



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES  
FACULTAD DE CIENCIAS  
MATERIALES ELECTRÓNICOS

# Propiedades electrónicas y ópticas de cúmulos de plata funcionalizados

## TESIS

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

PRESENTA:

FÍS. MARIO ADRIÁN COLÍN VALERO

TUTOR PRINCIPAL:

DRA. BERTHA MOLINA BRITO  
FACULTAD DE CIENCIAS

COMITÉ TUTOR:

DR. JORGE RAMÓN SOTO MERCADO  
FACULTAD DE CIENCIAS

DR. LAURO OLIVER PAZ BORBÓN  
INSTITUTO DE FÍSICA

Ciudad Universitaria, Ciudad de México, a 10 de abril de 2021



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

---

## Agradecimientos

---

### **Agradezco:**

A mi asesor de tesis, Dra. Bertha Molina Brito, por la paciencia, dedicación y sobre todo por su interés sincero en que yo me desarrolle en el ámbito académico y con ello como persona.

A los miembros de mi comité tutor, Dr. Jorge Ramón Soto Mercado y Dr. Lauro Olver Paz Borbón, por sus asesorías, consejos y apoyo desde un principio, durante y en la finalización de este proyecto de investigación y por su espléndido trato hacia mi persona.

A mis sinodales, Dra. Marcela Regina Beltrán Sánchez, Dr. Luis Enrique Sansores Cuevas, Dr. Ignacio Luis Garzón Sosa y Dr. Alan Joel Miralrio Pineda por sus comentarios, sugerencias y correcciones a mi tesis.

A mi maravillosa Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme una educación de auténtica calidad. En particular, agradezco a mi magnífica Facultad de Ciencias por proveerme todos los recursos necesarios para mi formación.

A la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación (DGTIC) por proporcionar los recursos de supercomputo en Miztli a través del proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-298. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) agradezco la beca recibida durante la maestría.

---

## Dedicatoria

---

### **Dedico este trabajo:**

A Dios por el simple hecho de la existencia misma, mía y de toda mi familia y amigos. Por las muchas maravillas y las memorables experiencias, buenas y malas, que he vivido.

A mi familia por estar siempre conmigo, apoyándome y motivándome a culminar este proyecto en particular, en especial a mis padres María del Rosario Valero Becerril y Raymundo Colín Chávez. Sin olvidarme de mis hermanos, Nidia Gabriela Rodríguez Valero, Fabián Colín Soto y Gregorio Daniel Colín Valero. Asimismo agradezco a otros miembros de mi familia a los cuales no mencionaré.

A todos mis amigos, con quienes espero poder reunirme pronto para conversar y compartir nuevas etapas de mi vida.

