio Luis Garzón Sosa



Enero de 2009

**1. Datos del alumno:**

Santizo  
Huerta  
Itzel Eréndeni  
55 54 70 87, itzelsantizo@fisica.unam.mx  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias  
Física  
403008124

**2. Datos del tutor:**

Dr.  
Ignacio Luis  
Garzón  
Sosa

**3. Datos del sinodal 1:**

Dra.  
Jacqueline  
Quintana  
Hinojosa

**4. Datos del sinodal 2:**

Dra.  
Ana Cecilia  
Noguez  
Garrido

**5. Datos del sinodal 3:**

Dr.  
Luis Antonio  
Pérez  
López

**6. Datos del sinodal 4:**

Dra.  
Vicenta  
Sánchez  
Morales

**7. Datos del trabajo escrito:**

“Propiedades estructurales, vibracionales y electrónicas de nanocúmulos de oro quirales”,  
54 p.  
2008

# AGRADECIMIENTOS

A mis padres: Por su apoyo no sólo en mi carrera, sino a lo largo de toda mi vida.

A mi hermana: Por ayudarme y estar a mi lado.

A mi abuela Naty: Por estar junto a mí cuando más la necesito.

A mi tíos, Ana Santizo, Carlos Santizo, Sara Santizo: Por su apoyo a pesar de la distancia.

Dr. Ignacio L. Garzón: Le agradezco que aceptara ser mi asesor y todo el apoyo incondicional que me ha ofrecido y por su gran ayuda en la elaboración de esta tesis.

Agradezco todo el tiempo invertido en la revisión de esta tesis.

A todas las personas que de una u otra manera han intervenido en mi crecimiento personal.

Este trabajo se realizó gracias al apoyo de CONACYT-México bajo el proyecto 43414F.

## RESUMEN

En esta tesis estudiamos las propiedades estructurales, vibracionales y electrónicas del cúmulo  $\text{Au}_{34}$  en sus estados neutro y cargado negativa y positivamente.  $\text{Au}_{34}^-$  es el primer cúmulo quirral detectado experimentalmente. Su quiralidad se detectó indirectamente mediante una asignación geométrica de la estructura del cúmulo, la cual se interpreta de la función de dispersión total que viene de la difracción de electrones con una buena resolución, y algunas de sus propiedades electrónicas se determinaron con espectroscopía fotoelectrónica. Los cúmulos de oro son particularmente interesantes para aplicaciones en nanoelectrónica, catálisis y en la industria farmacológica, la importancia de que ya se hayan encontrado cúmulos de oro quirales está en el hecho de que un par de enantiómeros tienen propiedades físicas y químicas distintas, por lo que cada uno puede generar una vastedad de impactos fisiológicos diferentes.

Utilizando métodos computacionales de frontera de la mecánica cuántica encontramos las estructuras de más baja energía correspondientes al mínimo global de  $\text{Au}_{34}$  neutro y cargado. Dos etapas fueron necesarias para obtener las estructuras de más baja energía de  $\text{Au}_{34}^-$ . En la primera se realizó una optimización global de la estructura de los cúmulos utilizando el método de algoritmos genéticos combinado con el potencial semiempírico de Gupta. En la segunda etapa se realizó una optimización local utilizando las fuerzas calculadas con un método que considera efectos cuánticos basado en DFT.

Para todos los isómeros se calculó el índice de quiralidad de Hausdorff de todas las estructuras resultantes. Los resultados obtenidos indican que la geometría de más baja energía para los cúmulos de  $\text{Au}_{34}^z$  ( $z=-1,0,1$ ) corresponden a estructuras con baja simetría ( $C_1$  y  $C_3$ ), ambos isómeros son quirales. Estos resultados están de acuerdo con un estudio teórico-experimental previo que se hizo para el cúmulo de  $\text{Au}_{34}^-$ , sin embargo, las funciones de dispersión molecular de los cúmulos  $C_1$  y  $C_3$  son casi indistinguibles, por lo que la resolución actual de los experimentos de difracción de electrones en iones atrapados (TIED) no es suficiente para discriminar entre ellos, por otro lado, la densidad de estados electrónicos para el isómero  $C_1$  muestra un mejor acuerdo con el espectro fotoelectrónico medido para el cúmulo de  $\text{Au}_{34}^-$  que la del isómero  $C_3$ . La densidad de estados electrónicos de estos isómeros muestra diferentes características en la región del HOMO-LUMO gap, lo cual puede generar un comportamiento diferente en sus propiedades ópticas.

# ÍNDICE GENERAL

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. La escala nanométrica . . . . .	1
1.2. Cúmulos atómicos . . . . .	2
1.2.1. Estructuras . . . . .	4
1.2.2. Aproximación esférica . . . . .	4
1.2.3. Regímenes de tamaño . . . . .	5
1.3. Quiralidad y actividad óptica . . . . .	6
1.3.1. Quiralidad . . . . .	6
1.3.2. Actividad óptica . . . . .	9
1.4. Estudiando cúmulos . . . . .	9
1.4.1. Cúmulos de oro . . . . .	10
1.4.2. Modelos y métodos . . . . .	12
1.4.3. Modelos de interacción . . . . .	12
<b>2. Metodología</b>	<b>15</b>
2.1. El problema . . . . .	15
2.2. Métodos de optimización global . . . . .	15
2.2.1. Algoritmos genéticos . . . . .	16
2.2.2. El potencial de Gupta . . . . .	19
2.3. Métodos de primeros principios . . . . .	20
2.3.1. La aproximación de Hartree-Fock . . . . .	20
2.3.2. La teoría de la funcional de la densidad electrónica . . . . .	21
2.3.3. Combinación lineal de orbitales atómicos . . . . .	22
2.3.4. La aproximación del pseudopotencial . . . . .	23
2.3.5. Aproximación de gradiente generalizado (GGA) . . . . .	24
2.3.6. Minimización tipo gradiente conjugado . . . . .	24
2.3.7. SIESTA . . . . .	25
2.4. Cantidades físicas . . . . .	26
2.4.1. Energías totales . . . . .	26
2.4.2. Medida de quiralidad de Hausdorff (HCM) . . . . .	27
2.4.3. Densidad de estados electrónicos (DOS) . . . . .	27
2.4.4. Factor de estructura . . . . .	27
2.4.5. Frecuencias vibracionales . . . . .	27
2.4.6. Energías de punto cero y curvas de energía libre . . . . .	28

---

<b>3. Resultados</b>	<b>31</b>
3.1. Resumen . . . . .	31
3.2. Generación y optimización de cúmulos de Au <sub>34</sub> . . . . .	31
3.3. Reoptimización con DFT y cálculo de HCM . . . . .	34
3.4. Cúmulos de Au <sub>34</sub> <sup>-</sup> . . . . .	36
3.4.1. Propiedades estructurales . . . . .	38
3.4.2. Propiedades vibracionales . . . . .	42
3.4.3. Propiedades electrónicas . . . . .	44
3.4.4. Energías de punto cero y energía libre . . . . .	46
3.5. Discusión . . . . .	48
<b>4. Conclusiones</b>	<b>53</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>55</b>



# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1. LA ESCALA NANOMÉTRICA

El prefijo nano proviene del griego “nanos” [1], (enano), que en ciencia significa: la milmillonésima parte de algo. Un nanómetro,  $10^{-9}$  m, es alrededor de diez veces el tamaño de los átomos más pequeños, mientras una micra,  $10^{-6}$  m, es ligeramente más grande que la longitud de onda de la luz visible, un milímetro, es aproximadamente el tamaño de un capilar. El orden de magnitud entre milímetros y nanómetros es de un millón. Este amplio rango conformado por tamaños macroscópicos, mesoscópicos<sup>1</sup> y microscópicos, abarca alrededor de seis órdenes de magnitud, desde 1 mm hasta 1nm. Las diversas propiedades inherentes a cada escala dentro del rango, motivaron una célebre plática de Richard Feynmann: “There is plenty of room at the bottom”, donde exhortaba a la comunidad científica a estudiar sistemas de escala nanométrica.

Mientras que los objetos de tamaño entre 1 mm a 100 nm tienen esencialmente las mismas propiedades que los materiales en bulto<sup>2</sup>, las cuales se predicen usando reglas de escalamiento, en la escala nanométrica (100 nm a 1nm) las propiedades fundamentales de la materia dependen del tamaño, forma y composición de los materiales nanoscópicos, además esta variación es irregular y discontinua con el tamaño y es debida a una mayor intensidad de los efectos cuánticos en esta escala, aunque hay que reconocer que muchas de las propiedades de la materia en bulto requieren de conceptos de la mecánica cuántica para su entendimiento, los efectos cuánticos son de menor intensidad.

Recientemente sabemos que el conocimiento moderno de semiconductores, que involucra bandas de energía para los electrones libres, está basado en mecánica cuántica, básicamente en la solución de la ecuación de Schrödinger aplicada a una estructura periódica. La falta de periodicidad en la escala nanométrica (la repetición de una celda unitaria en tres dimensiones), altera sustancialmente la forma en que un electrón se mueve en un nanomaterial (ver cuadro 1.1). Mientras que las funciones de onda que describen el movimiento de un electrón en el bulto son extendidas, en un nanomaterial debido a la falta de periodicidad son localizadas.

La física moderna, que incluye mecánica cuántica, como una descripción de la materia en la escala nanométrica, ha demostrado ser una teoría exitosa en la amplia gama de situaciones

---

<sup>1</sup>Aquella escala entre la escala microscópica y la macroscópica.

<sup>2</sup>En estructura cristalina.

experimentales en las que se ha puesto a prueba. Esto implica que su aplicación a situaciones reales únicamente está limitada por los recursos computacionales disponibles. En los tiempos modernos, las simulaciones y las soluciones aproximadas facilitan la aplicación de la mecánica cuántica a casi cualquier problema de interés. Muchos de los problemas centrales están resueltos en la extensa literatura de la química teórica, la nanofísica, la biofísica, la física de materia condensada y la física de semiconductores etc. En la práctica lo importante es encontrar las preguntas y problemas de interés y, frecuentemente convertir la notación y el sistema de unidades para aplicar los resultados al problema que se tenga a la mano.

## 1.2. CÚMULOS ATÓMICOS

Un cúmulo atómico<sup>3</sup> es un agregado de partículas, pueden ser átomos o moléculas, que se mantienen unidas a través de diferentes tipos de interacción.



Figura 1.1: Cúmulos de nubes flotando en el cielo, se encuentran a 1000 m de altura. [2]

Los átomos que constituyen los agregados pueden ser idénticos dando origen a agregados homoatómicos (u homomoleculares),  $A_a$ , o pueden ser de especies mixtas dando lugar a agregados heteroatómicos,  $A_aB_b$ , los cúmulos atómicos son el puente entre las moléculas pequeñas y los materiales en bulto. Recientemente se sabe que estos agregados constituyen un nuevo tipo de material con propiedades novedosas que son fundamentalmente diferentes a las de las moléculas o a las de los sólidos en bulto. Los cúmulos atómicos están formados por la mayoría de los elementos de la tabla periódica, parece que en fase gaseosa no se forman cúmulos pesados de fósforo [3] (más grandes que  $P_8$ ), se sabe que algunos de ellos se encuentran en la atmósfera, algunos otros como el oro son importantes en la industria, como catalizadores de reacciones químicas y otras aplicaciones en nanotecnología. Los cúmulos atómicos pueden clasificarse de acuerdo a su composición atómica y a la naturaleza de las fuerzas que los mantienen unidos [4]:

### Cúmulos metálicos

Los metales de la tabla periódica forman una gran variedad de cúmulos. Por ejemplo, los metales del bloque  $s$  (los metales alcalinos y los alcalino-térreos) en los que el enlace es metálico, no-localizado y no-direccional, en el que están involucrados principalmente

<sup>3</sup>En este trabajo cuando hablamos de ellos los presuponemos en la escala nanométrica, también se les llama nanopartículas o nanocúmulos.

los orbitales de valencia  $s$ ; los metales  $sp$ , como el aluminio, donde el enlace involucra los orbitales  $s$  y  $p$ , y tiene también características de enlace covalente; en los metales de transición el grado de covalencia es mayor y hay una mayor direccionalidad en el enlace que la que se tiene en el enlace covalente de los metales  $sp$ , y están involucrados los orbitales  $d$ .

Los cúmulos metálicos pueden estar constituidos por un sólo elemento metálico o por diferentes especies metálicas formando cúmulos intermetálicos o nanoaleaciones. Se caracterizan por su reactividad, sus propiedades magnéticas y su carácter aislante o conductor para ciertos casos. En este trabajo, el objeto de estudio son algunos cúmulos metálicos de oro.

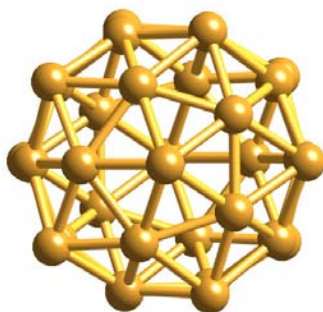


Figura 1.2: Cúmulo de  $Au_{32}$  con estructura hueca.

### Cúmulos semiconductores

Están formados por los elementos que en su estado sólido son semiconductores (carbón, germanio, silicio). El enlace en estos cúmulos es covalente, y es fuerte y direccional. Este tipo de cúmulos también incluye a los cúmulos de compuestos de semiconductores, con enlaces polares covalentes, como los que se forman entre el galio y el arsénico,  $Ga_xAs_y$ .

### Cúmulos iónicos

Al crecer la diferencia de electronegatividad<sup>4</sup> entre dos elementos en un cúmulo compuesto semiconductor, la polaridad de los enlaces aumenta hasta que alcanza un límite donde el enlace es iónico, o de naturaleza electrostática. Entre los cúmulos iónicos tenemos por ejemplo, los que se forman entre el cloro y el sodio, es decir son derivados de sólidos iónicos.

### Cúmulos de gases raros

A temperaturas bajas, se pueden formar cúmulos de gases raros (o inertes) (helio al radón). Éstos están unidos por fuerzas de dispersión débiles de Van der Waals<sup>5</sup>, con una

<sup>4</sup>Es una medida de la fuerza de atracción que ejerce un átomo sobre los electrones de otro.

<sup>5</sup>Son fuerzas de estabilización molecular; forman un enlace químico no covalente en el que participan dos tipos de fuerzas, las fuerzas de dispersión (que son fuerzas de atracción) y las fuerzas de repulsión entre las capas electrónicas de dos átomos contiguos.

atracción interatómica que crece con la masa atómica.

### Cúmulos moleculares

Pueden ser fabricados al expandir vapor molecular a velocidades supersónicas. Los enlaces que presentan este tipo de cúmulos incluyen las fuerzas de Van der Waals, interacción dipolar, interacciones multipolares de alto orden y enlaces de hidrógeno.

### Cúmulos-Moléculas

Son cúmulos moleculares que son termodinámicamente estables, y existen en las fases sólida, líquida y gaseosa. Su nombre se debe a que son muy populares y son cúmulos que pueden ser vistos como moléculas. Un ejemplo es  $C_{60}$ .

#### 1.2.1. ESTRUCTURAS

Son diversas las estructuras que se pueden encontrar para el estado base de un cúmulo atómico. La estructura más favorable para un sistema de  $N$  partículas es aquella en la que se minimiza la energía total  $E_{tot} = E_k + U$ , donde  $E_k$  es la energía cinética y  $U$  la potencial. A temperaturas bajas, se puede desprestigiar la energía cinética y la energía total es aproximadamente igual a la energía potencial. En los cúmulos atómicos, por ejemplo, la estructura más favorable (sin considerar interacciones magnéticas) es la que corresponde a un mínimo global en la energía potencial como función de las coordenadas de los núcleos atómicos y los electrones. Cada uno de estos mínimos corresponde a un isómero<sup>6</sup> con estructura estable o metaestable.

Encontrar el mínimo global es una tarea importante ya que nos proporciona la información acerca de cuál es la estructura de mínima energía; pero es interesante conocer también las estructuras correspondientes a los diferentes mínimos locales ya que puede ser más probable encontrar estas estructuras, pues conforme tengamos cúmulos más grandes el número de mínimos de potencial crece exponencialmente con el tamaño del cúmulo y la probabilidad de encontrar el mínimo global es muy pequeña. Se ha encontrado que algunas figuras poliédricas aparecen en diversos cúmulos como las estructuras más estables. Entre los más comunes están el icosaedro, el decaedro y algunas morfologías características de la geometría del material en bulto.

Algunos cúmulos de ciertos tamaños particulares que conforman estructuras con capa cerrada de átomos, son más estables que aquellos cuya capa carece de algunos átomos, y también que aquellos que forman capas cerradas pero tienen algunos átomos fuera de la capa cerrada. Los números de átomos (o moléculas) que conforman cúmulos con capas llenas o cerradas son conocidos como números mágicos [5].

#### 1.2.2. APROXIMACIÓN ESFÉRICA

Un agregado de  $N$  átomos puede ser modelado como una esfera mediante la aproximación de cúmulos esféricos, cuando la cantidad de átomos es suficientemente grande para

<sup>6</sup>Variante de una molécula o cúmulo que tiene estructura diferente.

garantizar que los átomos llenen casi exactamente la esfera. Este modelo nos dá una buena aproximación para cuantificar la proporción de átomos de volumen y la proporción de átomos en la superficie.

Sean  $N$  átomos conformando el cúmulo y definimos,  $R_c$ , el radio del cúmulo;  $S_c$ , su superficie;  $V_c$ , su volumen;  $R_a$ , el radio del átomo;  $S_a$ , su superficie;  $V_a$ , su volumen. Basándonos en la simplificación esférica, sin tomar en cuenta que estos no pueden ser empaquetados en todo el espacio exactamente, se puede definir el volumen del cúmulo como:

$$V_c = NV_a \quad (1.1)$$

Usando la ecuación (1.1) y usando los volúmenes de las esferas pertinentes tenemos:

$$\frac{4}{3}\pi R_c^3 = N\frac{4}{3}\pi R_a^3 \quad (1.2)$$

Despejando  $R_c$ :

$$R_c = N^{\frac{1}{3}}R_a \quad (1.3)$$

La superficie del cúmulo en términos de la superficie del átomo se ve:

$$S_c = 4\pi R_c^2 = 4\pi(N^{\frac{1}{3}}R_a)^2 = N^{\frac{2}{3}}S_a \quad (1.4)$$

Para saber el número de átomos en la superficie,  $N_s$  dividimos por el área de la sección transversal del átomo:

$$N_s = \frac{4\pi N^{\frac{2}{3}}R_a^2}{\pi R_a^2} = 4N^{\frac{2}{3}} \quad (1.5)$$

La fracción de átomos de superficie,  $F_s$  es:

$$F_s = \frac{N_s}{N} = 4N^{-\frac{1}{3}} \quad (1.6)$$

### 1.2.3. REGÍMENES DE TAMAÑO

De acuerdo a su tamaño los cúmulos se pueden clasificar en :

- **Pequeños.** Son aquellos que tienen menos de 100 átomos.
- **Medios.** Tienen entre 100 y 10000 átomos.
- **Grandes.** Tienen más de 10000 átomos.

Según (1.3) el diámetro  $D$  del cúmulo es:

$$D = 2R_c = 2R_a N^{\frac{1}{3}} \quad (1.7)$$

En la fórmula anterior hemos escogido como radio del átomo al radio de Wigner-Steitz, que es el radio de la esfera que corresponde al volumen por átomo en el sólido de un elemento dado. Los resultados anteriores los podemos visualizar en la siguiente tabla:

	Pequeño	Medio	Grande
$N$	$< 10^2$	$10^2 - 10^4$	$> 10^4$
$D/nm$	$\leq 1.9$	$1.9-8.6$	$> 8.6$
$F_s$	$\geq 0.86$	$0.86-0.19$	$\leq 0.19$

Cuadro 1.1: Regímenes de tamaño,  $D$  es el diámetro del cúmulo y  $F_s$  su fracción de átomos en la superficie.