---

## Resumen

---

Las nanopartículas de plata son parte de muchas novedosas tecnologías para el diagnóstico y el tratamiento médico, debido a que sus propiedades únicas se pueden ajustar variando su tamaño, forma y entorno químico. En particular, destacan sus propiedades antibacterianas, fungicidas y recientemente sus propiedades antivirales. En este contexto, se dedican grandes esfuerzos a la exploración de posibles aplicaciones de los nanocúmulos de plata funcionalizados (nanopartículas de tamaño menor a 2 nm). No obstante, determinar su estructura molecular es un desafío, principalmente debido a que son menos estables que los sistemas de oro. Por su parte el conocimiento de la estructura de un gran número de nanocúmulos de oro funcionalizados ha permitido formular modelos conceptuales que racionalizan sus patrones estructurales y de crecimiento y ha ayudado a predecir nuevas estructuras. Contar con un modelo similar para sistemas de plata facilitaría su incorporación dentro de los dispositivos biomédicos. No obstante, se conocen pocas estructuras. Por este motivo optamos por evaluar la capacidad predictiva de dos modelos existentes para oro en sistemas de plata, dadas sus semejanzas. Estos modelos son el superátomo complejo y el gran modelo unificado. Con este fin, reproducimos la estructura de los cúmulos  $[\text{Ag}_7(\text{DMSA})_4]^{1-}$ ,  $\text{Ag}_{15}(\text{SG})_{11}$ ,  $\text{Na}_3\text{Ag}_{17}(\text{TBBT})_{12}$  seleccionados de la literatura. Luego, proponemos una estructura, siguiendo los lineamientos de los modelos elegidos, para el cúmulo  $\text{Ag}_{16}(\text{SG})_9$ , del que solo conocemos su espectro de absorción experimental, y otra para el cúmulo  $[\text{Ag}_{18}(\text{SCH}_3)_{12}]^{2-}$ , para el cual no hay antecedente. Efectuamos cálculos de optimización geométrica, de frecuencias de vibración y un análisis poblacional de Bader sobre cada cúmulo, todo dentro del marco de la teoría funcional de la densidad (DFT). Para modelar cada átomo se usó la base TZP y el funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof como funcional de intercambio y correlación. Obtuvimos el espectro de absorción uv-vis de cada cúmulo mediante cálculos DFT dependientes del tiempo (TD-DFT). El uso del ligando  $\text{SCH}_3$  condujo a cúmulos estables de fórmula  $[\text{Ag}_7(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4]^{1-}$ ,  $\text{Ag}_{15}(\text{SCH}_3)_{11}$  y  $[\text{Ag}_{17}(\text{SCH}_3)_{12}]^{3-}$  que reproducen las características estructurales de los cúmulos  $[\text{Ag}_7(\text{DMSA})_4]^{1-}$ ,  $\text{Ag}_{15}(\text{SCH}_3)_{11}$  y  $[\text{Ag}_{17}(\text{TBBT})_{12}]^{3-}$ . Para el cúmulo  $\text{Ag}_{16}(\text{SG})_9$  se diseñó un core derivado del icosaedro  $\text{Ag}_{13}$  que condujo a dos isómeros estables. Usamos la misma geometría icosaedro para diseñar el cúmulo  $[\text{Ag}_{18}(\text{SCH}_3)_{12}]^{2-}$ , que resultó estable. Logramos una descripción satisfactoria de todos los cúmulos a partir de los modelos elegidos. Los espectros de absorción uv-vis simulados son similares a los experimentales y las transiciones electrónicas tienen lugar en su mayoría de los ligandos al core, mientras que el análisis de Bader muestra que en cada cúmulo la transferencia de carga se lleva a cabo del core a los ligandos.

---

# Índice general

---

Índice de figuras .....	1
Índice de tablas .....	2
Capítulo 1. Introducción .....	3
1.1. Relevancia .....	3
1.2. Justificación .....	3
1.3. Antecedentes .....	4
1.3.1. Superátomo complejo .....	4
1.3.2. Gran modelo unificado .....	5
1.3.3. $[\text{Ag}_7(\text{DMSA})_4]^{1-}$ .....	8
1.3.4. $\text{Ag}_{15}(\text{SG})_{11}$ .....	10
1.3.5. $\text{Ag}_{16}(\text{SG})_9$ .....	12
1.3.6. $\text{Na}_3\text{Ag}_{17}(\text{TBBT})_{12}$ .....	12
1.4. Objetivos .....	14
1.4.1. Objetivos generales .....	14
1.4.2. Objetivos particulares .....	14
1.5. Hipótesis .....	15
Capítulo 2 Marco teórico .....	16
2.1. Ecuación de Schrödinger .....	16
2.2. Aproximación de Born-Oppenheimer .....	16
2.3. Principio de mínima energía .....	17
2.4. Densidad electrónica .....	17
2.5. Teoría funcional de la densidad de Hohenberg, Kohn y Sham .....	18
2.5.1. Primer Teorema de Hohenberg y Kohn .....	18
2.5.2. Segundo Teorema de Hohenberg y Kohn .....	18
2.5.3. Ecuación de Euler .....	18
2.5.4. Ecuaciones de Kohn y Sham .....	18
2.5.5. Método de Kohn y Sham .....	20
2.6. Ecuación de Dirac .....	20
2.7. Aproximación regular de orden cero .....	21
2.8. Espectro de absorción uv-vis .....	22
2.9. Teoría funcional de la densidad dependiente del tiempo de Runge y Gross .....	23
2.10. Ecuaciones de Kohn y Sham dependientes del tiempo .....	23
2.11. Respuesta lineal de la densidad electrónica a una perturbación externa .....	24
2.12. Aplicación de TD-DFT para el cálculo del espectro de absorción uv-vis .....	26
Capítulo 3 Metodología .....	28
3.1. Función base tipo Slater .....	28
3.2. Base Triple Zeta más Polarización .....	28
3.3. Pseudopotencial .....	29
3.4. Funcional de intercambio y correlación de Perdew, Burke y Ernzerhof .....	29
3.5. Análisis poblacional de Bader .....	29
3.6. Construcción de la estructura de los nanocúmulos abordados .....	30
3.6.1. Ligando base .....	30
3.6.2. Distancias y ángulos base .....	30
3.7. Enfoque computacional .....	31
Capítulo 4. Análisis de los resultados .....	32
4.1. $[\text{Ag}_7(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4]^{1-}$ .....	32
4.2. $\text{Ag}_{15}(\text{SCH}_3)_{11}$ .....	37
4.3. $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9$ .....	41
4.4. $[\text{Ag}_{17}(\text{SCH}_3)_{12}]^{3-}$ .....	49

4.5. $[\text{Ag}_{18}(\text{SCH}_3)_{12}]^{2-}$ .....	53
Conclusiones .....	58
Anexo A. Principio de mínima energía .....	60
Anexo B. $V_{en}$ como un funcional de la densidad electrónica .....	60
Anexo C. Primer Teorema de Hohenberg y Kohn .....	61
Anexo D. Ecuación de Euler .....	61
Anexo E. Densidad electrónica del sistema de Kohn y Sham .....	62
Anexo F. Energía cinética del sistema de Kohn y Sham .....	63
Anexo G. Ecuación de Schrödinger mono-electrónica de Kohn y Sham .....	64
Anexo H. El Hamiltoniano de Kohn y Sham no es relativista .....	66
Anexo I. Separación del Hamiltoniano de Dirac .....	67
Anexo J. Primer teorema de Runge y Gross .....	68
Anexo K. El funcional de acción no es estacionario .....	70
Anexo L. Hamiltoniano de Kohn y Sham dependiente del tiempo .....	71
Anexo M. Densidad electrónica en términos del potencial perturbador .....	72
Anexo N. Transformada de Fourier de la respuesta lineal de la densidad .....	73
Anexo Ñ. Script usado para el cálculo de optimización geométrica, frecuencias de vibración, el análisis de Bader y el espectro de absorción .....	74
Bibliografía .....	75