### 1.3. QUIRALIDAD Y ACTIVIDAD ÓPTICA

Dado que en esta tesis se estudiaron las propiedades estructurales, vibracionales y electrónicas de cúmulos de oro con geometría quiral, a continuación se presentan algunas consideraciones relacionadas con el concepto de quiralidad. El término quiral proviene del griego “cheir” [6], que significa mano. Se dice que los objetos quirales se parecen a las manos. Así, las moléculas quirales se relacionan entre sí de igual forma que lo hace la mano izquierda con la mano derecha. Ambas coinciden en un espejo pero nunca podríamos superponer una sobre la otra. Las moléculas quirales tienen actividad óptica, es decir, hacen girar en direcciones opuestas (hacia la derecha o hacia la izquierda) la luz polarizada linealmente.

El interés de la ciencia por estas moléculas sería prácticamente anecdótico de no ser por el hecho de que las proteínas: el grupo de compuestos más amplio y característico de los que forma la materia viva y responsable de la gran mayoría de los fenómenos vitales, presentan quiralidad. Las proteínas están compuestas por moléculas quirales denominadas aminoácidos. Además, de las dos formas posibles en que puede existir cada aminoácido, en las proteínas sólo aparece una de estas formas sea cual sea la proteína y en cualquier ser vivo.

Las consecuencias de este hecho, cuya explicación constituye uno de los grandes enigmas actuales de la ciencia, se vuelven imprevisibles cuando una proteína interacciona con una molécula de quiralidad distinta a la que se tiene de manera natural. Por otro lado, cuando compuestos como las proteínas se producen de manera artificial los dos compuestos quirales se forman en partes iguales siendo extremadamente difícil separar uno del otro.

#### 1.3.1. QUIRALIDAD

Es la propiedad que tienen ciertas moléculas de poder existir bajo dos formas que son imágenes especulares la una de la otra, es decir, una es la imagen reflejada en un espejo de la otra [5]. Muchos objetos creados por el ser humano tienen esa misma propiedad, como los guantes, las escaleras de caracol o los mesabancos.

De manera más formal, la quiralidad se define como la propiedad de un objeto de no ser superponible con su imagen especular. Como ejemplo sencillo, la mano izquierda humana no es superponible con su imagen especular (la mano derecha). Dado un objeto quiral, su enantiómero es la reflexión especular de este, dándose origen a las formas  $L$  y  $R$  (left- and right-handed, también se conocen como  $L$  y  $D$  por levógiro y dextrógiro, debido a la manera en que hacen girar la luz polarizada linealmente). Como contraejemplo, un cubo o una esfera sí son superponibles con sus respectivas imágenes especulares.

La importancia de la quiralidad [6,7,8] está en el hecho de que dos enantiómeros pueden tener efectos físicos y químicos distintos y por lo tanto impactos fisiológicos diferentes, por ejemplo en la figura 1.4 se muestra la gráfica de los dos enantiómeros de la molécula

carvone que se distinguen por tener un sabor distinto. También pueden distinguirse en otras situaciones como por ejemplo, el proceso de adsorción<sup>7</sup> o pasivación<sup>8</sup> en otros compuestos.



Figura 1.3: Mano izquierda y derecha, dos objetos quirales [6].

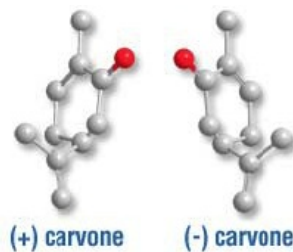


Figura 1.4: El enantiómero de la derecha tiene sabor menta verde, mientras que el de la izquierda sabor centeno [6].

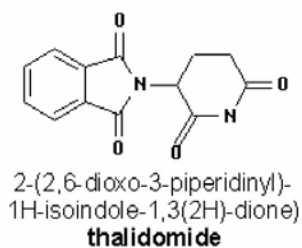


Figura 1.5: Un enantiómero ayuda a dormir, el otro se recetaba para las náuseas durante el embarazo y resultó que producía malformación fetal [6].

<sup>7</sup>Es el proceso donde átomos, iones o moléculas son atrapadas en la superficie de un material.

<sup>8</sup>Es la formación de una película en la superficie de un material que lo enmascara en contra de la acción de agentes externos.

En la definición original, Kelvin formuló el concepto de quiralidad como una propiedad abstracta de los objetos geométricos: “Una figura geométrica o un grupo de puntos es quiral si su imagen especular no puede ser rotada para coincidir consigo misma”. Entonces los enantiómeros (imágenes especulares)  $Q$  y  $Q'$  no pueden ser superpuestos cuando se hace una combinación de rotaciones y traslaciones, aunque pueden ser colocados uno sobre el otro logrando que al menos algunas partes de ellos coincidan. Lo ideal es poder medir el grado de superposición, lo que significa optimizar la superposición por medio de rotaciones y traslaciones de un enantiómero con respecto del otro. Una vez que los objetos quirales se han optimizado, el grado de superposición dependerá de la orientación relativa de los enantiómeros y de su forma geométrica.

Para definir matemáticamente el grado de quiralidad,  $f(Q)$ , tenemos que exigir las siguientes propiedades:

1.  $f(Q)$  es una función continua de  $Q$ .
2.  $0 \leq f(Q) \leq 1$ .
3.  $f(Q) = 0$  si y sólo si  $Q$  es aquiral
4.  $f(Q)$  es similarmente invariante ante la reflexión

La primera petición es una consecuencia directa de que  $f(Q)$  depende de la forma de  $Q$ , la forma de un objeto geométrico puede en principio cambiar de manera continua y tales cambios se verán reflejados en los cambios continuos de  $f(Q)$ , la cuarta se refiere a la invariancia de la función para objetos de la misma forma pero de diferente tamaño. Es importante mencionar que  $f(Q)$  es adimensional y normalizada al intervalo  $[0, 1]$ .

#### MEDIDA DE HAUSDORFF DE LA QUIRALIDAD

La medida para la quiralidad de Hausdorff [9] se basa en el concepto de Hausdorff de distancia para un conjunto de puntos. Las estructuras moleculares o los cúmulos nanométricos son representados por un conjunto de coordenadas atómicas en el espacio euclidiano de tres dimensiones ( $\mathbb{R}^3$ ) formando así un arreglo de posiciones atómicas. Si una molécula es quiral, entonces existen dos enantiómeros y podemos definir la distancia entre los dos conjuntos de puntos, lo cual sería usado para medir el grado de quiralidad molecular.

Sean  $Q$  y  $Q'$  dos enantiómeros que son acotados en  $\mathbb{R}^3$  y denotamos  $d(q, q')$  como la distancia entre dos puntos en donde  $q \in Q$  y  $q' \in Q'$ . La distancia de Hausdorff entre los conjuntos  $Q$  y  $Q'$  se define como:

$$h(Q, Q') = h(Q', Q) = \max\{\rho(Q, Q'), \rho(Q', Q)\} \quad (1.8)$$

La distancia de Hausdorff corresponde a la máxima distancia entre los conjuntos  $\rho(Q, Q')$  y  $\rho(Q', Q)$  y tales conjuntos se definen de la siguiente manera:

$$\rho(Q, Q') = \max_{q \in Q} \{\min_{q' \in Q'} \{d(q, q')\}\}, \max_{q' \in Q'} \{\min_{q \in Q} \{d(q', q)\}\} \quad (1.9)$$

donde  $\rho(Q, Q')$  se refiere a la distancia más grande dentro del conjunto de distancias mínimas entre los enantiómeros  $Q$  y  $Q'$ . Dada la ecuación (1.8) el valor de la distancia de Hausdorff para un objeto geométrico  $Q$  y su imagen  $Q'$  no solo depende de su forma, sino también de su tamaño y orientación relativa en  $\mathbb{R}^3$ ; rotando y trasladando un enantiómero respecto de



otro, se puede encontrar un valor mínimo  $h_{min}(Q, Q')$  correspondiente a la superposición óptima. Se define la medida de Hausdorff para la quiralidad como:

$$H(Q) = \frac{h_{min}(Q, Q')}{d(Q)} \quad (1.10)$$

donde  $d(Q)$  denota el diámetro de  $Q$ , es decir la distancia más larga entre dos puntos de  $Q$ . De esta manera HCM<sup>9</sup> no depende del tamaño de  $Q$  y  $Q'$  ni de su posición relativa, además cumple con todos los atributos demandados por la función  $f(Q)$ .

Para el cálculo de HCM, se coloca el objeto  $Q$  en una posición estándar, en la cual su centro de masa coincide con el origen del sistema coordenado y los ejes principales de inercia están alineados con los ejes del sistema coordenado, el enantiómero  $Q'$  es generado por la inversión de  $Q$  respecto del origen del sistema coordenado, la posición de  $Q$  se mantiene fija conforme se desarrollan los cálculos, y la posición de  $Q'$  se varía con respecto de la de  $Q$ . El cálculo de  $H(Q)$  requiere de un análisis de las diferentes superposiciones de los enantiómeros, para la superposición de estos tenemos seis grados de libertad para  $Q'$ , tres traslacionales y tres rotacionales (definidos por los ángulos de Euler), entonces la determinación de  $H(Q)$  se traduce a encontrar el mínimo global sobre una superficie multidimensional y se aborda de manera computacional. El problema de minimización se ve como:

$$H(Q) = \min_{x,y,z,\alpha,\beta,\gamma} \{h(Q, Q', x, y, z, \alpha, \beta, \gamma)\} \quad (1.11)$$

### 1.3.2. ACTIVIDAD ÓPTICA

La luz ordinaria tiende a oscilar en todos los planos. Al pasar por un filtro polarizador, la luz se polariza y oscila en sólo un plano. Las moléculas quirales tienen la propiedad de desviar (rotar) el plano de luz polarizada linealmente un cierto ángulo. Si rota la luz hacia la derecha se le denomina dextrógiro o (+). Si desvía el plano de luz hacia la izquierda se le llama levógiro o (-). La desviación del ángulo (rotación) específica fue estudiada por primera vez por el físico francés Jean Baptiste Biot (1774-1867). La ley descubierta por él lleva su nombre y se describe, para un compuesto ópticamente activo [10] por:

$$\alpha = \alpha_0 l c \quad (1.12)$$

siendo  $\alpha$  el ángulo rotado,  $\alpha_0$  una constante característica de la sustancia (denominada poder rotatorio específico),  $c$  la concentración en g/l y  $l$  la longitud de paso<sup>10</sup> en cm. La constante  $\alpha_0$  es característica para cada sustancia y es función de la longitud de onda.

El valor absoluto de  $\alpha$  es el mismo para cada par de enantiómeros, el dextrógiro toma el valor positivo mientras que el levógiro toma un valor negativo. Juntos, en una solución con concentraciones iguales de cada enantiómero, se cancelan los signos uno al otro dando un valor rotatorio de cero.

## 1.4. ESTUDIANDO CÚMULOS

Hay un considerable interés teórico y experimental en el estudio de cúmulos elementales en fase gaseosa y en estado sólido. Los cúmulos son de sumo interés debido a sus novedosas

<sup>9</sup>Siglas en inglés para la medida de quiralidad de Hausdorff (Hausdorff Chirality Measure).

<sup>10</sup>Camino óptico recorrido.

propiedades intrínsecas y debido a la posición central que ocupan entre la física molecular y la ciencia de materia condensada. Hay un gran rango de tamaños para las partículas, que van desde las moléculas con estados cuantizados hasta los microcristales con estados cuasi-continuos.

Se sabe que hay importantes efectos de tamaño en los cúmulos, como la dependencia de la temperatura de fusión con el tamaño, de su energía de ionización y su energía cohesiva [13]. El estudio de la evolución geométrica y electrónica de los cúmulos y de sus propiedades físicas y químicas son de un interés fundamental. En particular los cúmulos metálicos presentan importantes propiedades de reactividad, propiedades magnéticas y de conductividad eléctrica. La experimentación con este tipo de cúmulos hace uso de la propiedad de reactividad, en general los experimentos consisten de tres pasos: generación de los cúmulos, reacción y detección. La generación se hace con una fuente de vaporización láser, debida a la gran refractividad de los metales, la reacción ocurre en un lugar donde los cúmulos están en contacto íntimo con un gas reactivo, que usualmente está mezclado con un gas inerte. La detección se realiza mediante espectrometría de masas.<sup>11</sup>

El estudio teórico de las propiedades estructurales, vibracionales y electrónicas de los cúmulos se puede hacer con métodos de optimización global y de primeros principios (véase capítulo 2).

#### 1.4.1. CÚMULOS DE ORO

El oro [14] es un elemento químico de número atómico 79 situado en el grupo 11 de la tabla periódica. Su símbolo es Au (del latín aurum). El oro en fase macroscópica es un metal blando, brillante, amarillo, pesado, maleable, dúctil que no reacciona con la mayoría de productos químicos, pero es sensible al cloro.

Capas	2,8,18,32,18,1
Orbitales	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>
Electronegatividad	1.4, 2.4
Potencial de ionización 1	9.2257 eV
Potencial de ionización 2	20.521 eV
Estados de oxidación	3, 1

Cuadro 1.2: Propiedades electrónicas del oro en bulto, se ha escrito en rojo la configuración de los electrones de valencia.

El metal se encuentra normalmente en estado puro y en forma de pepitas y depósitos aluviales y es uno de los metales tradicionalmente empleados para acuñar monedas. Se utiliza en la joyería, la industria y la electrónica. Exhibe un color amarillo en bruto. Como es un metal blando, las aleaciones con otros metales con el fin de proporcionarle dureza son frecuentes. Se trata de un metal muy denso, con un alto punto de fusión y una alta afinidad electrónica<sup>12</sup>. Sus estados de oxidación<sup>13</sup> más importantes son +1 y +3. También se encuentra en el estado de oxidación +2, así como en estados de oxidación superiores, pero es menos frecuente.

<sup>11</sup>Técnica que permite analizar con una gran precisión la composición de diferentes elementos químicos e isótopos atómicos.

<sup>12</sup>Es la cantidad de energía absorbida por un átomo aislado, en fase gaseosa, para formar un ión negativo.

<sup>13</sup>Se refiere a las cargas netas de un átomo.

Radio atómico	1.79 Å
Radio iónico	0.85 Å
Radio covalente	1.34 Å
Volumen atómico	10.2 cm <sup>3</sup> /mol
Densidad (293 K)	19.32 g/cm <sup>3</sup>
Estructura cristalina	Cúbico centrado en las caras (fcc)
Constante de red ( $a$ )	4.079 Å

Cuadro 1.3: Propiedades estructurales del oro en bulto. La distancia a primeros vecinos:  $r_0 = \frac{a}{\sqrt{2}}$ .

Además, es un buen conductor del calor y de la electricidad, y no le afecta el aire ni la mayoría de agentes químicos. Tiene una alta resistencia a la alteración química por parte del calor, la humedad y la mayoría de los agentes corrosivos.

Por sus propiedades de alta conductividad eléctrica, el oro es ampliamente utilizado en computadoras, naves espaciales, motores de aviones y otros muchos productos. Su alta conductividad eléctrica y resistencia a la oxidación ha permitido un amplio uso como capas delgadas electrodepositadas sobre la superficie de conexiones eléctricas para asegurar una conexión buena, de baja resistencia. Como la plata, el oro puede formar fuertes amalgamas con el mercurio que a veces se emplea en empastes dentales. El oro nanométrico muestra una fuerte dependencia de sus propiedades ópticas con el tamaño, por ejemplo el oro coloidal (nanopartículas de oro) es una solución de color rojo (si las nanopartículas de oro tienen un tamaño menor a 100 nm) que se está estudiando en muchos laboratorios con fines médicos y biológicos. También es la forma empleada como pintura dorada en cerámicas. El isótopo  $\text{Au}^{198}$ , con un periodo de semidesintegración de 2.7 días, se emplea en algunos tratamientos de cáncer y otras enfermedades. Se emplea como recubrimiento de materiales biológicos. Se emplea como recubrimiento protector en muchos satélites debido a que es un buen reflector de la luz infrarroja. Se ha iniciado su uso en cremas faciales o para la piel. El oro no es un elemento esencial para ningún ser vivo, sin embargo algunos tiolatos<sup>14</sup> de oro se emplean como antiinflamatorios en el tratamiento de la artritis reumatoide y otras enfermedades reumáticas. No se conoce bien el funcionamiento de estas sales de oro. El uso de oro en medicina es conocido como crisoterapia.

En los cúmulos de oro las propiedades físicas y químicas están fuertemente ligadas al tamaño del cúmulo y su forma. Los cúmulos de oro son particularmente interesantes para aplicaciones en nanoelectrónica, catálisis y en la industria farmacológica. Para tales aplicaciones es necesario un conocimiento detallado de la estructura de los cúmulos. En investigaciones recientes se han encontrado estructuras quirales que muestran ser los isómeros más estables de nanopartículas de oro, desnudas o pasivadas con tioles, de varios tamaños; algunas de estas últimas muestran actividad óptica intensa revelando la existencia de quiralidad en estos cúmulos metálicos pasivados [15,29].

Los cúmulos aniónicos  $\text{Au}_n^-$  con  $n > 25$  átomos han sido caracterizados por estudios experimentales y teóricos, estos cúmulos muestran tener una diversidad estructural importante. Los cúmulos de pocos átomos  $\text{Au}_n^-$  con  $n < 11$  tienen estructuras planares y para  $n = 11, 12$  [18] se ha encontrado una transición estructural  $2D \rightarrow 3D$ . También se ha encontrado que  $\text{Au}_{20}^-$  tiene una estructura tetraédrica [16] y en un estudio reciente se ha encontrado que  $\text{Au}_n^-$

<sup>14</sup>Compuestos con radical -SH.

en el rango  $n = 16 - 18$  poseen estructuras huecas que han sido confirmadas con experimentos [17,18,19]. En estudios muy recientes, los cúmulos  $\text{Au}_n^-$  con  $n > 20$  también han sido caracterizados. Además se ha sugerido que el cúmulo  $\text{Au}_{32}$  tiene la estructura de fullereno<sup>15</sup> [20] (ver fig. 1.2). Por otro lado, Garzón et al. han propuesto estructuras desordenadas y de baja simetría para  $\text{Au}_{28}$  y  $\text{Au}_{55}$  [21]. Otros datos interesantes sugieren que el espectro de fotoemisión de  $\text{Au}_{34}^-$  muestra un gap de energía bastante prominente. El estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de los cúmulos  $\text{Au}_n^-$  es importante para entender su enlace químico y su dinámica de crecimiento.

El objetivo de este trabajo es encontrar la estructura correspondiente al estado base del cúmulo  $\text{Au}_{34}^-$  a una temperatura de 0 K y caracterizar sus propiedades estructurales, vibracionales y electrónicas, además de sus propiedades térmicas a temperaturas mayores.

### 1.4.2. MODELOS Y MÉTODOS

Durante muchos años se ha trabajado en la búsqueda de diferentes métodos que nos permitan calcular la energía total de un sistema y encontrar los mínimos globales en las hipersuperficies de energía que corresponden a una estructura atómica estable. Los procesos más importantes que se realizan en estos métodos son:

- Construcción de un modelo que describa las interacciones entre los elementos que constituyen el cúmulo; esto se puede lograr resolviendo la ecuación de Schrödinger y construyendo potenciales semiempíricos, para ello no se calculan todas las integrales electrónicas, sino que se aproximan un mayor o menor número de integrales, bien por medio de ajustes a datos experimentales o bien por ajustes a cálculos teóricos parciales.
- Una búsqueda de isómeros que correspondan a los de mínima energía a través de un algoritmo de optimización global.

Para realizar el primer proceso tenemos que encontrar un buen modelo que represente de manera precisa las interacciones atómicas.

### 1.4.3. MODELOS DE INTERACCIÓN

Las interacciones entre átomos o moléculas se modelan con métodos clásicos y cuánticos.

#### Métodos clásicos

Consisten en resolver las ecuaciones de movimiento de Newton para cada una de las partículas utilizando un potencial de interacción entre ellas. Existen diversos potenciales que simulan estas interacciones, entre ellos están los llamados potenciales semiempíricos, éstos son funciones que contienen parámetros ajustados para reproducir las propiedades de los materiales en bulto que se han obtenido experimentalmente, o por métodos cuánticos de primeros principios. En los cúmulos metálicos hay que considerar potenciales que tomen en cuenta la interacción de muchos cuerpos. Existen varios potenciales para simular sistemas metálicos, por ejemplo el de Gupta [22] o el de Sutton-Chen [23]. Estos potenciales se pueden utilizar en métodos de simulación como :

<sup>15</sup>Los fullerenos son la tercera forma más estable del carbono, tras el diamante y el grafito, se presentan en forma de esferas, elipsoides o cilindros, un ejemplo es  $C_{60}$  que se asemeja a un balón de fútbol, su estructura presenta 20 hexágonos y 12 pentágonos.

- Dinámica molecular [24]. Describe el movimiento de los átomos en un agregado aislado, originado por fuerzas internas que los mantienen unidos, este método requiere de una descripción de fuerzas de enlace, respecto del cual se determinará el movimiento de los átomos. La evolución del sistema correspondiente a las condiciones iniciales elegidas se determina resolviendo numéricamente las ecuaciones de movimiento de Newton mediante ciertos algoritmos.
- Recocido simulado (Simulated Annealing). Es una técnica de optimización que permite que el sistema explore la mayor parte del espacio fase disponible y encuentre el mínimo de más baja energía.

### Métodos cuánticos

Éstos métodos consisten principalmente en encontrar la función de onda para el sistema de partículas (núcleos y electrones) y son conocidos como métodos de primeros principios o *ab initio*. La ventaja es que no dependen de ningún parámetro que deba ajustarse a resultados anteriores, sin embargo dado que en el Hamiltoniano se consideran explícitamente todas las interacciones (núcleo-electrón, electrón-electrón), se deben hacer aproximaciones ya que es un problema de muchos cuerpos.

- Modelo de la jalea. Se considera un fluido de electrones en un fondo de iones positivos. Por simplicidad, no se toman en cuenta el movimiento y la distribución espacial de los iones y sólo se aproxima con una carga uniforme de fondo. Esto es permitido puesto que los electrones son más ligeros y más móviles que los iones. Las propiedades del sistema sólo dependen de la densidad de carga de los electrones, esto permite a primera aproximación calcular los acoplamientos energéticos debido a la interacción electrón-electrón, que básicamente es la competencia entre la energía potencial de Coulomb y la energía cinética de los electrones libres. Se toma la contribución electrónica, la del fondo y la de interacción entre ambas, que es constante por el apantallamiento<sup>16</sup> de los electrones. Esta aproximación se usa como base del método de Hartree-Fock.
- El método de Hartree-Fock (HF) [25]. Es un método aproximado para resolver las ecuaciones de la mecánica cuántica (también se conoce como método de campo auto-consistente). En este método la función de onda total la función de onda total se expande utilizando orbitales de una sola partícula. Esta aproximación reduce significativamente el trabajo computacional involucrado.
- Teoría de la funcional de la densidad electrónica (DFT) [25]. Tiene su base en dos teoremas, el primero dice que para cada material existe un potencial único que modela todas las interacciones entre las partículas que componen al sistema. El segundo teorema expresa que, usando una funcional y el potencial de interacción del sistema, se puede obtener la función de onda para su estado base.
- Método de Monte Carlo cuántico (QM) [25]. Es un algoritmo computacional que permite simular sistemas cuánticos con la idea de resolver el problema de muchos cuerpos. El método de Monte Carlo cuántico utiliza el método de Monte Carlo (clásico) para

---

<sup>16</sup>Si la densidad electrónica es uniforme el campo eléctrico de los electrones es homogéneo y muy débil en comparación al del núcleo, por lo que es opacado y es como si no hubiera cargas netas en cada punto del espacio.

evaluar integrales en muchas dimensiones que aparecen durante el cálculo. También permite una representación directa de los efectos de muchos cuerpos en la función de onda, con el costo de aumentar la incertidumbre estadística que puede ser reducida con más tiempo de simulación.

## CAPÍTULO 2

### METODOLOGÍA

#### 2.1. EL PROBLEMA

$\text{Au}_{34}^-$  es el primer cúmulo quirál detectado experimentalmente. Su quiralidad se detectó indirectamente mediante una asignación geométrica de la estructura del cúmulo utilizando difracción de electrones con una buena resolución [15], y además se obtuvieron algunas de sus propiedades electrónicas con espectroscopía fotoelectrónica (PES)<sup>1</sup> [15,46]. Estos experimentos junto con métodos y simulaciones computacionales mostraron que la estructura geométrica del cúmulo  $\text{Au}_{34}^-$  pertenece al grupo de simetría  $C_3$  o  $C_1$ . Ambas geometrías se consideran quirales. El objetivo de esta tesis es estudiar las propiedades estructurales, vibracionales y electrónicas del cúmulo de  $\text{Au}_{34}$  en sus estados neutro y cargado negativa y positivamente.

Para este trabajo se buscará la estructura de más baja energía correspondiente al mínimo global del  $\text{Au}_{34}$  neutro y cargado usando métodos computacionales de frontera utilizando mecánica cuántica. La estructura de mínima energía de  $\text{Au}_{34}^-$  considerando efectos cuánticos se obtiene mediante dos etapas. En la primera se realizará una optimización global de la estructura de los cúmulos utilizando algoritmos genéticos y el potencial semiempírico de muchos cuerpos (potencial de Gupta). En la segunda etapa se realizará una optimización local utilizando las fuerza calculadas con un método cuántico basado en DFT.

#### 2.2. MÉTODOS DE OPTIMIZACIÓN GLOBAL

El objetivo de estos métodos es encontrar el mínimo absoluto de la superficie de potencial; sin embargo, para poder estar seguros de que el mínimo global ha sido encontrado, sería necesario un tiempo de simulación infinito. Por lo tanto, aunque ninguno de estos métodos puede garantizar que se tiene el mínimo absoluto, es posible encontrar estructuras de mínima

---

<sup>1</sup>Siglas en inglés para espectroscopía fotoelectrónica (Photoelectron Spectroscopy).

energía y asignar un mínimo global estimado a partir de una comparación entre diferentes prospectos a mínimos.

### 2.2.1. ALGORITMOS GENÉTICOS

Cuando se usan potenciales empíricos para describir los enlaces en cúmulos, el objetivo es encontrar la configuración de los átomos que corresponda a la energía potencial más baja, es decir, el mínimo global en la hipersuperficie de potencial. Sin embargo, como el número de mínimos crece casi exponencialmente conforme se aumenta el tamaño del cúmulo, los métodos como Monte Carlo tradicional, la dinámica molecular y el recocido simulado encuentran serias dificultades para encontrarlo, es por esta razón que ha aumentado el uso de los algoritmos genéticos para la optimización de geometrías de cúmulos.

El método de algoritmos genéticos es una técnica de búsqueda de acuerdo con los principios de la evolución natural [27]. Emplea operadores que son análogos a los de los procesos evolutivos de cruce genético, mutación, y selección natural para explorar espacios de parámetros multidimensionales. Un algoritmo genético (GA) puede ser aplicado a cualquier problema donde las variables que van a ser optimizadas (genes) puedan ser codificadas para formar un cromosoma más fuerte, cada secuencia evolutiva representa una solución de prueba para el problema, lo que significa que se trata de una técnica de ensayo y error. Los operadores de GA pueden intercambiar la información entre las secuencias para desarrollar nuevas soluciones. Un GA funciona de manera paralela, es decir, muchas regiones del espacio del parámetro son investigadas simultáneamente y con la información referente a diferentes regiones del espacio del parámetro se heredan a las secuencias individuales por el procedimiento de cruce. De esta manera, la información genética se disemina a través de la población, para tiempos de simulación pequeños dependiendo de las condiciones iniciales exploraremos pequeñas regiones de la hipersuperficie de potencial, pero para tiempos suficientemente grandes un GA no depende de la geometría del cúmulo inicial, pues estrictamente para un tiempo de simulación infinito habremos cubierto la totalidad de la hipersuperficie de potencial. El uso de GA para optimizar geometrías de cúmulos fue usado por primera vez por Hartke, Xiao y Williams [28,29].

A continuación se presenta una breve descripción de un GA [27]:

#### La población inicial

La población inicial  $M$  de cúmulos (típicamente de 10 a 30) se genera al azar (generación cero). Las coordenadas cartesianas  $x$ ,  $y$  y  $z$  se eligen aleatoriamente. Entonces cada cúmulo se relaja por una minimización local de la energía potencial (ver 2.2.2) como función de las coordenadas de los cúmulos.

#### Aptitud

A cada cúmulo se le asigna un valor de la aptitud, basado en su energía potencial total ( $V_{cumulo}$ ), de tal manera que los cúmulos de menor energía tengan alta aptitud y los de mayor energía baja aptitud. Se usa una función exponencial para la aptitud ( $F_i$ ) del  $i$ -ésimo miembro de la población con ( $V_i = V_{cumulo}$ ):

$$F_i = \exp(-\alpha\rho_i) \text{ para } \alpha \in [0, 1] \quad (2.1)$$



y este factor de aptitud dinámica se escala definiendo:

$$\rho_i = \frac{V_i - V_{min}}{V_{max} - V_{min}} \quad (2.2)$$

donde  $V_{max}$  y  $V_{min}$  son los valores que corresponden a los cúmulos con máxima y mínima energía potencial en la generación actual y  $\alpha$  es una constante que cuando se escoge cercana a cero remarca el hecho de que se tiene la máxima aptitud cuando se ha encontrado el cúmulo de más baja energía potencial.

### Acoplamiento y cruce

Para seleccionar los padres, se toma un cúmulo de manera aleatoria y es aceptado para acoplamiento si su aptitud es mayor que un número aleatorio entre cero y uno, si este candidato es rechazado, se selecciona otro y el proceso se repite; en este sentido los cúmulos de menor energía tienen mayor probabilidad de ser seleccionados para acoplamiento, para después heredar sus características estructurales, para ello se le aplica la operación de cruce que se hace usando el operador de cruce, empalme y corte de *Deaven* y *Ho* [31], este operador básicamente hace rotaciones aleatorias sobre los cúmulos padres alrededor de dos ejes perpendiculares, después los cúmulos son cortados horizontalmente (se corta con el plano  $xy$ ) y los fragmentos complementarios se empalman, en el caso de cúmulos homoatómicos para hacer el cruce se seleccionan las  $n - m$  coordenadas del cúmulo que tienen el valor de  $z$  más alto y estas constituirán al primer padre, para constituir al segundo padre se toman las últimas  $m$  coordenadas que tienen el valor de  $z$  más bajo, finalmente los dos conjuntos de coordenadas se combinan para dar como resultado un cúmulo hijo de  $n$  átomos. El acoplamiento continúa hasta un determinado número de evoluciones o generaciones, el número de acoplamientos es alrededor de 80% del tamaño de la población, este número corresponde a la cantidad de descendientes acoplados  $N_c$  y antes de ser seleccionado para mutación, el cúmulo hijo es localmente minimizado con gradiente conjugado (véase 2.3.6).

### Mutación

Mientras que el acoplamiento y la operación de cruce conducen a la mezcla del material genético en el descendiente, ningún material genético nuevo se introduce. En un intento por evitar un estancamiento en la población i.e., mantener diversidad de la población, se introduce el operador de mutación. Dentro de nuestro GA, la mutación se realiza sobre los  $N_{ac}$  descendientes acoplados, y cada cúmulo hijo tiene igual probabilidad ( $P_{mut}$ ) de ser transformado. Los operadores de mutación que son empleados son los de mutación de reemplazo del cúmulo, que implican sustituir el cúmulo elegido con otro, el cual se genera al azar y se tienen al final  $N_{mut}$  cúmulos mutados.

Después de la mutación, los  $N_{mut}$  cúmulos se minimizan localmente.

### Selección natural

La siguiente etapa del GA implica seleccionar  $N_{pop}$ , que es el número de cúmulos con energía más baja, con ellos se forma la siguiente generación, después se combinan los conjuntos  $\{N_{pop}\}$  y  $\{N_{ac}\}$  en orden de energía potencial y se forma una nueva generación con los más bajos. El proceso completo de acoplamiento, mutación, y selección se repite para un número específico ( $N_{gen}$ ) de generaciones.

### ALGORITMO SIMBIÓTICO

Para cúmulos del tamaño que estudiamos, el potencial interatómico es de corto alcance en comparación al tamaño del cúmulo, entonces los vecinos más cercanos a un átomo están más ligados que otros átomos más externos y las coordenadas de los vecinos más cercanos a un átomo contribuyen más a la función de aptitud, entonces si agrupamos en celdas y después desarrollamos una simbiosis<sup>2</sup> entre ellas, la función de aptitud es más óptima que la función de aptitud del cúmulo completo como un sólo sistema.

El algoritmo simbiótico [32] comienza generando una configuración inicial aleatoria de las coordenadas de los  $n$  átomos en el cúmulo, que están encerrados en una esfera de un radio  $r = 4.45(n/75)^{\frac{1}{3}}$ , que es generado heurísticamente (en Å) y da un volumen inicial donde el proceso de optimización es más eficiente. Para evitar salirse de la esfera, los genes correspondientes a las coordenadas cartesianas de los átomos se codifican en una plantilla de forma binaria de 8 bits, después se define una celda esférica (ver cuadro 3.1) que se centra en el primer átomo que aparece en la secuencia genética. Para las generaciones distintas a la generación cero este radio sufre un incremento; las variables correspondientes a las coordenadas de los átomos que están dentro de la celda son mutuamente optimizadas con el método GA anterior y la aptitud se define en términos de la ecuación 2.1. Los  $n - m$  átomos fuera de la celda son fijos, pero dan una contribución energética a la energía de la celda, la energía efectiva en la celda depende de la configuración de los átomos dentro de la celda y de la configuración de los átomos restantes. Las coordenadas de los átomos dentro de la celda se desarrollan hasta que la mejor energía efectiva en la celda no cambien en 7 generaciones consecutivas. Hasta aquí la simbiosis se hace entre la celda y los átomos restantes de manera que la secuencia genética de la plantilla esté actualizada con las coordenadas optimizadas de la celda para así conseguir una energía más baja para el cúmulo completo. La siguiente celda se define de manera análoga, solo que se centra en el segundo átomo de la secuencia genética. El proceso simbiótico se repite hasta que la mejor energía para el cúmulo completo no cambie en 15 generaciones consecutivas (eventos simbióticos), si se cumple, el cúmulo completo se optimiza localmente aplicando gradiente conjugado.

#### 2.2.2. EL POTENCIAL DE GUPTA

El potencial de Gupta para el enlace metálico esta basado en la aproximación del segundo momento de la densidad de estados electrónicos en el modelo de amarre fuerte, el cual aproxima el Hamiltoniano de una red cristalina por la suma de Hamiltonianos independientes de átomos aislados situados en cualquier punto de la red, las funciones de onda que son solución del Hamiltoniano de un solo átomo se suponen casi nulas para distancias superiores a la constante de red, entonces la interacción entre los átomos es fuerte sólo en el corto alcance. El potencial de Gupta contiene un término atractivo de la banda efectiva (debido a la gran densidad de estados de la banda  $d$ ) y un potencial repulsivo entre pares que es de corto alcance. Para un cúmulo de  $n$  átomos, se expresa de la siguiente manera [33]:

$$V_{cumulo} = \sum_{j=1}^n V_j \quad (2.3)$$

<sup>2</sup>Tipo de interacción biológica en la cual una especie no puede vivir sin la otra, es decir, se benefician mutuamente.

donde  $V_j$  es:

$$V_j = A \sum_{i(\neq j)=1}^n \exp[-p(r_{ij}/r_0 - 1)] - \zeta \left( \sum_{i(\neq j)=1}^n \exp[-2q(r_{ij}/r_0 - 1)] \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.4)$$

El primer término representa la repulsión de Born-Mayer y el segundo la energía cohesiva del enlace metálico de  $n$  cuerpos. Los parámetros  $p$  y  $q$  dependen del tipo de átomo y se obtienen ajustando a la distancia de equilibrio del bulto y las constantes elásticas, el valor de  $A$  se obtiene minimizando la energía cohesiva del bulto fcc y  $\zeta$  se ajusta al módulo del bulto. Se escogen unidades reducidas en las que  $r_0 = 1$ , donde  $r_0$  es la distancia a primeros vecinos en la red fcc. Este potencial se usa para modelar cúmulos metálicos, así como materiales metálicos en bulto, aunque el potencial de Gupta fue hecho para reproducir las propiedades de bultos metálicos, las cuales difieren a las de los correspondientes cúmulos que compiten para ser mínimos, en principio no se esperaría tener una buena estimación de las propiedades de estos cúmulos y para tener una aproximación más decente, por ejemplo habría que relajarlos con un método que considere el hecho de que para un cúmulo hay efectos cuánticos más intensos que los que predice el potencial de Gupta, en la figura 2.1 se muestra el comportamiento potencial de Gupta como función de la distancia.

$A$ (eV)	$\zeta$ (eV)	$p$	$q$	$r_0$ (Å)
0.2061	1.79	10.229	4.036	2.88

Cuadro 2.1: Parámetros del potencial de Gupta para el caso de Au [33].

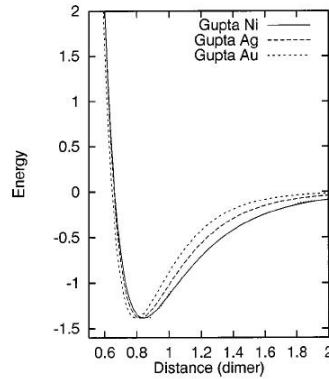


Figura 2.1: El potencial de Gupta para el oro y algunos metales de transición, las distancias se toman en unidades de  $r_0$ , característico de cada metal [33].

## 2.3. MÉTODOS DE PRIMEROS PRINCIPIOS

La idea principal detrás de estos métodos es estudiar los sistemas de muchos átomos como sistemas de muchos cuerpos compuestos del núcleo y los electrones, y tratarlos de acuerdo a los métodos de primeros principios de la mecánica cuántica, sin introducir ningún parámetro empírico. Se usan para estudiar la estructura electrónica de los sólidos, superficies y cúmulos atómicos de la forma más exacta posible permitida por los algoritmos computacionales modernos, también se les llama métodos *ab initio*.

### 2.3.1. LA APROXIMACIÓN DE HARTREE-FOCK

El método de Hartree-Fock (HF) es una forma aproximada de las ecuaciones de mecánica cuántica para fermiones, muy utilizada en química teórica (donde también se conoce como método de campo autoconsistente). Esto se debe a que sus ecuaciones, basadas en orbitales de una partícula, son más accesibles computacionalmente que cuando se usan métodos basados en funciones de onda de muchas partículas.

La aproximación de Hartree-Fock es de enorme utilidad conceptual para los químicos teóricos. Este esquema de cálculo es un procedimiento iterativo para calcular la mejor solución a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, para moléculas aisladas en su estado fundamental. La interacción de un único electrón en un problema de muchos cuerpos con el resto de los electrones del sistema se aproxima promediando como una interacción entre dos cuerpos (tras aplicar la aproximación de Born-Oppenheimer<sup>3</sup>). De esta forma, se puede obtener una aproximación a la energía total de la molécula. Como consecuencia, se calcula la energía de intercambio de forma exacta, sin tomar en cuenta el efecto de la correlación electrónica.