---

## Índice de figuras

---

Figura 1.3.1. Estados de valencia ( $\Delta_k$ con $k = 1, 2, \dots, 10$ ) que puede exhibir el bloque elemental triangular $\text{Au}_3$ .....	6
Figura 1.3.2. Estados de valencia ( $T_k$ con $k = 1, 2, \dots, 15$ ) que puede exhibir el bloque elemental tetraédrico $\text{Au}_4$ .....	6
Figura 1.3.3. Protocolo para el conteo de los electrones necesarios para separar al core de tres tipos de ligando .....	6
Figura 1.3.4. Evolución estructural de algunos nanocúmulos de oro analizados por el gran modelo unificado .....	7
Figura 1.3.5. Espectro de absorción uv-vis de los cúmulos de plata después de la purificación .....	8
Figura 1.3.6. Estructura de menor energía para el nanocúmulo de fórmula molecular $[\text{Ag}_7(\text{DMSA})_4]^{1-}$ .....	9
Figura 1.3.7. (a, b) Funciones de onda para los estados HOMO doblemente degenerados. (c) función de onda para el estado LUMO .....	9
Figura 1.3.8. Patrón de difracción de rayos X simulado de $[\text{Ag}_7(\text{DMSA})_4]^{1-}$ (línea negra) en comparación con su equivalente experimental (línea azul) .....	10
Figura 1.3.9. Espectro de absorción de los nanocúmulos de plata sintetizados en solución acuosa con el segundo método .....	11
Figura 1.3.10. Estructura del cúmulo $\text{Ag}_{15}(\text{SCH}_3)_{11}$ .....	11
Figura 1.3.11. Espectro de absorción uv-vis simulado para $\text{Ag}_{15}(\text{SG})_{11}$ .....	11
Figura 1.3.12. Espectro de absorción uv-vis experimental del nanocúmulo $\text{Ag}_{16}(\text{SG})_9$ .....	12
Figura 1.3.13. Estructura propuesta por Wickramasinghe et al. para el nanocúmulo $[\text{Ag}_{17}(\text{TBBT})_{12}]^{3-}$ .....	13
Figura 1.3.14. Estructura de los orbitales moleculares del nanocúmulo $[\text{Ag}_{17}(\text{TBBT})_{12}]^{3-}$ correspondientes a los estados superatómicos $1S$ , $1P$ (HOMO) y $1D$ (LUMO) .....	13
Figura 1.3.15. Espectros de absorción óptica medido (línea azul) y simulado mediante TD-DFT (línea punteada) del nanocúmulo $[\text{Ag}_{17}(\text{TBBT})_{12}]^{3-}$ .....	14
Figura 4.1.1. Nanocúmulo de fórmula molecular $[\text{Ag}_7(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4]^{1-}$ que reproduce la estructura de $[\text{Ag}_7(\text{DMSA})_4]^{1-}$ .....	32
Figura 4.1.2. El core $\text{Ag}_7$ de $[\text{Ag}_{17}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4]^{1-}$ se describe como dos bloques tetraedrales con un átomo en común .....	33
Figura 4.1.3. Espectro de absorción uv-vis (simulado mediante TD-DFT) del nanocúmulo $[\text{Ag}_7(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4]^{1-}$ .....	34
Figura 4.1.4. Carga que asigna el análisis poblacional de Bader a cada átomo del nanocúmulo $[\text{Ag}_7(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4]^{1-}$ .....	36
Figura 4.1.5. Gráfica molecular del nanocúmulo $[\text{Ag}_7(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4]^{1-}$ obtenida a partir del análisis de Bader .....	36
Figura 4.2.1. Nanocúmulo de fórmula molecular $\text{Ag}_{15}(\text{SCH}_3)_{11}$ que reproduce la estructura de $\text{Ag}_{15}(\text{SG})_{11}$ .....	37
Figura 4.2.2. El core $\text{Ag}_8$ de $\text{Ag}_{15}(\text{SCH}_3)_{11}$ se describe como dos bloques tetraedrales y uno triangular .....	38
Figura 4.2.3. Espectro de absorción uv-vis (simulado mediante TD-DFT) del nanocúmulo $\text{Ag}_{15}(\text{SCH}_3)_{11}$ .....	39
Figura 4.2.4. Carga que asigna el análisis poblacional de Bader a cada átomo del nanocúmulo $\text{Ag}_{15}(\text{SCH}_3)_{11}$ .....	41
Figura 4.3.1. Nanocúmulo de fórmula molecular $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-I}$ diseñado tomando en cuenta rasgos o características tanto del modelo del superátomo, como del gran modelo unificado .....	41
Figura 4.3.2. El core $\text{Ag}_{10}$ del nanocúmulo $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-I}$ se describe como dos bloques tetraedrales y uno triangular .....	42
Figura 4.3.3. Nanocúmulo $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-II}$ diseñado tomando en cuenta características tanto del modelo del superátomo complejo, como del modelo gran unificado .....	42
Figura 4.3.4. El core $\text{Ag}_{12}$ del cúmulo $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-II}$ se describe como dos bloques tetraedrales y dos triangulares .....	43
Figura 4.3.5. Espectro de absorción uv-vis (simulado mediante TD-DFT) del nanocúmulo $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-I}$ .....	44
Figura 4.3.6. Espectro de absorción uv-vis (simulado mediante TD-DFT) para el nanocúmulo $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-II}$ .....	46
Figura 4.3.7. Carga que asigna el análisis poblacional de Bader a cada átomo del nanocúmulo $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-I}$ .....	48
Figura 4.3.8. Carga que asigna el análisis poblacional de Bader a cada átomo del nanocúmulo $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-II}$ .....	48
Figura 4.4.1. Nanocúmulo de fórmula molecular $[\text{Ag}_{17}(\text{SCH}_3)_{12}]^{3-}$ que reproduce la estructura de $[\text{Ag}_{17}(\text{TBBT})_{12}]^{3-}$ .....	49
Figura 4.4.2. El core $\text{Ag}_{13}$ de $[\text{Ag}_{17}(\text{SCH}_3)_{12}]^{3-}$ se describe como dos bloques tetraedrales y dos triangulares .....	50
Figura 4.4.3. Espectro de absorción uv-vis (simulado mediante TD-DFT) del nanocúmulo $\text{Na}_3\text{Ag}_{17}(\text{SCH}_3)_{12}$ .....	51
Figura 4.4.4. Carga que asigna el análisis poblacional de Bader a cada átomo del nanocúmulo $[\text{Ag}_{17}(\text{SCH}_3)_{12}]^{3-}$ .....	53
Figura 4.5.1. Nanocúmulo de fórmula molecular $[\text{Ag}_{18}(\text{SCH}_3)_{12}]^{2-}$ diseñado tomando en cuenta características tanto de los cúmulos previamente analizados como del modelo del superátomo complejo y del gran modelo unificado .....	53
Figura 4.5.2. El core $\text{Ag}_{12}$ del nanocúmulo $[\text{Ag}_{18}(\text{SCH}_3)_{12}]^{2-}$ se describe como dos bloques triangulares .....	54
Figura 4.5.3. Espectro de absorción uv-vis (simulado mediante TD-DFT) del nanocúmulo $\text{Na}_2\text{Ag}_{18}(\text{SCH}_3)_{12}$ .....	55
Figura 4.5.4. Carga que asigna el análisis poblacional de Bader a cada átomo del nanocúmulo $[\text{Ag}_{18}(\text{SCH}_3)_{12}]^{2-}$ .....	57