La base del método de Hartree-Fock es suponer que la función de onda de muchos cuerpos es un determinante de Slater de orbitales de una partícula. Esto garantiza la antisimetría de la función de onda y considera la energía de intercambio. Sin embargo, no considera efectos de correlación que no necesariamente son despreciables. A partir de esta suposición, se puede aplicar el principio variacional de la mecánica cuántica para encontrar la energía del estado base de un cúmulo. Con ello se encuentra una ecuación de autovalores para los orbitales de una partícula.

El punto de partida para el cálculo Hartree-Fock es un conjunto de orbitales aproximados. Para un cálculo atómico, éstos son típicamente los orbitales de un átomo hidrogenoide (un átomo con una carga nuclear cualquiera pero con un sólo electrón). Para cálculos moleculares o cristalinos, las funciones de onda iniciales son típicamente una combinación lineal de orbitales atómicos. Esto da una colección de orbitales monoeléctricos, que por la naturaleza fermiónica de los electrones, debe ser antisimétrica, lo que se consigue mediante el uso del determinante de Slater. El procedimiento básico fue diseñado por Hartree, y Fock incorporó la idea de intercambio de la función onda de fermiones del mismo espín. Una vez construida la función de onda inicial, se elige un electrón y el efecto de todos los demás electrones se concentra en un potencial efectivo, por este motivo, se llama a veces a este método un procedimiento de campo promedio. Esto da un electrón en un campo definido, para el que se puede resolver la ecuación de Schrödinger, dando una función de onda ligeramente diferente para este electrón. Entonces, el procedimiento se repite para cada uno de los otros electrones hasta completar un paso del procedimiento. De esta forma, con la

<sup>3</sup>Permite desacoplar el movimiento nuclear del movimiento electrónico, ya que por su tamaño y baja movilidad, el núcleo ve a los electrones como nubes de carga y los electrones ven estático al núcleo.

nueva distribución electrónica se construye un nuevo potencial efectivo. El procedimiento se repite, hasta alcanzar la convergencia (hasta que el cambio entre un paso y el siguiente es lo suficientemente pequeño).

El Hamiltoniano asociado a la aproximación de Hartree Fock es [25]:

$$H = \sum_i H_0(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} U(i,j) \quad (2.5)$$

La parte de un electrón esta compuesta de la energía cinética y del potencial de Coulomb del núcleo en unidades reducidas:

$$H_0(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_j \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (2.6)$$

donde  $Z_j$  es la carga del núcleo asociado al  $j$ -ésimo átomo, finalmente la interacción de Coulomb entre electrones en unidades reducidas está dada por:

$$U(i,j) = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.7)$$

Después de resolver el problema variacional (sólo para el estado base) tenemos la ecuación de Hartree-Fock:

$$H_{HF}(i)\psi_\lambda(i) = \epsilon_\lambda \psi_\lambda(i) \quad (2.8)$$

$$\begin{aligned} H_{HF}(i) &= H_0(i) + I(i) + J(i) \\ I(i)\psi_\lambda(i) &= \sum_{\nu=1}^N \sum_{s_j} \int \frac{\psi_\nu^*(j)\psi_\nu(j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_j \psi_\lambda(i). \\ J(i)\psi_\lambda(i) &= - \sum_{\nu=1}^N \sum_{s_j} \int \frac{\psi_\nu^*(j)\psi_\lambda(j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_j \psi_\nu(i). \end{aligned}$$

El operador  $I(j)$  es el operador de Hartree y  $J(i)$  es el operador de Fock o de intercambio. En este esquema de cálculo no se toma en cuenta que los electrones están correlacionados por la repulsión coulombiana, el término de intercambio expresa que los electrones del mismo espín tienen poca repulsión coulombiana y no toma en cuenta la correlación entre los electrones de espín opuesto, y en la realidad estos son los que están mas correlacionados, por esto, el método de Hartree-Fock da una sobrestimación de las energías, este método trata a los electrones de espín opuesto como si no hubiera repulsión coulombiana entre ellos, lo cual no sucede en la naturaleza, pues por el principio de exclusión de Pauli estos estados son los que se forman, y la repulsión coulombiana asociada a ellos es mayor, lo que hace bajar la energía respecto a la que se calcula con el método de Hartree-Fock.

### 2.3.2. LA TEORÍA DE LA FUNCIONAL DE LA DENSIDAD ELECTRÓNICA

Otro método de primeros principios es la teoría de la funcional de la densidad electrónica que tiene su base en dos teoremas, el primero dice que para cada material existe un potencial único que modela todas las interacciones entre las partículas que componen al sistema, y el segundo expresa que usando una funcional y el potencial de interacción del sistema, se puede

obtener la función de onda para su estado base. Como una alternativa a la aproximación de Hartree-Fock, uno puede reemplazar las interacciones tipo electrón-electrón por algún potencial efectivo actuando sobre los electrones. En esta teoría la energía de correlación-intercambio es expresada como una funcional de la densidad de carga electrónica resultante y los estados electrónicos son resueltos por autoconsistencia de la misma manera como se hace en la aproximación de Hartree-Fock.

En 1964, Hohenberg y Khon consideraron el estado base de una gas de electrones en un potencial externo  $v(r)$  (el del núcleo), y probaron el siguiente teorema:

Hay una funcional universal  $F[\rho(\mathbf{r})]$  de la densidad de carga electrónica que determina la energía total del sistema electrónico por [25]:

$$E = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.9)$$

La energía total  $E$  tiene un mínimo cuando la densidad de carga  $\rho(\mathbf{r})$  coincide con la distribución de carga total bajo el potencial  $v(r)$ . Esta teoría es exacta cuando el estado base no tiene degeneración.

La implementación más común de la teoría de la funcional de la densidad electrónica es el método de Khon-Sham [25]. En la forma de Khon-Sham, el complicado problema de muchos cuerpos, es decir electrones interactuantes sujetos a un potencial externo y estático, se reduce a un problema más sencillo de electrones no interactuantes moviéndose en un potencial efectivo [25, 35, 36, 37, 38]. El potencial efectivo incluye al potencial externo y los efectos del potencial Coulombiano entre electrones, es decir las interacciones de intercambio y correlación, pero modelar estas dos últimas interacciones en el esquema de Khon-Sham es complicado, así que se hace una aproximación, que es la aproximación de la densidad local (LDA) [25]. Esta aproximación está basada en la energía de intercambio de un gas de electrones uniforme que viene del modelo de Thomas-Fermi<sup>4</sup> [25] y de este se ajusta la energía de correlación para un gas uniforme de electrones. También se puede usar una aproximación más realista, la de gradiente generalizado (ver 2.3.5), que se usa en este trabajo [25, 38, 39, 40, 41].

### 2.3.3. COMBINACIÓN LINEAL DE ORBITALES ATÓMICOS

Una combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO) es la superposición de los orbitales atómicos y es una técnica para calcular los orbitales moleculares en física cuántica. Las configuraciones de los electrones en los átomos se describen como funciones de onda. En un sentido matemático, estas funciones de onda son el sistema de funciones base que describen los electrones de un átomo dado.

Este método fue introducido en 1929 por Lennard-Jones con la intención de describir los orbitales moleculares de moléculas diatómicas y así entender la naturaleza de su enlace químico, en ese mismo año Slater encontró una manera de expresar funciones de onda moleculares en términos de funciones de onda atómicas considerando el hecho de que los electrones son fermiones, mediante determinantes de Slater de orbitales atómicos.

La descripción matemática es:

$$\phi_i = \sum_r c_{r_i} \chi_r, \quad (2.10)$$

---

<sup>4</sup>Postula que los electrones están uniformemente distribuidos alrededor del núcleo.

aquí  $\phi_i$  es un orbital molecular representado como la suma del producto de los orbitales atómicos  $\chi_r$  y los  $n$  coeficientes  $c_{r_i}$ . Los coeficientes son los pesos de las contribuciones de los  $n$  orbitales atómicos al orbital molecular.

Los orbitales moleculares se expresan así como combinaciones lineales de las funciones de la base, y la base está formada por funciones de un electrón centradas en los núcleos de los átomos componentes de la molécula. Los orbitales atómicos usados son, típicamente los del hidrógeno, ya que son analíticamente conocidos, pero también hay otras opciones posibles, como funciones gaussianas. Los coeficientes de la combinación lineal se determinan al minimizar la energía total del sistema.

### 2.3.4. LA APROXIMACIÓN DEL PSEUDOPOTENCIAL

Usualmente los electrones del carozo no son importantes para describir la naturaleza del enlace entre átomos, y sí lo son los electrones de valencia, que se encuentran rodeando al carozo. Una técnica conveniente que desprecia a los electrones de carozo es la aproximación del pseudopotencial. En este esquema, el potencial efectivo de un electrón está dado por la suma de este pseudopotencial y el potencial de Coulomb debido al promedio de la densidad de los otros electrones de valencia. El pseudopotencial que conserva la norma se construye imponiendo que las pseudofunciones de onda tengan el mismo valor (como la función de onda real) fuera de un radio de corte  $r_c$  que indica el radio de la región donde se encuentra el carozo. De esta manera la norma de la pseudofunción tiene el mismo valor que la función real dentro del carozo. La pseudofunción se construye tan suave como sea posible dentro de la esfera de radio  $r_c$  y se conecta continuamente con la función de onda real, es decir, tienen el mismo valor y la misma derivada que la función real en el radio de corte. Los pseudopotenciales son usualmente no locales pues dependen de múltiplos enteros arbitrarios de vectores primitivos en la red recíproca ( $\mathbf{G}, \mathbf{G}'$ ), que modelan las posiciones electrónicas [25]:

$$V_{pp}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') = V_{local}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + \sum_l V_{nolocal,l}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}'). \quad (2.11)$$

La forma explícita para la aproximación no local es computacionalmente inconveniente, Kleinman y Bylander propusieron una forma separable que tiene ventajas computacionales [35,36]:

$$V_{nolocal}^{KB}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = \frac{\sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\hat{\mathbf{q}}) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{q}}')}{\Omega \int \Phi_l^2(r) V_{nolocal,l}(r) r^2 dr} \left[ \int \Phi_l(r) V_{nolocal,l}(r) j_l(qr) r^2 dr \right]^2 \quad (2.12)$$

donde  $\Omega$  es el volumen de la celda unitaria en el espacio recíproco,  $V_{nolocal,l}(r)$  es un potencial efectivo que resume las interacciones electrónicas dentro y fuera del carozo,  $j_l$  es la función esférica de Bessel;  $l, m$  indican el número cuántico de momento angular y el número cuántico magnético,  $Y_{lm}(\hat{\mathbf{q}})$  los armónicos esféricos y  $\Phi_l(r)$  la función de onda radial. En la construcción del pseudopotencial que conserva la norma hay parámetros arbitrarios, como el radio de corte, las condiciones de conectividad en  $r_c$  y la elección de la pseudofunción en  $r < r_c$ . Escogiendo los parámetros arbitrarios es posible reducir la energía de corte y hacer más exacta la aproximación, para hacerlo Troullier y Martins encontraron una forma para hacer eficiente la manera de conectar la pseudofunción con la función de onda real en  $r = r_c$  [37]:

$$V_{nolocal,l}(r) = V_{apantallado,l}(r) = \begin{cases} V_{AE}(r) & \text{si } r \geq r_c \\ \epsilon_l + \frac{l+1}{r} \frac{p'(r)}{2} + \frac{p''(r)+[p'(r)]^2}{2} & \text{si } r \leq r_c, \end{cases}$$

donde  $V_{AE}(r)$ , es el potencial de los electrones de valencia,  $p$ , es un polinomio de grado 4 y  $\epsilon_l$  es el eigenvalor de energía asociado a la ecuación de Kohn-Sham (ver [35]). En la forma de Kleinman y Bylander se pueden generar estados fantasma que no tienen ningún significado físico y pueden alterar el cálculo de importantes propiedades físicas químicas.

### 2.3.5. APROXIMACIÓN DE GRADIENTE GENERALIZADO (GGA)

Hemos visto que en DFT la energía de correlación e intercambio se expresa como una funcional de la densidad electrónica y la energía total  $E$  tiene un mínimo cuando la densidad electrónica  $\rho$  coincide con la distribución de carga total bajo el potencial efectivo de los electrones, y esta densidad de carga se piensa en primera aproximación homogénea e uniforme. Existen aproximaciones más sofisticadas para la funcional de intercambio y correlación, conocidas como aproximaciones de gradiente generalizado [38], estas son semilocales, ya que consideran en cada punto el valor de la densidad y sus gradientes. Para algunas propiedades, estas aproximaciones dan mejores resultados que LDA, en particular para geometrías moleculares y energías del estado fundamental, aunque para otras no representan una mejora sustancial. Si la densidad electrónica es no uniforme, la energía de correlación-intercambio se desvía respecto de la del gas de electrones uniforme [39]. Esta desviación puede ser expresada en términos del gradiente y derivadas espaciales de la densidad de carga superiores. El método GGA más simple fue propuesto en 1996 por Perdew y Wang [41].

Dentro de esta aproximación, la energía de intercambio y correlación se puede expresar como [41] :

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int d^3 r n \epsilon_X^{\text{unif}}(n) F_{XC}(r_s, \zeta, s), \quad (2.13)$$

donde  $F_{XC}$  es el factor de fortalecimiento (enhancement), que incorpora la no localidad de la aproximación GGA y se evalúa numéricamente,  $n$  es la densidad de carga electrónica,  $\epsilon_X^{\text{unif}}$  es la funcional de intercambio y correlación cuando la densidad electrónica es uniforme. El factor de fortalecimiento  $F_{XC}$  depende del radio local de Seitz  $r_s^5$ , de  $s$ , que es una densidad adimensionalizada del gradiente<sup>6</sup> y de  $\zeta^7$ , que es la densidad relativa de espines, la cual es cero cuando tenemos un sistema no sujeto a campo magnético.

### 2.3.6. MINIMIZACIÓN TIPO GRADIENTE CONJUGADO

El método de gradiente conjugado para la minimización de una función  $F(\mathbf{x})$  es uno de los métodos más rápidos y poderosos. Supongamos que se quiere minimizar la funcional  $F(\mathbf{x})$ , la cual puede ser expresada en general como:

$$F(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \mathbf{x}^\dagger \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{x} \quad (2.14)$$

<sup>5</sup>Es el radio asociado al elemento de volumen que ocupan los electrones en un cúmulo,  $r_s = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{\frac{1}{3}}$

<sup>6</sup> $s = \frac{|\nabla n|}{2n(3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}}$

<sup>7</sup> $\zeta = \frac{n \uparrow - n \downarrow}{n}$



donde  $\mathbf{A}$  es una matriz Hermitiana. El problema de minimización se expresa como :

$$\nabla F(\mathbf{x}) = \mathbf{A} \cdot \mathbf{x} = 0 \quad (2.15)$$

Usualmente se conoce la forma de la funcional  $F(\mathbf{x})$  pero no  $A$ . Supongamos una aproximación inicial  $\mathbf{x} = \mathbf{x}_i$ , el vector de descenso rápido  $\mathbf{s}_i$  se define como:

$$\mathbf{s}_i = -\nabla F(\mathbf{x}_i) = -\mathbf{A} \cdot \mathbf{x}_i \quad (2.16)$$

Ahora se busca un mínimo en el punto  $\mathbf{x} = \mathbf{x}_{i+1}$  sobre la dirección  $\mathbf{h}_i$  empezando del punto  $\mathbf{x}_i$ , es decir:

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i + \alpha_i \mathbf{h}_i \quad (2.17)$$

Se prueba que el mínimo ocurre en el punto donde la dirección de descenso rápido en el punto  $\mathbf{x}_{i+1}$  es ortogonal a  $\mathbf{h}_i$ , lo que significa:

$$\mathbf{h}_i^\dagger \cdot \nabla F(\mathbf{x}_{i+1}) = -\mathbf{h}_i^\dagger \cdot \mathbf{s}_{i+1} = 0. \quad (2.18)$$

Las  $\{\alpha_i\}$  y las direcciones conjugadas se encuentran de acuerdo al siguiente conjunto de ecuaciones:

$$\mathbf{h}_i \cdot \mathbf{A} \mathbf{h}_k = 0 \quad \text{para } i \neq k \quad (2.19)$$

$$\alpha_i = \frac{\mathbf{s}_i^\dagger \cdot \mathbf{h}_i}{\mathbf{h}_i^\dagger \cdot \mathbf{A} \mathbf{h}_i} \quad (2.20)$$

De esta manera se encuentra una dirección donde es mas eficiente variar el vector inicial para encontrar el mínimo. En nuestro caso este método se usará para optimizar la geometría de cúmulos y obtener la estructura de más baja energía.

### 2.3.7. SIESTA

Cuando se está interesado en estudiar las propiedades estructurales y electrónicas de cúmulos, moléculas o sólidos mediante cálculos de primeros principios existen códigos computacionales que incorporan los métodos mencionados anteriormente con sus aproximaciones, uno de ellos es el código SIESTA, el cual se usa en este trabajo por ser uno de los más eficientes para hacer optimización local con DFT, ya que escala linealmente el tiempo de cómputo con el tamaño del cúmulo.

En el código SIESTA [42] (iniciativa española para las simulaciones electrónicas con millares de átomos) están implementados los métodos mencionados anteriormente y sirve para realizar cálculos de primeros principios y así averiguar la estructura electrónica de cúmulos, moléculas y sólidos, la versión que usamos fue la 1.2.18.

Sus principales características son:

- Utiliza el método DFT en la aproximación LDA o GGA. En este trabajo se utiliza la aproximación GGA.
- Utiliza pseudopotenciales que conservan la norma en la forma de Kleinman-Bylander.
- La base esta formada por combinaciones lineales de orbitales atómicos numéricos (LCAO).

- El potencial de intercambio correlación se realiza proyectando las funciones de onda y la densidad electrónica en el espacio real.
- Está escrito en Fortran90.
- Se puede compilar de manera serial o paralela. En nuestro caso se hizo de manera serial.

El código SIESTA permite obtener el cálculo de algunas propiedades físicas como:

- Energías totales.
- Configuración geométrica de las estructuras relajadas.
- Fuerzas atómicas.
- Densidad de estados electrónicos.
- Tensor de esfuerzos.
- Momento dipolar eléctrico.

## 2.4. CANTIDADES FÍSICAS

Algunas de las cantidades físicas asociadas al estudio de cúmulos y que aquí nos interesan son: las energías totales, las geometrías relajadas, la medida de quiralidad de Hausdorff, la densidad de estados electrónicos, el factor de estructura, las frecuencias vibracionales, las energías de punto cero y la energía libre.

### 2.4.1. ENERGÍAS TOTALES

Se utilizó la teoría de la funcional de la densidad electrónica [42], usando pseudopotenciales que conservan la norma según 2.3.4 y una combinación lineal de orbitales atómicos numéricos. Este conjunto base incluye orbitales tipo doble-zeta y orbitales de polarización. Para la funcional de intercambio y correlación se utiliza GGA incorporando la parametrización de Perdew, Burke y Ernzerhof [41]. Las funciones base y la densidad electrónica se proyectan sobre una malla espacial para su evaluación, y en base a estas se calculan los potenciales de Hartree y de intercambio y correlación. Es importante decir que para el caso del oro el pseudopotencial considera 11 electrones de valencia ( $5d^{10}6s^1$ ), usando la parametrización de Troullier y Martins, este pseudopotencial se utiliza en su forma no local propuesta por Kleinman y Bylander. El código SIESTA utiliza las funciones de onda radiales con un radio de corte, de tal manera que fuera de este radio la función de onda radial vale cero. Además de los orbitales atómicos para los electrones de valencia, es necesario incluir orbitales de polarización, pues estos toman en cuenta la deformación producida por la formación de enlaces. Para los orbitales de polarización también se utilizan funciones doble-zeta. La forma del Hamiltoniano electrónico utilizado es:

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I V_I^{local}(\mathbf{r}) + \sum_I \hat{V}_I^{KB}(\mathbf{r}) + V^H(\mathbf{r}) + V^{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

donde  $\hat{T} = -\frac{1}{2}\nabla^2$  es el operador de energía cinética,  $I$  es el índice del átomo,  $V^H(\mathbf{r})$  y  $V^{xc}(\mathbf{r})$  son los potenciales de Hartree y de intercambio-correlación;  $V_I^{local}$  y  $\hat{V}_I^{KB}$  son la

parte local y no local (en la forma de Kleinman y Bylander) del pseudopotencial para el átomo  $I$ . Los elementos de matriz de los dos primeros términos son calculados en el espacio recíproco y se tabulan como función de las distancias interatómicas, los otros son calculados en el espacio real utilizando una malla tridimensional. A partir del Hamiltoniano descrito en la ecuación 2.21 el programa SIESTA evalúa la energía total del sistema de acuerdo a la siguiente expresión:

$$E^{KS} = \sum_{\mu\nu} H_{\mu\nu} \rho_{\nu\mu} - \frac{1}{2} \int V^H(r) \rho(r) d^3r + \int (\epsilon^{xc}(r) - V^{xc}(r)) \rho(r) d^3r + \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (2.22)$$

donde  $I$  y  $J$  son los índices de los átomos,  $R_{IJ} = |R_J - R_I|$ , el último término representa la repulsión electrostática entre núcleos,  $\rho$  es la densidad electrónica,  $\rho_{\nu\mu}$  son los elementos de matriz del operador de densidad que se usan para evaluar el valor esperado del Hamiltoniano de la ecuación 2.21,  $\epsilon^{xc} \rho(\mathbf{r})$  es la densidad de energía de intercambio-correlación.

#### 2.4.2. MEDIDA DE QUIRALIDAD DE HAUSDORFF (HCM)

Para calcular el HCM se usó un programa hecho en fortran 90, en el cual está implementado lo que se describió en la sección 1.3, el programa básicamente resuelve el problema de minimización de la distancia de Hausdorff que consiste en hallar el grado de superposición óptima para un par de enantiómeros con tres grados de libertad rotacionales y tres grados de libertad traslacionales. Este programa calcula el índice de quiralidad de moléculas y cúmulos, mediante la medida de quiralidad de Hausdorff.

#### 2.4.3. DENSIDAD DE ESTADOS ELECTRÓNICOS (DOS)

Es la manera en que se distribuyen los estados energéticos de los electrones en el cúmulo, los eigenvalores de Khon y Sham se obtienen de la expresión para la energía electrónica de la ecuación 2.22, los cuales si son muy próximos, generan una cantidad de estados electrónicos para el cúmulo en una vecindad de energía, la cual es la densidad de estados electrónicos que se puede calcular con el código SIESTA. HOMO y LUMO son siglas para la energía más alta de los orbitales moleculares ocupados y la energía más baja de los orbitales moleculares desocupados, al restarlos se obtiene la brecha o gap de energía, el cual es una medida de la excitabilidad de la molécula o cúmulo, así entre más pequeño sea este gap, la molécula o cúmulo puede ser excitado más fácilmente. El nivel de la energía de Fermi se refiere al estado energético más grande ocupado por un sistema cuántico de fermiones a temperatura de 0 K.

#### 2.4.4. FACTOR DE ESTRUCTURA

Para la comparación de las estructuras encontradas, los factores de estructura correspondientes a las configuraciones geométricas se calculan de acuerdo a la difracción con rayos X [34]:

$$I(s) = \sum_{i,j}^n f_i f_j \frac{\sin(2\pi s r_{ij})}{2\pi s r_{ij}} \quad (2.23)$$

La expresión anterior es la intensidad de difracción de los rayos X al pasarr por el cúmulo y corresponde a la transformada de Fourier discreta sobre el espacio de distancias interatómicas, donde  $s = 2 \sin(\theta)/\lambda$  y  $\theta$  y  $\lambda$  son el ángulo y la longitud de onda de los rayos

X incidentes respectivamente,  $r_{ij}$  es la distancia en unidades reducidas entre los átomos  $i$  y  $j$  del cúmulo, y los factores de dispersión  $f_i$  y  $f_j$  tienen el valor de 1. La descripción que da el factor de estructura es relativamente independiente del tamaño y la morfología, la información estructural de cúmulos de tamaño nanométrico es muy limitada, aunque el factor de estructura da poca información sobre la morfología de un cúmulo es de utilidad al menos para identificar diferencias locales entre un par de cúmulos. Para una apropiada comparación con el experimento se introduce el factor  $\exp(-Bs^2/2)$  debido a los efectos térmicos [43,44], que es un factor de amortiguamiento que modula la intensidad de difracción que en general es inelástica. El valor de  $B$  es independiente del tamaño del cúmulo y según la referencia 43 tiene un valor de  $0.013 \text{ nm}^2$  para el caso del oro.

#### 2.4.5. FRECUENCIAS VIBRACIONALES

Las fuerzas existentes en los átomos del cúmulo se calculan usando el teorema de Hellmann-Feynman y el espectro vibracional se obtiene calculando la matriz de constantes de fuerza en equilibrio:

$$\Phi_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{R}_i \partial \mathbf{R}_j} = -\frac{\partial \mathbf{F}_j}{\partial \mathbf{R}_i} = -\frac{\partial \mathbf{F}_i}{\partial \mathbf{R}_j}. \quad (2.24)$$

Para hacer patentes las tres dimensiones se puede sustituir el subíndice  $i$  del átomo por  $i, \alpha$  y  $\alpha$  representa  $x, y, z$ . Bajo la aproximación armónica para un cúmulo aislado, que no tenga perturbaciones vibracionales externas (forzamientos), tenemos:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{R}_i(t)}{dt^2} = \mathbf{F}_i \simeq - \sum_j \Phi_{ij} [\mathbf{R}_j(t) - \mathbf{R}_j^0] \quad (\forall i \in \{1, \dots, N\}) \quad (2.25)$$

donde  $\mathbf{R}_j^0$  denota las posiciones de equilibrio en donde las derivadas de la energía total son evaluadas. Cuando se está interesado en las frecuencias de vibración del sistema alrededor del equilibrio se tiene que minimizar la energía total  $E$  respecto de las coordenadas  $\mathbf{R}_i$ , esto se hace utilizando el método de gradiente conjugado (implementado en SIESTA) y se obtienen los valores de equilibrio  $\mathbf{R}_i^0$ , después se resuelve la ecuación 2.25 para oscilaciones infinitesimales alrededor de los valores de equilibrio teniéndose  $\mathbf{R}_i(t) = \mathbf{R}_i^0 + \mathbf{e}_i \cos(\omega t + \phi)$ , donde  $\omega$  es la frecuencia de vibración del cúmulo y  $\phi$  una fase arbitraria, si sustituimos la expresión anterior en 2.24 tenemos:

$$\sum_j (\Phi_{ij} - m_i \omega^2 \delta_{ij}) \mathbf{e}_j = 0 \quad (\forall i \in \{1, \dots, N\}) \quad (2.26)$$

Este conjunto de ecuaciones lineales en las amplitudes  $\mathbf{e}_i$  y las frecuencias  $\omega$  definen los modos vibracionales del sistema, el cual es un problema de eigenvalores. El sistema lineal tiene solución no trivial para  $\mathbf{e}$  si el determinante de la matriz  $A = \Phi - M\omega^2$  es igual a cero, la matriz de masa  $M$  tiene en su diagonal las masas  $m_i$  de los átomos individuales. La matriz  $A$  tiene dimensiones de  $3N * 3N$ , y por lo tanto tiene  $3N$  eigenvalores. Seis de ellos son debidos a traslaciones (3) y rotaciones (3) en el sistema de referencia del centro de masa y por tanto cercanos a cero, los restantes deben ser positivos, para garantizar el hecho de que el sistema se encuentra en un mínimo de energía.

### 2.4.6. ENERGÍAS DE PUNTO CERO Y ENERGÍA LIBRE

Las energías totales que se calculan con el código SIESTA no toman en cuenta que aún a temperatura de 0 K los cúmulos están vibrando en principio armónicamente por la presencia de campos electromagnéticos en la naturaleza, lo que añade una contribución adicional a la energía del cúmulo, la cual podría alterar la estabilidad de algunos de ellos. Los cálculos de energía que proporcionan los métodos de primeros principios descritos anteriormente no toman en cuenta la energía vibracional de los cúmulos debida al vacío cuántico. Cuando estos efectos se toman en cuenta la energía total del cúmulo es:

$$E_T = E + \frac{1}{2} \sum_i \hbar\omega_i \quad (2.27)$$

Donde  $E$  es la energía total obtenida por ejemplo, con DFT, y las  $\omega_i$  son las frecuencias vibracionales del cúmulo descartando las del centro de masa. Por otro lado, los experimentos que se hacen con los cúmulos son a una temperatura cercana a la del ambiente por lo que los efectos térmicos también podrían modificar la estabilidad energética de los cúmulos, una manera de cuantificar estos efectos es mediante el cálculo de la energía libre de Helmholtz y cuando menor energía libre tenga un cúmulo para hacer trabajo será más estable a una temperatura fija.

Las frecuencias de vibración también son útiles para calcular la energía libre de los cúmulos dentro de la aproximación armónica. Para ello se utiliza la expresión [26]:

$$F = E_0 - \frac{1}{2} \sum_i \hbar\omega_i + k_B T \sum_i \ln\left(\exp \frac{\hbar\omega_i}{k_B T} - 1\right) \quad (2.28)$$

En esta ecuación  $F$  es la energía libre,  $E_0$  es la energía de amarre total que se puede calcular con DFT y los últimos dos términos dan la contribución de entropía vibracional a la energía libre a una temperatura finita usando la aproximación armónica y sumando sobre los grados de libertad vibracionales  $(3n-6)$ .

## CAPÍTULO 3

### RESULTADOS

#### 3.1. RESUMEN

En este trabajo se estudiaron las propiedades estructurales y electrónicas de cúmulos de 34 átomos de oro (con un tamaño menor a 1 nm) tanto en su forma neutra como cargada. Para este estudio se usaron métodos de optimización global (algoritmos genéticos) combinados con potenciales semiempíricos de muchos cuerpos. Con este método se obtuvieron los 10 isómeros neutros más estables, los cuales se utilizaron como datos de entrada para cálculos de primeros principios basados en DFT. Además de los 10 isómeros mencionados anteriormente, también se optimizaron localmente con DFT los isómeros más estables de  $\text{Au}_{34}^-$  obtenidos por Gu et al. [46]

Se calculó el índice de quiralidad de Hausdorff de todas las estructuras resultantes y los resultados obtenidos indican que la geometría de los isómeros de más baja energía para los cúmulos de  $\text{Au}_{34}^-$  y  $\text{Au}_{34}^+$  corresponden a estructuras con simetrías  $C_1$  y  $C_3$  (ambos isómeros son quirales).

#### 3.2. GENERACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE CÚMULOS DE $\text{Au}_{34}$

Utilizamos el método mencionado en la sección 2.2 para generar y optimizar globalmente las estructuras de  $\text{Au}_{34}$  neutro de acuerdo al potencial de Gupta. Posteriormente, estas estructuras fueron relajadas con DFT, y también se calculó su índice de quiralidad.

El paso inicial fue determinar los isómeros de más baja energía de  $\text{Au}_{34}$  neutro haciendo una optimización global utilizando un algoritmo simbiótico combinado con el potencial de Gupta. Algunos de los parámetros utilizados en el algoritmo fueron:

$N_{pop}$	$r$	$\Delta r$	$N_{mut}$
10	1.876	0.08	2

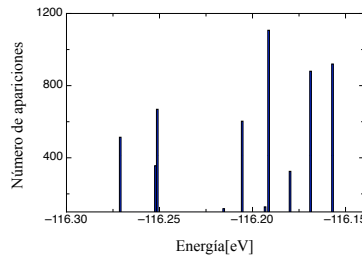
Cuadro 3.1: Parámetros de GA,  $N_{pop}$  y  $N_{mut}$  se combinan para formar una generación elitista en el proceso de selección natural,  $r$  y  $\Delta r$  son el radio de la celda y su incremento.

Se obtuvo la distribución de energías para los isómeros más estables, de esta distribución se escogieron los isómeros de más baja energía y aquellos que aparecieron más veces. Las evoluciones fueron hechas en 852359 corridas del algoritmo simbiótico (generaciones), lo que significa el mismo número de mínimos, se consideraron los 5 más estables y los 5 más frecuentes. La tabla siguiente muestra los isómeros más estables en energía y el número de veces que se fueron presentando durante las evoluciones del algoritmo simbiótico, también se muestran las energías obtenidas después de la optimización local de las geometrías proporcionados por Gu y Lechtken [15, 46].

Nombre	Energía Gupta[eV]	Repeticiones	Porcentaje(%)
$I_1$	-116.271	514	9.14
$I_2$	-116.252	356	6.33
$I_3$	-116.251	669	11.9
$I_4$	-116.215	118	2.09
$I_5$	-116.206	603	10.7
$I_6$	-116.193	128	2.27
$I_7$	-116.191	1107	19.69
$I_8$	-116.180	325	5.7
$I_9$	-116.169	880	15.65
$I_{10}$	-116.157	920	16.37
$E_1$	-116.252		
$E_2$	-116.252		
$E_3$	-116.134		
$E_4$	-115.946		

Cuadro 3.2: Energía de Gupta correspondiente a los isómeros más estables, repeticiones y porcentaje de aparición. En rojo aparecen las energías de las geometrías optimizadas localmente, utilizando las coordenadas reportadas en las referencias [15, 46],  $E_1$ ,  $E_3$  e  $E_4$  son isómeros optimizados con las coordenadas de Gu et al. y  $E_2$  viene de la geometría proporcionada por Lechtken et al.

Los primeros siete isómeros que se presentan son más bajos en energía y tienen alrededor de 500 repeticiones en promedio, los últimos tres son mayores en energía (difieren en alrededor de 0.1 eV) pero su promedio de repetición es de 700, ambos grupos fueron escogidos como candidatos a los isómeros más estables. La siguiente figura muestra el histograma de distribución de energías:



Cuadro 3.3: Distribución de las energías de los isómeros más estables.

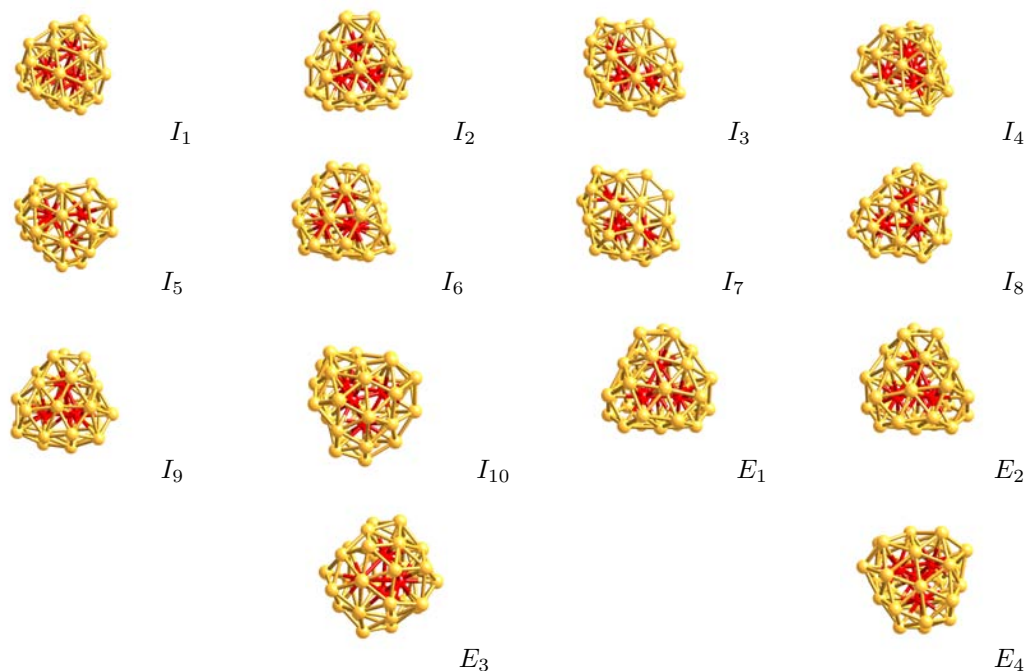


Figura 3.1: Isómeros de  $Au_{34}$  obtenidos con una combinación del algoritmo simbiótico y el potencial de Gupta, los átomos internos están en rojo;  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  y  $E_4$  fueron optimizados localmente con el potencial de Gupta a partir de las geometrías reportadas en las referencias [15, 46].

Los 4 átomos internos tienen una característica común en los 14 isómeros: forman una pirámide trigonal, en todos ellos los átomos externos manifiestan un cierto desorden estructural.

Los isómeros  $I_1$ ,  $I_2$  e  $I_3$  son buenos candidatos a mínimos globales por ser los tres de más baja energía respectivamente, aunque tienen una frecuencia de aparición de 6-12%. Por otro lado, los isómeros  $I_5$ ,  $I_7$ ,  $I_9$ ,  $I_{10}$  no son los más bajos en energía pero tienen mayores frecuencias de aparición. La mayor frecuencia de aparición es para el isómero  $I_7$ , con un valor de casi 20%. En el caso de los isómeros en rojo,  $E_1$  y  $E_2$  están degenerados en energía con  $I_2$  y corresponden a la misma estructura después de haber comparado su distribución de distancias interatómicas.  $E_3$  y  $E_4$  son los isómeros de energía más alta.



### 3.3. REOPTIMIZACIÓN CON DFT Y CÁLCULO DE HCM

En la siguiente etapa de este estudio se hizo una reoptimización de tipo mecánico cuántico, en donde se sometieron los isómeros neutros obtenidos en la sección anterior a una relajación local en base a la teoría de la funcional de la densidad electrónica que fue discutida en sección 2.3. Esta optimización local fue realizada para el caso neutro ( $\text{Au}_{34}$ ), catión ( $\text{Au}_{34}^+$ ) y anión ( $\text{Au}_{34}^-$ ).

El nivel de reoptimización de los isómeros depende de que tan cerca estemos de los mínimos de energía, para saberlo se hace una evaluación directa de las segundas derivadas de la energía de la ecuación 2.22 en la aproximación GGA con el código SIESTA. Para converger la minimización de gradiente conjugado se usa un criterio de tolerancia en la fuerza (ver abajo).

Los parámetros usados fueron:

Corte de malla[Ry]	Constante de red[Å]	Tolerancia de la fuerza [eV/Å]
150	40	0.01

Cuadro 3.4: Algunos parámetros importantes de la relajación local con DFT de  $\text{Au}_{34}$ ,  $\text{Au}_{34}^-$  y  $\text{Au}_{34}^+$ .

La constante de red se refiere a una separación adecuada entre cúmulos, para que no interactúen entre sí, el diámetro de los cúmulos es a lo más de 10 Å y a partir de 4 veces este valor las interacciones entre cúmulos comienzan a ser prácticamente residuales. y la tolerancia de fuerza es un criterio en la fuerza para la relajación de estructuras con el código SIESTA.