---

## Índice de tablas

---

Tabla 4.1.1. Distancias y ángulos de enlace promedio (con su respectiva desviación estándar) relevantes del nanocúmulo $[\text{Ag}_7(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4]^{1-}$ .....	33
Tabla 4.1.2. Energía, fuerza del oscilador, $f$ , y participación de las transiciones electrónicas que más contribuyen al espectro de absorción uv-vis de $[\text{Ag}_7(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4]^{1-}$ .....	35
Tabla 4.2.1. Distancias y ángulos de enlace promedio relevantes del nanocúmulo $\text{Ag}_{15}(\text{SCH}_3)_{11}$ con su respectiva desviación estándar .....	38
Tabla 4.2.2. Energía, fuerza del oscilador, $f$ , y participación de las transiciones electrónicas que más contribuyen al espectro de absorción uv-vis (simulado mediante TD-DFT) de $\text{Ag}_{15}(\text{SCH}_3)_{11}$ , según la característica del espectro a que contribuyen .....	40
Tabla 4.3.1. Distancias y ángulos de enlace promedio relevantes del nanocúmulo $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-I}$ con su respectiva desviación estándar .....	43
Tabla 4.3.2. Distancias y ángulos de enlace promedio relevantes del nanocúmulo $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-II}$ con su respectiva desviación estándar .....	43
Tabla 4.3.3. Energía, fuerza del oscilador, $f$ , y participación de las transiciones electrónicas que más contribuyen al espectro de absorción uv-vis del cúmulo $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-I}$ , según la característica del espectro a la que contribuyen .....	45
Tabla 4.3.4. Energía, fuerza del oscilador, $f$ , y participación de las transiciones electrónicas que más contribuyen al espectro de absorción uv-vis del cúmulo $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-II}$ , según la característica del espectro a la que contribuyen .....	47
Tabla 4.4.1. Distancias y ángulos de enlace promedio relevantes del nanocúmulo $[\text{Ag}_{17}(\text{SCH}_3)_{12}]^{3-}$ (con su respectiva desviación estándar) .....	50
Tabla 4.4.2. Energía, fuerza del oscilador, $f$ , y participación de las transiciones electrónicas que más contribuyen al espectro de absorción uv-vis del nanocúmulo $\text{Na}_3\text{Ag}_{17}(\text{SCH}_3)_{12}$ .....	52
Tabla 4.5.1. Distancias y ángulos de enlace promedio relevantes del nanocúmulo $[\text{Ag}_{18}(\text{SCH}_3)_{12}]^{2-}$ .....	54
Tabla 4.5.2. Energía, fuerza del oscilador, $f$ , y participación de las transiciones electrónicas que más contribuyen al espectro de absorción uv-vis del nanocúmulo $\text{Na}_2\text{Ag}_{18}(\text{SCH}_3)_{12}$ .....	56