Neutros	$\Delta E$ [eV]	Aniones	$\Delta E$ [eV]	Cationes	$\Delta E$ [eV]
$I_7$	0.000	$I_{2n}$	0.000	$I_{9p}$	0.000
$I_{10}$	0.027	$I_{6n}$	0.008	$I_{2p}$	0.005
$I_9$	0.035	$I_{5n}$	0.049	$I_{5p}$	0.014
$I_5$	0.047	$I_{7n}$	0.068	$I_{7p}$	0.017
$I_2$	0.048	$I_{10n}$	0.113	$I_{6p}$	0.101
$I_6$	0.054	$I_{8n}$	0.121	$I_{8p}$	0.110
$I_8$	0.088	$I_{9n}$	0.295	$I_{1p}$	0.245
$I_3$	0.466	$I_{1n}$	0.324	$I_{10p}$	0.299
$I_1$	0.473	$I_{3n}$	0.460	$I_{3p}$	0.324
$I_4$	0.667	$I_{4n}$	0.607	$I_{4p}$	0.368
$E_3$	-0.134	$E_{3n}$	-0.031	$E_{3p}$	-0.170
$E_4$	-0.044	$E_{1n}$	-0.001	$E_{4p}$	-0.054
$E_1$	0.054	$E_{2n}$	0.001	$E_{1p}$	0.003
$E_2$	0.056	$E_{4n}$	0.011	$E_{2p}$	0.003

Cuadro 3.5: Energías relativas de los isómeros neutros y cargados con respecto a la energía de los isómeros  $I_7$ ,  $I_{2n}$  e  $I_{9p}$ .

Los resultados obtenidos indican que para el cúmulo  $\text{Au}_{34}$  en su estado neutro, anión y catión, el isómero  $\mathbf{E}_3$  es el de más baja energía. Para el  $\text{Au}_{34}$  neutro, los siguientes isómeros en energía son el  $\mathbf{E}_4$  e  $I_7$  y con más alta energía se encuentran cuasidegenerados los isómeros  $I_5$  e  $I_2$  (0.047 y 0.048 eV). Para  $\text{Au}_{34}^-$ , los isómeros  $I_{2n}$ ,  $\mathbf{E}_{1n}$  y  $\mathbf{E}_{2n}$  están cuasidegenerados en energía por arriba del isómero  $\mathbf{E}_{3n}$ . Para  $\text{Au}_{34}^+$ , el isómero  $\mathbf{E}_{4p}$  es el segundo más estable energéticamente, y a mayor energía los isómeros  $\mathbf{E}_{1p}$ ,  $\mathbf{E}_{2p}$  e  $I_{9p}$  se encuentran cuasidegenerados.

Una característica de los isómeros más estables de oro es la existencia de desorden estructural, por lo que es importante describir y comprender los patrones estructurales de tales sistemas. Por ejemplo, en estudios teóricos se ha encontrado la presencia de quiralidad en los isómeros más estables de  $\text{Au}_{28}$  y  $\text{Au}_{55}$  [44]. Estos estudios sugieren la existencia de una correlación entre el grado de quiralidad y el grado de estabilidad de un cúmulo. Para ello se debe asignar un índice de quiralidad que permita la comparación entre cúmulos.

Para calcular el índice de quiralidad usamos el método descrito en la sección 1.3, basado en la medida de quiralidad de Hausdorff, propuesta por Buda y Mislow [9]. Para lo anterior se utilizó un código computacional previamente elaborado.

Los cálculos de índice de quiralidad se realizaron para los 10 isómeros más estables en su forma neutra y cargada, usando las coordenadas cartesianas de los cúmulos relajados mencionados anteriormente.

Los índices de quiralidad calculados utilizando la medida de quiralidad de Hausdorff (HCM) se pueden ver en la siguiente tabla:

Neutros	HCM	Aniones	HCM	Cationes	HCM
$I_7$	0.004	$I_{2n}$	0.121	$I_{9p}$	0.127
$I_{10}$	0.065	$I_{6n}$	0.122	$I_{2p}$	0.126
$I_9$	0.122	$I_{5n}$	0.004	$I_{5p}$	0.006
$I_5$	0.005	$I_{7n}$	0.007	$I_{7p}$	0.007
$I_2$	0.123	$I_{10n}$	0.102	$I_{6p}$	0.116
$I_6$	0.122	$I_{8n}$	0.007	$I_{8p}$	0.005
$I_8$	0.004	$I_{9n}$	0.138	$I_{1p}$	0.096
$I_3$	0.005	$I_{1n}$	0.0893	$I_{10p}$	0.098
$I_1$	0.088	$I_{3n}$	0.0184	$I_{3p}$	0.004
$I_4$	0.008	$I_{4n}$	0.006	$I_{4p}$	0.008
$\mathbf{E}_3$	0.114	$\mathbf{E}_{3n}$	0.115	$\mathbf{E}_{3p}$	0.118
$\mathbf{E}_4$	0.108	$\mathbf{E}_{1n}$	0.121	$\mathbf{E}_{4p}$	0.114
$\mathbf{E}_1$	0.121	$\mathbf{E}_{2n}$	0.120	$\mathbf{E}_{1p}$	0.125
$\mathbf{E}_2$	0.122	$\mathbf{E}_{4n}$	0.111	$\mathbf{E}_{2p}$	0.126

Cuadro 3.6: Índices de quiralidad de Hausdorff para los isómeros neutros, cationes y aniones.

Los isómeros neutros  $\mathbf{E}_3$  y  $\mathbf{E}_4$  no tienen los mayores índices de quiralidad, sin embargo son los que tienen más baja energía, mientras que el isómero  $I_7$  tiene el tercer lugar en energía y es casi aquiral. El isómero  $I_6$  tiene un índice de quiralidad relativamente alto y similar al de los isómeros  $\mathbf{E}_1$  y  $\mathbf{E}_2$ . Los isómeros  $I_5$  e  $I_2$  están degenerados en energía, pero no corresponden a la misma estructura ya que sus índices de quiralidad son muy distintos.

Los aniones  $\mathbf{E}_{3n}$  y  $\mathbf{E}_{1n}$  tienen la energía más baja con índices de quiralidad de los más

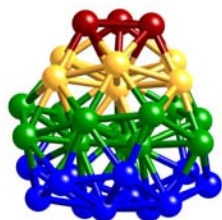
altos, sólo superados por el de  $I_{9n}$ ,  $I_{6n}$  e  $I_{2n}$ . Para los cationes, los isómeros  $\mathbf{E}_{3p}$ ,  $\mathbf{E}_{4p}$  e  $I_{9p}$  tienen la energía más baja y se encuentran dentro de los que tienen los índices de quiralidad más altos, sin embargo su posición energética no es la misma que se tenía para los aniones. Los tres cationes tienen el mismo patrón estructural que sus versiones negativas. El isómero  $I_{9p}$  está degenerado con  $I_{2p}$ ,  $\mathbf{E}_{1p}$  y  $\mathbf{E}_{2p}$  y todos ellos corresponden a la misma estructura dado que sus índices de quiralidad son muy parecidos.

### 3.4. CÚMULOS DE $\text{Au}_{34}^-$

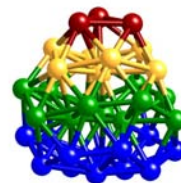
A continuación se presenta un análisis detallado de las propiedades físicas de los isómeros de  $\text{Au}_{34}^-$ . La siguiente tabla muestra la energía relativa y la medida de quiralidad de Hausdorff de los cúmulos aniónicos encontrados.

Estructuras	$\Delta E[eV]$	HCM
<b>a</b>	0.000	0.121
<b>b</b>	0.008	0.122
<b>c</b>	0.049	0.004
<b>d</b>	0.068	0.007
<b>e</b>	0.113	0.102
<b>f</b>	0.121	0.007
<b>g</b>	0.295	0.138
<b>h</b>	0.324	0.089
<b>i</b>	0.460	0.018
<b>j</b>	0.607	0.006
<b>1</b>	-0.031	0.115
<b>2</b>	0.011	0.111

Cuadro 3.7: Isómeros aniónicos: energías relativas y valores de HCM.



**a** ( $C_3$ )



**b** ( $C_3$ )

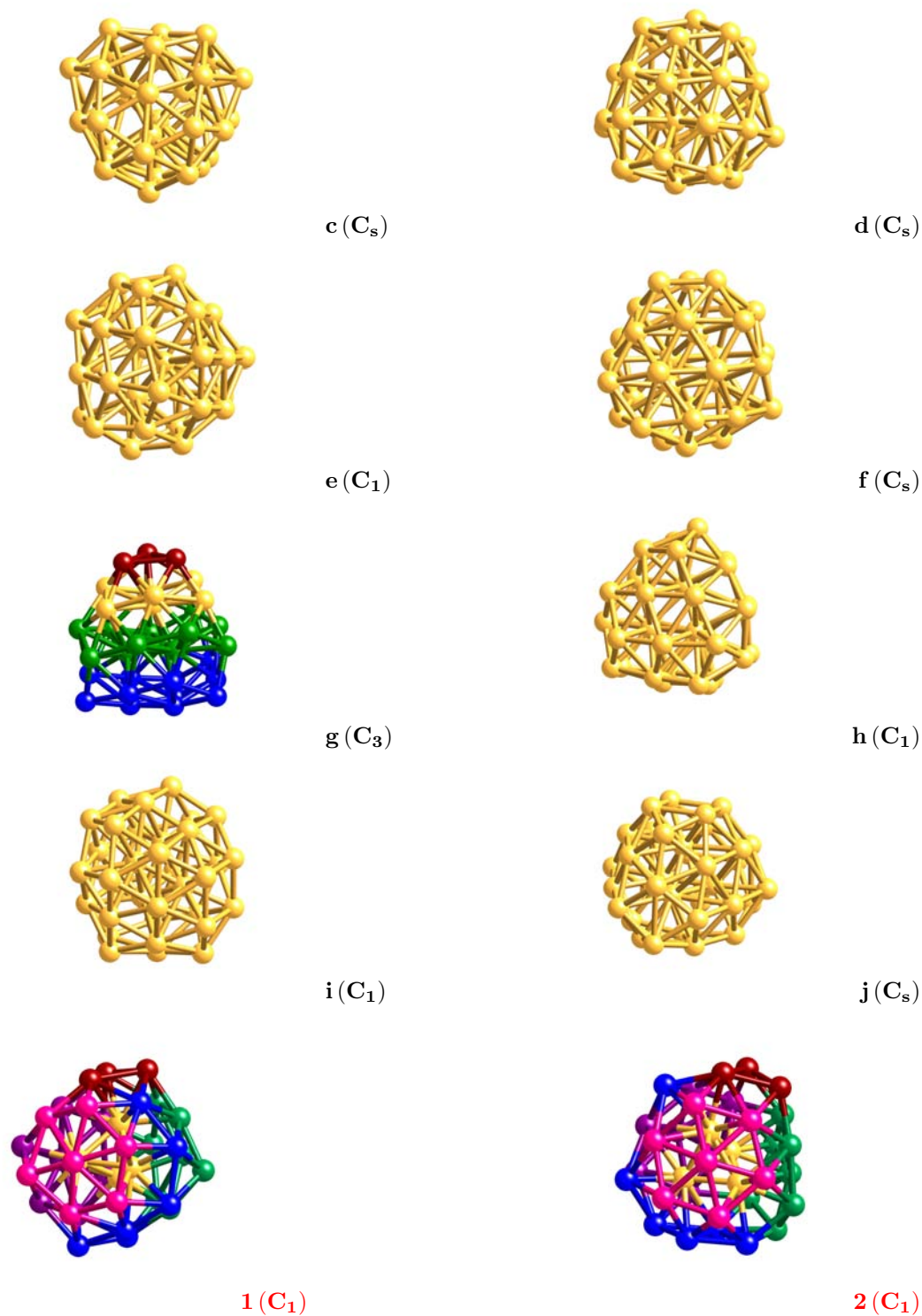


Figura 3.2: Isómeros de  $Au_{34}^-$  optimizados localmente con DFT y sus simetrías, en el caso de los isómeros **a**, **b** y **g** los colores son para mostrar que son más parecidos entre sí que los demás, en el caso de **1** y de **2** son para visualizar algunas caras hexagonales y otros detalles de su estructura.

De los isómeros anteriores se seleccionaron los cuatro más quirales y estos fueron reoptimizados localmente con un criterio de tolerancia en la fuerza más fino (0.001 eV/Å).

Estructuras	$\Delta E_1$ [eV]	$\Delta E_2$ [eV]	HCM
<b>a</b>	0.000	0.000	0.121
<b>b</b>	0.008	0.002	0.122
<b>g</b>	0.295	0.285	0.138
<b>1</b>	-0.031	-0.029	0.115

Cuadro 3.8: Isómeros con valor más alto de HCM y nuevas energías relativas después de la segunda reoptimización,  $\Delta E_1$  se refiere a las energías relativas de la primera reoptimización y  $\Delta E_2$  a las de la segunda.

La figura 3.3 muestra la morfología de los isómeros de  $\text{Au}_{34}^-$  reportados en el cuadro 3.6. Dentro de las características comunes de los isómeros de más baja energía está la presencia de una pirámide trigonal interna que está ligeramente deformada, las simetrías de los isómeros se calcularon con un programa escrito en fortran 90 que hace operaciones de simetría sobre los cúmulos y después compara que tanto se parecen las coordenadas de los isómeros con las respectivas coordenadas simetrizadas con una tolerancia en la distancia.

El isómero **1** es el que tiene la energía más baja, con un índice de quiralidad de 0.11 y es el candidato más fuerte a mínimo global, no tiene simetría estructural y su HOMO-LUMO gap de energía es alrededor de 1 eV. El isómero **a** es el que tiene la segunda energía más baja, con un índice de quiralidad mayor al del isómero **1** de alrededor de 0.12, su simetría es  $C_3$  y es el segundo candidato a mínimo global, su gap de energía es menor que el del isómero **1**. El isómero **b** es el tercero más estable, con un índice de quiralidad dentro de los más altos, sin embargo por los resultados de la segunda reoptimización se encuentra que este isómero se transforma en el isómero **a**. El isómero **2** es el que tiene la cuarta energía más baja, con un índice de quiralidad parecido al de **1** y no tiene simetría estructural. El isómero **c** tiene un plano de simetría (aquiral) y es el quinto más estable energéticamente. El isómero **d** también tiene un plano de simetría y corresponde al sexto isómero siendo también aquiral. El isómero **e** tiene la séptima energía más baja, con un índice de quiralidad de 0.10. El octavo isómero más bajo en energía es el **f** y también es aquiral. El isómero **g** con simetría  $C_3$  es el noveno más bajo en energía, tiene el índice de quiralidad más alto (0.14) y su gap de energía es menor que el de los isómeros **a** y **b**. El décimo isómero energéticamente más estable es el **h** y su índice de quiralidad es relativamente bajo (0.08).

De los isómeros estudiados el **i** y el **j** son los de energía más alta y ambos tienen un índice de quiralidad relativamente bajo.

### 3.4.1. PROPIEDADES ESTRUCTURALES

A continuación se presenta un análisis más exhaustivo de las propiedades estructurales de los isómeros **1**, **a** y **g**.

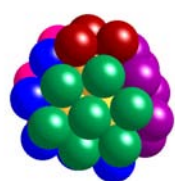
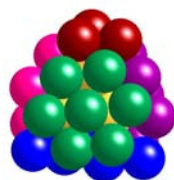
**1****a****g**

Figura 3.3: Morfología de los isómeros **1**, **a** y **g**. Los colores son para visualizar diferentes patrones estructurales.

La figura 3.4 muestra que el isómero **1** tiene un ápice triangular con 3 átomos que están sobre un plano ligeramente inclinado, 3 facetas hexagonales inclinadas (verde, morado y rosa), una pirámide trigonal interna y 6 átomos distribuidos en una espiral (azul). El isómero **a** tiene una pirámide trigonal interna (4 átomos), 3 átomos en el ápice (rojo) los cuales están sobre un plano paralelo a la base, 3 facetas hexagonales inclinadas (verde, morado y rosa) formadas con 7 átomos y un triángulo formado por 6 átomos en la base (azul). El isómero **g** es parecido al **a** en el ápice y en las facetas hexagonales pero es diferente en la base. En este caso, la base no forma una figura cerrada, por tanto tenemos estructuras distintas. Para hacer aún más notorias las diferencias en la morfología en las figuras 3.5-3.7 mostramos otras orientaciones de las estructuras de los isómeros **1**, **a** y **g**.



Figura 3.4: Los átomos formando una espiral en el isómero **1**, están en color azul.

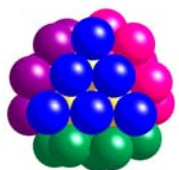


Figura 3.5: Los átomos presentes en la base del isómero **a**, están en color azul.



Figura 3.6: Los átomos en la base del isómero **g**, están en color azul.

El isómero **1** tiene una espiral que muestra el carácter quiral de su estructura. La base (azul) del isómero **a** tiene una forma triangular con 6 átomos, algunas conexiones están ligeramente inclinadas. Los átomos presentes en la base de **g** (azul) son también 6, pero están distribuidos formando una figura no cerrada, que básicamente es un triángulo de 3 átomos, y cada uno está ligado a otro átomo, esta figura se asemeja a la hélice de propulsión de algunos aviones. Una manera de cuantificar las diferencias estructurales de estos 3 isómeros es mediante la comparación de sus factores de estructura. La figura 3.8 muestra los factores de estructura de los isómeros **a**, **g** y **1**, calculados usando la ecuación 2.23.

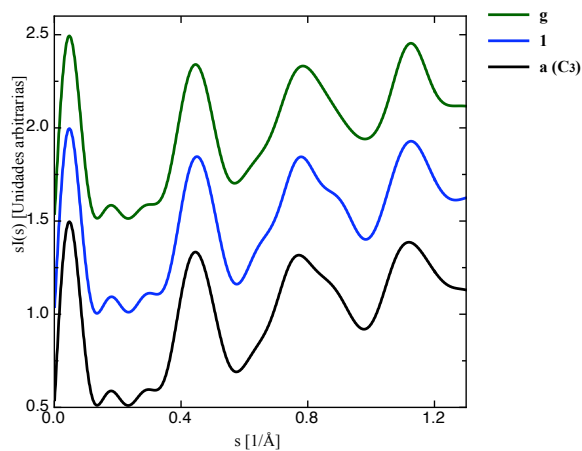


Figura 3.7: Factor de estructura para los isómeros más quirales, **1**, **a** y **g**. La curva negra corresponde al isómero **a**, la azul al isómero **1** y la verde al isómero **g**, las curvas están desplazadas para permitir la comparación entre ellas.



Cuando se comparan los 3 factores de estructura entre sí, es notorio que no presentan diferencias significativas en todo el rango de valores del número de onda  $s$  estudiado, sólo el isómero **1** tiene un hombro a partir del tercer pico. Esto implica que las 3 estructuras son similares en su estructura global y los detalles estructurales que los distinguen no cambian dramáticamente los factores de estructura.

### 3.4.2. PROPIEDADES VIBRACIONALES

Anteriormente hemos visto que los isómeros **1**, **a** y **g** tienen geometrías diferentes, sin embargo el factor de estructura no resulta muy útil para detectar estas diferencias. Otra forma de analizar las consecuencias de estas diferencias estructurales es mediante el cálculo de los modos normales de vibración. Para realizar el cálculo de las frecuencias de vibración se utilizó la metodología descrita en la sección 2.4.5, los cálculos fueron realizados con el código Vibra que es parte del programa SIESTA [45].

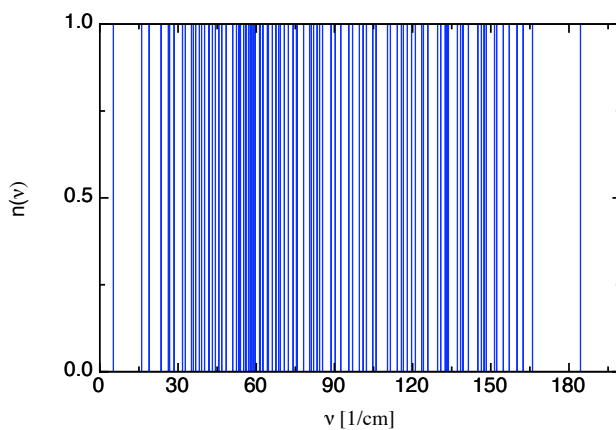


Figura 3.8: Distribución de las frecuencias vibracionales de **1**, las frecuencias están en unidades de  $1/\text{cm}$ .

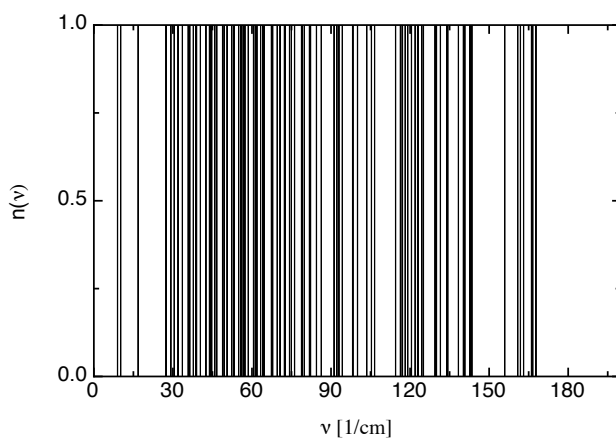


Figura 3.9: Distribución de las frecuencias vibracionales de **a**.

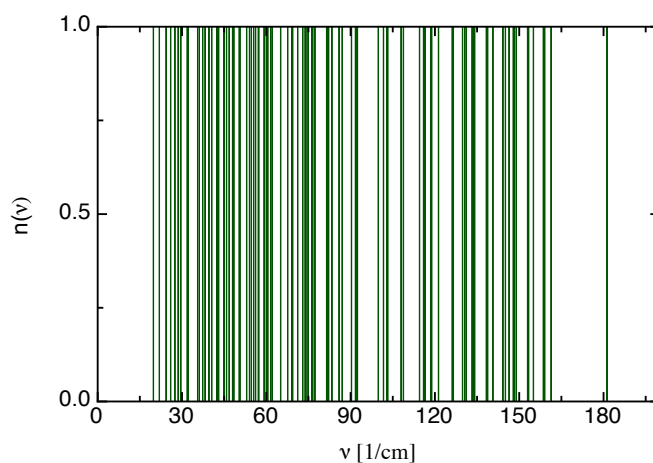


Figura 3.10: Distribución de las frecuencias vibracionales de **g**.

Al comparar los 3 espectros vibracionales se puede apreciar que los modos normales de vibración no están degenerados debido a la baja simetría de la estructura geométrica de los 3 isómeros. También es notorio que el isómero **1** muestra una distribución de frecuencias más continua que los isómeros **a** y **g**. Esto indica que la simetría del isómero **1** es todavía más baja que la de **a** y **g**. Otra diferencia entre estos espectros es que encontramos modos de baja frecuencia, menores a  $15 \text{ cm}^{-1}$ , en los isómeros **1** y **a**. Por otro lado, el isómero **g** no presenta estos modos de baja frecuencia. Los isómeros **1** y **g** muestran modos de alta frecuencia (mayores a  $180 \text{ cm}^{-1}$ ), los cuales están ausentes en el isómero **a**.

### 3.4.3. PROPIEDADES ELECTRÓNICAS

Para las potenciales aplicaciones de los cúmulos de oro es importante saber sus propiedades electrónicas. En estudios recientes [15,46] se han calculado los HOMO-LUMO gaps de energía de algunos isómeros de  $\text{Au}_{34}^-$  y sería interesante compararlos con nuestros resultados. Se calculó la densidad de estados electrónicos, tomando los eigenvalores de Khon y Sham, según como fue comentado en la sección 2.4.3. Las figuras 3.12-3.14 muestran la densidad de estados electrónicos calculada para los isómeros **1**, **a** y **g**. Para generar estas curvas se ensancharon los eigenvalores de Khon-Sham con gaussianas de ancho 0.05 eV, las primeras energías de ionización fueron asociadas al valor del LUMO en cada caso.

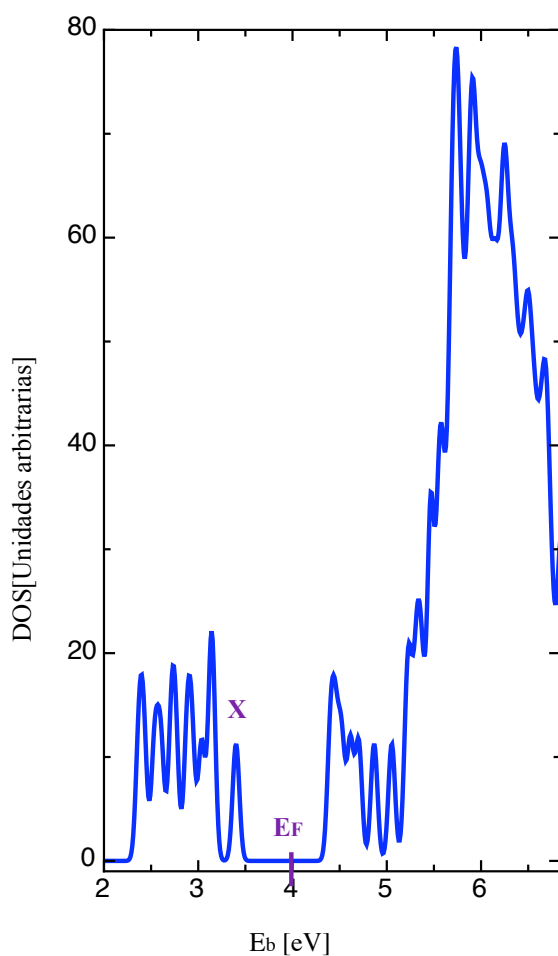


Figura 3.11: Densidad de estados electrónicos para el isómero **1**. Su energía de Fermi ( $E_F$ ) es 3.906 eV. X se refiere a la energía de la primera ionización para este cúmulo (PEI).

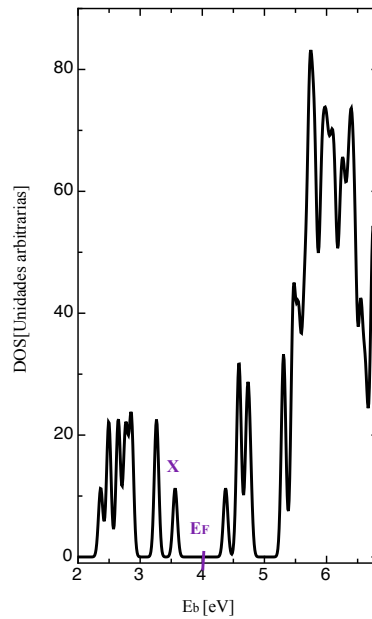


Figura 3.12: Densidad de estados electrónicos para el isómero **a**. Su energía de Fermi ( $E_F$ ) es 3.975 eV. El gap de energía se puede ver en el cuadro 3.8. X señala su primera energía de ionización (PEI).

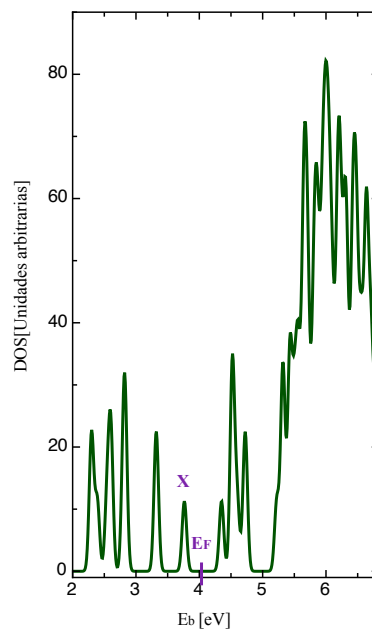


Figura 3.13: Densidad de estados electrónicos para el isómero **g**. Su energía de Fermi ( $E_F$ ) es 4.064 eV y X señala su primera energía de ionización. El gap de energía se puede ver en el cuadro 3.8.

Estructuras quirales	$\Delta E_2$ [eV]	$\Delta E_{gap}$ [eV]	EPI[eV]
$Au_{\bar{3}4_a}$	0.000	0.811	3.57
$Au_{\bar{3}4_g}$	0.285	0.585	3.77
$Au_{\bar{3}4_1}$	-0.029	0.999	3.41
$PES_{Gu}$		$0.94 \pm 0.08$	$3.42 \pm 0.03$
$PES_{Letchken}$		0.96	3.4

Cuadro 3.9: Energías relativas, gaps de energía y primeras energías de ionización para las estructuras más quirales, también se muestran los valores experimentales para  $\Delta E_{gap}$  y EPI en los experimentos de espectroscopía fotoelectrónica de Gu. et al. y Letchken et al. (PES).

El isómero **1** tiene un gap de 0.999 eV que es relativamente grande, mientras que en el caso del isómero **a**, el gap de energía es de 0.811 eV. Por otro lado, el isómero **g** tiene un gap de energía más pequeño: 0.585 eV. Es interesante notar que el valor encontrado para el isómero **1** está en buen acuerdo con el valor experimental reportado por Gu et al. [46] y Letchken et al. [15]

De las densidades de estados electrónicos graficadas anteriormente se puede obtener el valor de la primera energía de ionización, en el cuadro 3.8 se reportan dichos valores para los isómeros **a**, **g** y **1**. Por otro lado, la primera energía de ionización del isómero **1** es menor por 0.01 eV que la obtenida en el experimento de Gu et al. [46]:  $3.42 \pm 0.03$  eV y es la única que está dentro del rango del error experimental además que también muestra acuerdo con la EPI del experimento de Lechtken et al. [15].

#### 3.4.4. ENERGÍA DE PUNTO CERO Y ENERGÍA LIBRE

Las energías que se calculan con DFT no toman en cuenta la energía de punto cero debida al vacío cuántico. Para estudiar este efecto se calcularon las energías de punto cero de los isómeros **1**, **a**, **b**, **c** y **g** con el fin de saber si hay alguna modificación en el orden energético de estos 5 isómeros. El isómero **c** es de interés por que se encuentra dentro de los 4 isómeros mas estables para  $Au_{\bar{3}4}$ , y por tener una geometría aquiral.

Anión	$\Delta E_{DFT}$ [eV]	$\Delta E_{zp}$ [eV]	$\Delta E_T$ [eV]
<b>1</b>	-0.029	-0.001	-0.030
<b>a</b>	0.000	0.000	0.000
<b>b</b>	0.002	-0.001	0.001
<b>c</b>	0.054	-0.002	0.052
<b>g</b>	0.285	0.001	0.286

Cuadro 3.10: Energías relativas de punto cero para algunos aniones,  $\Delta E_{DFT}$  es la energía relativa obtenida con DFT,  $\Delta E_{zp}$  es la energía de punto cero relativa a la del isómero **a** y  $\Delta E_T$  es la energía relativa total, relativa a la energía total del isómero **a**.

De la tabla podemos ver que la energía de punto cero de los isómeros **1**, **b** y **c** es menor que la energía de punto cero del isómero **a** y por lo tanto no es lo suficientemente alta para cambiar el orden energético de los isómeros. Por otro lado, la energía de punto cero del isómero **g** es mayor que la energía de punto cero del isómero **a** y por lo tanto hay un incremento en la diferencia de las energías totales de estos dos isómeros.

Para estudiar el orden energético de los isómeros de cúmulos metálicos a temperatura finita se puede calcular la energía libre en la aproximación armónica (ver sección 2.4.6). Para  $Au_{32}^-$  hay evidencia de que el orden energético de los isómeros cambia al considerar la energía libre [26], por tal motivo en este trabajo se calcula la energía libre de los isómeros **1**, **a**, **c** y **g**, esto se hizo aprovechando las frecuencias vibracionales obtenidas en 3.4.2 y usando la expresión de energía libre mencionada en 2.4.6.

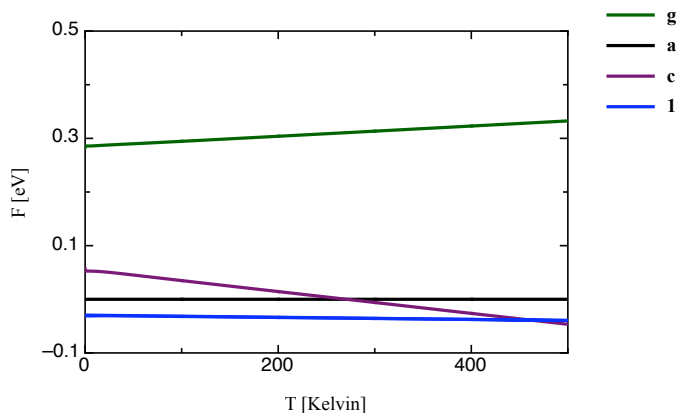
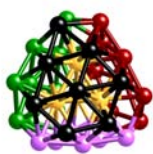
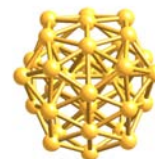


Figura 3.14: Energía libre como función de la temperatura para los isómeros **1**, **a**, **c** (aquiral) y **g**. Las energías libres se grafican relativas a la curva del isómero **a** para ver si los otros dos isómeros son más estables a temperaturas mayores.

Como se puede ver de la figura 3.15, la energía libre del isómero **g** es la más alta en todo el rango de temperaturas estudiado. La energía libre del isómero **c** toma un valor más bajo que la del isómero **a** alrededor de 270 K, lo cual indica que este isómero aquiral es más estable que el isómero **a** (quiral) a partir de esa temperatura, sin embargo la energía libre del isómero **1** es la más baja hasta alrededor de 460 K y a partir de esa temperatura el isómero **c** se vuelve más estable que **1**, esto último carece de importancia ya que en el experimento no se alcanzan temperaturas tan elevadas.



$I_{6p}$



$I_{5p}$

Figura 3.15: Isómeros de  $Au_{34}^+$ :  $I_{6p}$  (quiral) e  $I_{5p}$  (aquiral). Los colores son para identificar las facetas de  $I_{6p}$ ,  $I_{5p}$  es un catión aquiral.

Catión	$\Delta E_{DFT}$ [eV]	$\Delta E_{zp}$ [eV]	$\Delta E_T$ [eV]
$I_{6p}$	0.000	0.000	0.000
$I_{5p}$	0.002	0.000	0.002

Cuadro 3.11: Energías relativas obtenidas con DFT, de punto cero y total para los isómeros  $I_{6p}$  e  $I_{5p}$ ,  $\Delta E_{DFT}$  es la energía relativa obtenida con DFT,  $\Delta E_{zp}$  es la energía relativa de punto cero y  $\Delta E_T$  es la energía total relativa; la energía de punto cero está referida a la energía de punto cero de  $I_{6p}$ .

Un comportamiento similar se obtuvo para  $\text{Au}_{34}^+$  calculando la energía libre de los isómeros  $I_{6p}$  (quiral) e  $I_{5p}$  (aquiral). Para el caso de estos dos isómeros, los resultados mostrados en el cuadro 3.10 indican que el efecto de considerar la energía de punto cero no tiene ninguna relevancia con respecto al orden energético.

Por otro lado, el cálculo de la energía libre en la aproximación armónica para estos dos isómeros indica que alrededor de 25 K el isómero aquiral se hace más estable. La gráfica muestra que la energía libre del isómero  $I_{5p}$  toma un valor más bajo alrededor de 25 K, por lo que el isómero aquiral  $I_{5p}$  es más estable que el isómero  $I_{6p}$  a partir de esa temperatura.

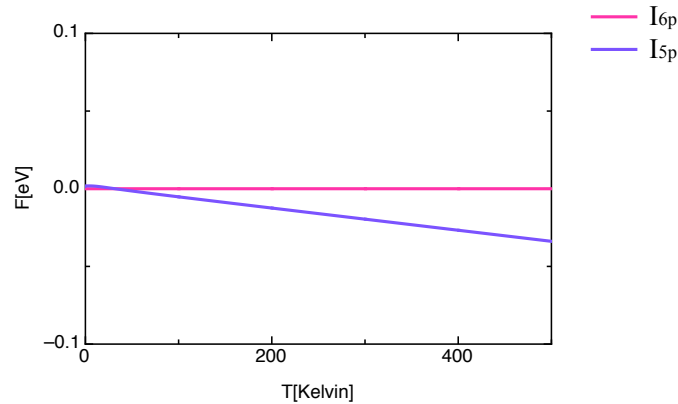


Figura 3.16: Energía libre como función de la temperatura para los isómeros  $I_{6p}$  e  $I_{5p}$ . Las energías libres se grafican relativas a la curva del isómero  $I_{6p}$ .

### 3.5. DISCUSIÓN

Como se mencionó en las secciones 3.1 y 3.2, además de los 10 isómeros más estables obtenidos con la optimización global, en este estudio también se calcularon las propiedades estructurales, electrónicas y vibracionales de los 4 isómeros más estables obtenidos por Gu et al. [46].

La optimización local, utilizando DFT, de estos 14 isómeros indica que el isómero más estable corresponde a uno de los isómeros obtenidos por Gu et al. [46], el cual pertenece al grupo de simetría  $C_1$ . Esto indica que no necesariamente el seleccionar los 5 isómeros más bajos en energía y los 5 más frecuentes de la distribución obtenida con los métodos de

optimización global y el potencial de Gupta garantiza el haber obtenido el mínimo de más baja energía. Con este método se obtuvo el isómero **a** cuya estructura pertenece al grupo de simetría  $C_3$ , sin embargo en este trabajo el isómero de más baja energía para el cúmulo de  $Au_{34}^-$  corresponde al isómero  $C_1$  reportado en el trabajo de Gu et al. [46]. Otro isómero con simetría  $C_3(g)$  corresponde al isómero **g**, con una energía de 0.314 eV más alta que la del isómero  $C_1$ .

El siguiente cuadro resume la información de las tres estructuras mencionadas anteriormente, junto con la de un isómero con simetría  $C_{3v}$  que corresponde a una estructura fcc de 34 átomos.

$Au_{34}^-$	$\Delta E[eV]$	HCM
$C_1$	0.000	0.115
$C_3(a)$	0.029	0.121
$C_3(g)$	0.314	0.138
$C_{3v}$	0.969	0.004

Cuadro 3.12: Energías relativas ( $\Delta E$ ) y medida de quiralidad de Hausdorff (HCM) de los isómeros  $C_3(a)$ ,  $C_3(g)$  y  $C_{3v}$  referidas a la energía del isómero  $C_1$ .

Es interesante notar de los datos del cuadro 3.11 que el isómero  $C_1$  no tiene el índice de quiralidad más alto. Por otro lado, el isómero  $C_3(g)$  tiene el índice de quiralidad más alto de todos los casos estudiados aunque no es el más estable energéticamente, esto se puede explicar porque la simetría  $C_3$  se asocia con una tolerancia entre las coordenadas de los isómeros y la de sus respectivas coordenadas simetrizadas, en el caso de los isómeros  $C_3(a)$  y  $C_3(g)$  la tolerancia fue que de 0.1 Å y estrictamente cuando la tolerancia es cero tenemos una estructura que es realmente  $C_3$  y en este caso el índice de quiralidad si es menor que el de una estructura  $C_1$ .

El isómero  $C_{3v}$  se estudió con el fin de comparar su patrón estructural con el de los isómeros  $C_3(a)$ ,  $C_3(g)$  y  $C_1$ , su energía relativa con respecto al isómero  $C_1$  es casi de 1 eV y dado que tiene un plano de simetría su índice de quiralidad es casi nulo. En la figura 3.18 se muestran las geometrías de los 4 isómeros mencionados anteriormente.

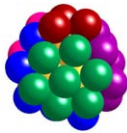
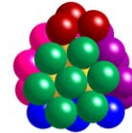
 $C_1$  $C_3(a)$





Figura 3.17: Isómeros  $C_1$ ,  $C_3(a)$ ,  $C_3(g)$  y  $C_{3v}$ , los colores son para visualizar su patrón estructural.