---

---

## Capítulo 1. Introducción

---

En este capítulo se comentan algunas propiedades notables de las nanopartículas de plata, al tiempo que se expone la relevancia de su caracterización e investigación para el diagnóstico y el tratamiento médico. A continuación se justifica la búsqueda de un modelo que racionalice patrones estructurales de los nanocúmulos de plata funcionalizados; luego se analizan dos modelos utilizados en sistemas de oro y cuatro nanocúmulos de plata tiolada sobre los que se aplican. Finalmente, se dedica una sección a los objetivos de la investigación y otra a la hipótesis principal.

### 1.1. Relevancia

Nanopartículas de oro y de plata son parte de muchas novedosas tecnologías para el diagnóstico y el tratamiento médico (como son biosensores<sup>[1, 2]</sup>, bioimagen<sup>[2, 3]</sup>, transporte de fármacos<sup>[4, 5]</sup>, agentes antimicrobianos<sup>[2, 6]</sup>, entre otras) debido a su buena estabilidad, excelente biocompatibilidad (utilizando los ligandos apropiados), excelente permeabilidad de la membrana celular y otras propiedades únicas que pueden ajustarse fácilmente variando su tamaño, forma y entorno químico. Más aún, hace poco se demostró que nanopartículas de oro y de plata pueden ser efectivas como agentes antivirales a concentraciones no-citotóxicas<sup>[7, 8]</sup>. No obstante, las nanopartículas de oro son ampliamente favorecidas debido a su mayor estabilidad y facilidad de uso. A pesar de esto, hace siglos que se estudia a la plata por sus propiedades antibacterianas y fungicidas únicas (entre otros propósitos médicos<sup>[9]</sup>), siendo posible reexplorar estas propiedades mediante manipulación de su tamaño y estructura.

Recientemente se han dedicado grandes esfuerzos a la exploración de posibles aplicaciones diagnósticas y terapéuticas de los nanocúmulos de plata funcionalizados<sup>[10]</sup>, nanopartículas de tamaño inferior a 2 nm compuestas por un core (corazón) de plata interno y varios ligandos externos (como tioles<sup>[11]</sup>, polímeros<sup>[12]</sup> o fosfinas<sup>[13]</sup>, entre otros), ya que gran parte de sus propiedades, diferentes a las de las nanopartículas más grandes, pueden ajustarse de manera efectiva variando el tamaño de su core y el tipo de ligando que lo recubre<sup>[14]</sup>. Por lo aquí expuesto, entre otros motivos, el interés por controlar y manipular la estructura y el tamaño de los nanocúmulos de plata funcionalizados es cada vez mayor.

### 1.2. Justificación

Determinar la estructura molecular de los nanocúmulos de plata funcionalizados sigue siendo un desafío, principalmente debido a que son menos estables que los de oro<sup>[15]</sup>. Algunas técnicas de caracterización, como son la ionización por electrospray, usada en espectrometría de masas (ESI-MS, por sus siglas en inglés), y la difracción de rayos X de monocristal (SC-XRD, por sus siglas en inglés), se han utilizado ampliamente para determinar la estructura de nanocúmulos de plata<sup>[2, 16-18]</sup>, pero las identificadas hasta ahora son mucho menos que en oro. En consecuencia, la investigación está más enfocada a sistemas de oro<sup>[19]</sup>, mientras que los de plata son menos explorados<sup>[20]</sup>. Se espera que tal situación mejore en los próximos años con el esfuerzo conjunto de investigadores de campos multidisciplinarios, incluidos teóricos y experimentales que trabajan en química de cúmulos, química de metales nobles y cristalografía, etc. En cambio, el conocimiento de la estructura de un gran número de nanocúmulos de oro funcionalizados ha permitido formular modelos conceptuales que racionalizan sus patrones estructurales y de crecimiento, así como su optimización geométrica; lo cual ha ayudado a