Se puede notar que el isómero  $C_{3v}$  presenta una alta simetría y una estructura menos compacta, existiendo huecos entre las facetas hexagonales y el ápice triangular. Por otro lado, los isómeros  $C_3(a)$  y  $C_3(g)$  son más estables energéticamente que el isómero  $C_{3v}$  como resultado de una reconstrucción de su superficie haciéndolos más compactos. En estas estructuras los huecos mencionados anteriormente para el isómero  $C_{3v}$  desaparecen al girar a la izquierda o al derecha, perdiéndose el plano de simetría para dar lugar a la simetría  $C_3$  (quiral). El isómero  $C_1$  se genera cuando la superficie del cúmulo sufre una reconstrucción mayor en su superficie, perdiéndose la simetría rotacional  $C_3$ . El isómero  $C_1$  es más compacto que el  $C_{3v}$  y los isómeros  $C_3(a)$  y  $C_3(g)$  y por lo tanto, en su estructura no se puede visualizar tan claramente sus facetas hexagonales. Una característica adicional de estos 4 isómeros es que los números de coordinación de los átomos en su superficie presentan diferencias significativas. La figura 3.19 muestra los factores de estructura de los isómeros  $C_1$ ,  $C_3(a)$ ,  $C_3(g)$  y  $C_{3v}$ .

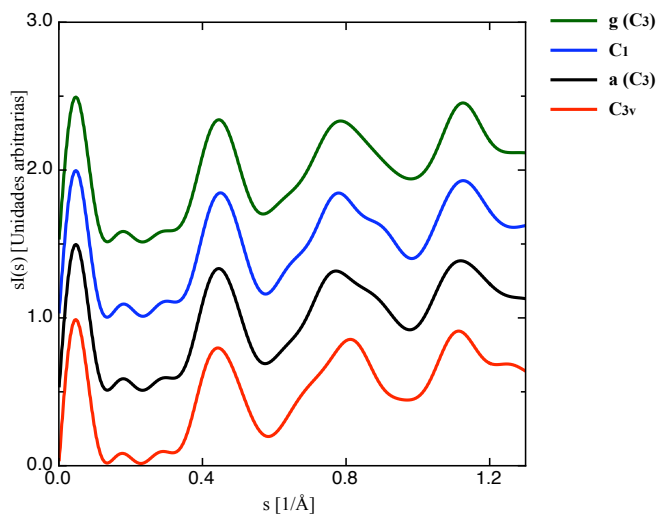


Figura 3.18: Factores de estructura para los isómeros más quirales:  $C_1$ ,  $C_3(a)$  y  $C_3(g)$ , y el aquiral  $C_{3v}$ , las curvas están desplazadas en el eje  $y$  para poder compararlas.

De esta gráfica se puede notar que los factores de estructura correspondientes a las tres estructuras quirales son casi indistinguibles, mientras que el factor de estructura del isómero  $\mathbf{C}_{3v}$  (aquiral) presenta ligeras diferencias sobre todo en la región correspondiente a números de onda entre 0.8 y 1.2  $\text{\AA}^{-1}$ , donde para alrededor de 1  $\text{\AA}$  se nota que hay un valle más aplanado con respecto a los valles que tienen las estructuras quirales para ese número de onda. Para cuantificar el grado de semejanza entre dos curvas que describen el factor de estructura de dos isómeros dados se utiliza el factor R. El factor R calcula la desviación estándar de los factores de estructura como función del número de onda:

$$R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I(s_j)s_j - I(s_k)s_k)^2}{\sum_{i=1}^n (I(s_j)s_j)^2}} \quad (3.1)$$

donde  $n$  es el número de puntos de las gráficas y  $j, k$  denotan el isómero que se esté usando. Con base en esta expresión se calculó el factor R cuyos valores se presentan en el cuadro 3.12

Isómeros	R
$\mathbf{C}_1$ - $\mathbf{C}_3(\mathbf{a})$	0.036
$\mathbf{C}_1$ - $\mathbf{C}_3(\mathbf{g})$	0.045
$\mathbf{C}_3(\mathbf{a})$ - $\mathbf{C}_3(\mathbf{g})$	0.028
$\mathbf{C}_{3v}$ - $\mathbf{C}_1$	0.078
$\mathbf{C}_{3v}$ - $\mathbf{C}_3(\mathbf{a})$	0.069
$\mathbf{C}_{3v}$ - $\mathbf{C}_3(\mathbf{g})$	0.057

Cuadro 3.13: Factores R calculados entre diferentes pares de isómeros.

El factor R ha sido calculado para cuantificar la diferencia entre factores de estructura teóricos y experimentales, en el trabajo de Lechtken et al. [15] se reporta un valor de  $R=0.032$  para la diferencia entre el isómero  $\mathbf{C}_3(\mathbf{a})$  y los datos experimentales obtenidos con difracción de electrones. De los valores reportados en el cuadro 3.12 se puede observar que un valor similar de R se obtiene entre los isómeros  $\mathbf{C}_1$  y  $\mathbf{C}_3(\mathbf{a})$ . Esto podría indicar que el isómero  $\mathbf{C}_1$ , no considerado en el análisis de Lechtken et al. [15], también podría reproducir los datos experimentales, debido a que al hacer una estimación del factor R existente entre el isómero  $\mathbf{C}_1$  y los datos experimentales se obtuvo un valor de 0.038.

Aunque energéticamente el isómero  $\mathbf{C}_1$  y el isómero  $\mathbf{C}_3(\mathbf{a})$  son cuasidegenerados ( $\Delta E=0.029$  eV) y estructuralmente presentan factores de estructura muy similares, las propiedades electrónicas de estos dos isómeros muestran algunas diferencias que pueden ser detectadas experimentalmente. Por ejemplo, el HOMO-LUMO gap medido experimentalmente tiene un valor entre 0.94-0.96 eV [15,46], el valor calculado en este trabajo para este gap de energía es de 0.99 eV para el isómero  $\mathbf{C}_1$  y de 0.81 eV para el isómero  $\mathbf{C}_3(\mathbf{a})$ . Estos resultados indican que hay un mejor acuerdo con el gap de energía del isómero  $\mathbf{C}_1$ , confirmando las conclusiones obtenidas en el experimento de Gu et al. [46].

Las energías de punto cero no cambiaron el orden energético de los isómeros  $\mathbf{C}_1$  y  $\mathbf{C}_3(\mathbf{a})$ , de hecho  $\mathbf{C}_1$  es más estable que  $\mathbf{C}_3(\mathbf{a})$  a  $T=0$  K. Con respecto a la energía libre, el isómero  $\mathbf{C}_1$  es más estable que el isómero  $\mathbf{C}_3(\mathbf{a})$  en todo el rango de temperaturas estudiado.

## CAPÍTULO 4

### CONCLUSIONES

Experimentalmente la información estructural sobre cúmulos de tamaño nanométrico es muy limitada, sólo en fechas muy recientes un grupo experimental [48] de la Universidad de Stanford (EUA) logró la cristalización y la determinación estructural con rayos X de una partícula nanométrica de oro pasivada, con una alta resolución. Para el cúmulo de  $\text{Au}_{34}^-$  hay 2 trabajos experimentales, el primero es el grupo de Lechtken et al. que hizo la medición del factor de estructura para este cúmulo utilizando difracción de electrones con una buena resolución y también obtuvieron propiedades electrónicas y estructurales utilizando espectroscopía fotoelectrónica [15], concluyendo que el isómero  $\mathbf{C}_3(\mathbf{a})$  (quiral) era el mínimo de más baja energía. El segundo trabajo es el de Gu et al. [46] que también utilizó espectroscopía fotoelectrónica encontrando que el mínimo de más baja energía era el isómero  $\mathbf{C}_1$ .

En esta tesis se estudiaron las propiedades estructurales, vibracionales y electrónicas de  $\text{Au}_{34}^-$ . Se obtuvo que los isómeros  $\mathbf{C}_1$  y  $\mathbf{C}_3(\mathbf{a})$  son los mínimos de más baja energía, lo que confirma los resultados experimentales mencionados anteriormente. Las estructuras quirales representan buenos prospectos para la configuración del estado base del cúmulo  $\text{Au}_{34}^-$ . El isómero  $\mathbf{C}_1$  es tal vez el mejor candidato, pues su gap de energía concuerda mejor con los resultados experimentales. Sin embargo, la indistinguibilidad de los factores de estructura muestra que tal vez lo que se mide experimentalmente es una mezcla del isómero  $\mathbf{C}_1$  y  $\mathbf{C}_3(\mathbf{a})$ , debido a que su diferencia en energía es de sólo 0.029 eV. Por lo tanto, para discriminar entre las estructuras  $\mathbf{C}_1$  y  $\mathbf{C}_3(\mathbf{a})$  de  $\text{Au}_{34}^-$  se necesitaría una resolución más alta en el experimento de la difracción de electrones con iones atrapados.

En resumen, se encontró que la configuración más estable para  $\text{Au}_{34}^z$  ( $z=-1,0,1$ ) es una estructura  $\mathbf{C}_1$  de baja simetría desordenada y quirale, lo cual confirma lo predicho por un estudio teórico y experimental previo, sin embargo hay una estructura  $\mathbf{C}_3(\mathbf{a})$  casi degenerada con el isómero  $\mathbf{C}_1$ . La comparación con la estructura  $\mathbf{C}_{3v}$  permitió entender como aparecen las estructuras quirales  $\mathbf{C}_1$  y  $\mathbf{C}_3(\mathbf{a})$  a partir de una reconstrucción de las facetas hexagonales, la cual baja la energía total del cúmulo.

Para analizar el efecto de la temperatura en el orden energético entre los diferentes isómeros de los cúmulos de  $\text{Au}_{34}^-$  y  $\text{Au}_{34}^+$  se calculó la energía de punto cero y la energía libre en la aproximación armónica. Un resultado interesante de este estudio es que la energía libre de los isómeros  $\mathbf{C}_1$  y  $\mathbf{C}_3(\mathbf{a})$  no cambia el orden energético de estos isómeros. Las

energías de punto cero no cambiaron la estabilidad energética de los isómeros, sin embargo los efectos térmicos ponen de manifiesto que para los cúmulos  $\text{Au}_{34}^-$  y  $\text{Au}_{34}^+$  algunos isómeros aquirales son más estables que los quirales a temperaturas cercanas a la del ambiente. Con respecto a las energías libres los isómeros aquirales muestran ser más estables para temperaturas mayores a 300 K para el caso de los aniones y cationes. En el caso de los aniones a  $T=291$  K (temperatura ambiente) un isómero aquiral parece estar degenerado con el isómero  $\mathbf{C}_3(\mathbf{a})$ , por lo que los estudios experimentales también podrían encontrarlo como mínimo.

Finalmente, sería interesante saber si existen otras propiedades físicas que permitan hacer una distinción entre los isómeros  $\mathbf{C}_1$  y  $\mathbf{C}_3(\mathbf{a})$ . En la presente tesis hemos visto que los cúmulos que compiten como mínimos muestran diferencias en quiralidad, por lo que un estudio posterior sería hacer una simulación del dicroísmo circular (CD) [49, 50] de cada uno de los isómeros, lo que permitiría cuantificar la quiralidad de estos isómeros.

# BIBLIOGRAFÍA

- [1] A.M. Angulo Martínez, “*Estructura atómica y morfología de nanopartículas de plata*”, Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, México D.F (2007).
- [2] <http://www.windows.ucar.edu/tour/link=/earth/Atmosphere/clouds/cumulus.sp.html>
- [3] H. Bock, H. Müller, “*Gas-Phase Reactions. The  $P_4 \rightleftharpoons 2P_2$  Equilibrium Visualized*”, *Inorganic Chem.*, **23**, 4365 (1984).
- [4] R. L. Johnston, “*Atomic and Molecular Clusters*”, Masters Series in Physics and Astronomy, Taylor and Francis (2002).
- [5] M. K. Harbola, “*Magic numbers for metallic clusters and the principle of maximum hardness*”, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **89**, 1036 (1992).
- [6] [http://www.uam.es/personal\\_pdi/ciencias/alopez/roberto/09-Quiralidad.pdf](http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/alopez/roberto/09-Quiralidad.pdf)
- [7] <http://www.joseacortes.com/wq/quiralidad.htm>
- [8] [http://www.nanowerk.com/nanotechnology/labs/Chextan\\_Chiral\\_Expression\\_and\\_Transfer\\_at\\_the\\_Nanoscale.html](http://www.nanowerk.com/nanotechnology/labs/Chextan_Chiral_Expression_and_Transfer_at_the_Nanoscale.html)
- [9] A. B. Buda, K. Mislow, “*A Hausdorff Chirality Measure*”, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 15 (1992).
- [10] <http://es.wikipedia.org/wiki/Quiralidad>
- [11] <http://es.wikipedia.org/wiki/Estereoselectividad>
- [12] <http://es.wikipedia.org/wiki/Enantiómero>
- [13] J. A. Reyes-Nava, “*Fusión de Cúmulos de Sodio*”, Tesis doctoral, Posgrado en Ciencias Físicas, IF-UNAM, México D.F. (2005).
- [14] <http://en.wikipedia.org/wiki/Gold>

- [15] A. Lechtken, D. Schooss, J. R. Stairs, M. N. Blom, F. Furche, N. Morgner, D. Kostko, B. von Issendorff, M. M. Kappes, “ $Au_{34}^-$ : A Chiral Gold Cluster?”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 2944 (2007).
- [16] X. Li, H. J. Zhai, L. S. Wang, “ $Au_{20}$ : A tetrahedral cluster”, *Science* **299**, 864 (2003).
- [17] S. Bulusu, X. Li, L. S. Wang, X. C. Zeng, “Evidence of hollow golden cages”, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103**, 8326 (2006).
- [18] X. Xing, B. Yoon, U. Landman, J. H. Parks, “Structural evolution of Au nanoclusters: From planar to cage to tubular motifs”, *Phys. Rev. B* **74**, 165423 (2006).
- [19] B. Yoon, P. Koskinen, B. Huber, O. Kostko, B. von Issendorff, H. Hakkinen, M. Moseler, U. Landman, “Size-Dependent Structural Evolution and Chemical Reactivity of gold Clusters”, *ChemPhysChem* **8**, 157 (2007).
- [20] M. P. Johansson, D. Sandholm, J. Vaara, “ $Au_{32}$ : A 24-carat golden fullerene”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2678 (2004).
- [21] I.L. Garzón, J. A. Reyes-Nava, J. I. Rodríguez-Hernández, I. Sigal, M. R. Beltrán, K. Michaelian, “Chirality in bare and passivated gold clusters”, *Phys. Rev. B* **66**, 073403 (2002).
- [22] R. P. Gupta, “Lattice relaxation at a metal surface”, *Phys. Rev. B* **23**, 6265 (1981).
- [23] A.P. Sutton, J. Chen, “The Sutton-Chen potential”, *Philos. Mag. Lett.* **61**, 139 (1990).
- [24] [http://en.wikipedia.org/wiki/Molecular\\_dynamics](http://en.wikipedia.org/wiki/Molecular_dynamics)
- [25] K. Ohno, K. Esfarjani, Y. Kawazoe, “Computational materials science from Ab initio to Monte Carlo methods”, Springer series in Solid State Sciences (1999).
- [26] M. Ji, X. Gu, X. Gong, J. Li, L. S. Wang, “Experimental and Theoretical Investigation of the Electronic and Geometrical Structures of the  $Au_{32}$  cluster”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 7119 (2005).
- [27] S. Darby, T. V. Mortimer-Jones, R. L. Johnston, C. Roberts, “Theoretical study of Cu–Au nanoalloy clusters using a genetic algorithm”, *J. Chem. Phys.* **116**, 22 (2002).
- [28] B. Hartke, “Global geometry optimization of clusters using genetic algorithms”, *J. Phys. Chem.* **97**, 9973 (1993).
- [29] I.L. Garzón, M.R. Beltrán, G. González, I. Gutiérrez-González, K. Michaelian, J.A. Reyes-Nava, J.I. Rodríguez-Hernández, “Chirality, defects and disorder in gold clusters”, *Eur. Phys. J. D* **24**, 105 (2003).
- [30] Y. Xiao, D. E. Williams, “Genetic algorithm: A new approach to the prediction of the structure of molecular clusters”, *Chem. Phys. Lett.* **215**, 17 (1993).
- [31] D. M. Deaven and K. M. Ho, “Molecular Geometry Optimization with a Genetic Algorithm”, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 288 (1995).
- [32] K. Michaelian, “A symbiotic algorithm for finding the lowest energy isomers of large clusters and molecules”, *Chem. Phys. Lett.* **293**, 202 (1998).

- [33] F. Cleri, V. Rosato, “*Tight-binding potentials for transition metals and alloys*”, Phys. Rev. B **48**, 22 (1993).
- [34] K. Michaelian, N. Rendón, I. L. Garzón, “*Structure and energetics of Ni, Ag, and Au nanoclusters*”, Phys. Rev. B **60**, 3 (1999).
- [35] D.R. Hamann, “*Generalized norm-conserving pseudopotentials*”, Phys. Rev. B **40**, 5 (1989).
- [36] L. Kleinman y D. M. Bylander, “*Efficacious Form for Model Pseudopotentials*”, Phys. Rev. Lett. **48**, 20 (1982).
- [37] N. Troullier, José Luis Martins, “*Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations*”, Phys. Rev. B **43**, 3 (1991).
- [38] J. P. Perdew, W. Yue, “*Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation*”, Phys. Rev. B **33**, 12 (1986).
- [39] J. P. Perdew, “*Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas*”, Phys. Rev. B **33**, 12 (1986).
- [40] J. P. Perdew, “*Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*”, Phys. Rev. B **46**, 11 (1992).
- [41] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, “*Generalized Gradient Approximation Made Simple*”, Phys. Rev. Lett. **77**, 18 (1996).
- [42] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, “*The SIESTA method for Ab initio order-N materials simulation*”, J. Phys. Condens. Matter **14**, (2002).
- [43] C. L. Cleveland, U. Landman, T. G. Schaaff, M. N. Shafigullin, P. W. Stephens, R. L. Whetten, “*Structural evolution of smaller gold nanocrystals: The truncated-decahedral motif*”, Phys. Rev. Lett. **79**, 1873 (1997).
- [44] C. L. Cleveland, U. Landman, M. N. Shafigullin, P. W. Stephens, R. L. Whetten, “*Structural evolution of larger gold clusters*”, Z. Phys. D **40**, 503 (1997).
- [45] P. Ordejón, VIBRA Package, Versión 0.1.1 (2003).
- [46] X. Gu, S. Bulusu, X. Li, X. C. Zeng, J. Li, X. G. Gong y L. S. Wang, “*Au<sub>34</sub><sup>-</sup>: A Fluxional Core-Shell Cluster*”, J. Phys. Chem. C **111**, 8228 (2007).
- [47] I. L. Garzón, K. Michaelian, M.R. Beltrán, A. Posada-Amarillas, P. Ordejón, E. artacho, D. sánchez-Portal, J. M. Soler, “*Structure and thermal stability of gold nanoclusters: The Au<sub>38</sub> case*”, Eur. Phys. J. D. **9**, 211 (1999).
- [48] P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, D. A. Bushnell, R. D. Kornberg, “*Structure of a Thiol Monolayer Protected Gold Nanoparticle at 1.1 Å Resolution*”, Science **318**, 430 (2007).
- [49] C. E. Román-Velázquez, C. Noguez e I. L. Garzón, “*Circular Dichroism Simulated Spectra of Chiral Gold Nanoclusters: A Dipole Approximation*”, J. Phys. Chem. B, **107**, 44 (2003).

- 
- [50] Itzel E. Santizo, Francisco Hidalgo, Luis A. Pérez, Cecilia Noguez and Ignacio L. Garzón, “*Intrinsic Chirality in Bare Gold Nanoclusters: The Au<sub>34</sub><sup>-</sup> Case*”, J. Phys. Chem. C, **112**, 45 (2008).