predecir nuevas estructuras y dado lugar a un mayor entendimiento de la relación estructura-propiedad y de su interacción con medios biológicos.<sup>[21]</sup> Contar con un modelo similar para nanocúmulos de plata funcionalizados facilitaría su incorporación (con una mayor eficiencia) dentro de los dispositivos biomédicos, que actualmente ya se benefician de sus propiedades únicas. No obstante, ya que se conocen pocas estructuras, se puede optar por adaptar modelos existentes para oro a sistemas de plata, que por defecto podría brindar indicios de un modelo propio para tales sistemas.

Adaptar un modelo estructural para oro a plata se justifica en parte por argumentar semejanzas entre la estructura de estos sistemas. Este trabajo de investigación se enfoca en el grupo tiolato (SR) como ligando, para dar los primeros pasos. El grupo tiolato opera como ligando terminal y es propenso a formar puentes Au—S—Au (Ag—S—Ag), con menos frecuencia puentes triples y rara vez cuádruples, y por lo tanto, forma complejos metálicos agregados.<sup>[22]</sup> Al respecto, hace poco en dos estudios computacionales se reportaron nanocúmulos de plata tiolatada (1 a 12 átomos de plata) con estructura en anillo o cíclica que coincide con su análoga en oro.<sup>[23, 24, 25]</sup> Este tipo de coincidencia se presenta con menos frecuencia en nanocúmulos de tamaños mayores. Al respecto, recientemente se reportó que nanocúmulos de oro de diferentes tamaños pueden presentar el mismo tipo de ligando<sup>[19]</sup>, mientras que en nanocúmulos de plata existe una relación mucho más restringida entre tamaño y tipo de ligando<sup>[26]</sup>. Hasta ahora solo el nanocúmulo  $[\text{Ag}_{25}(\text{SR})_{18}]^{1-}$  cuenta con un análogo virtualmente idéntico en oro en términos del número de átomos metálicos, número y tipo de ligandos, disposición atómica, carga, estructura cristalina y características en su espectro de absorción.<sup>[27]</sup> Esta evidencia indica un límite en el número y tipo de patrones estructurales comunes en nanocúmulos de oro y de plata, pero no descarta su existencia.

### 1.3. Antecedentes

En este trabajo de investigación decidimos abordar el superátomo complejo<sup>[28]</sup> y el gran modelo unificado<sup>[29]</sup> de entre todos los modelos que racionalizan los patrones estructurales y de crecimiento en nanocúmulos de oro funcionalizados. Estos modelos surgieron tras analizar una muestra significativa de la población de nanocúmulos de oro funcionalizados; de ahí que para evaluarlos en sistemas de plata se requiera una muestra adecuada, que represente la diversidad de tamaños, geometría de core y tipo de ligandos. No obstante, el tiempo que toma analizar cada sistema aumenta con el tamaño de la muestra. Es por ello que solo se trabaja con cuatro nanocúmulos seleccionados de la literatura.

#### 1.3.1. Superátomo complejo

La disposición periódica de los elementos químicos y sus propiedades se explican mediante la teoría electrónica de los átomos y la secuencia aufbau de electrones en un potencial de Coulomb centrosimétrico. Los gases nobles, que son químicamente inertes, exhiben capas electrónicas cerradas. La configuración electrónica de cualquier otro átomo con número atómico  $Z$  se puede expresar en términos de su valencia máxima  $Z - n$ , donde  $n$  es el número de cierre de capa de la configuración de gas noble subyacente. Considerando a los metales, todos sus electrones de valencia pueden transferirse a ligandos adecuados, esto permite restaurar su configuración electrónica de gas noble en la formación de complejos estables de valencia máxima<sup>[28, 30]</sup>.

De manera análoga a la teoría atómica, la teoría electrónica del superátomo predice la estabilidad y naturaleza química de las nanopartículas y de los cúmulos metálicos simples<sup>[31, 32]</sup>. Al igual que los complejos átomo-ligando, los superátomos pueden estabilizarse electrónicamente por adsorción de ligandos. Estos ligandos pueden tomar electrones del core metálico, localizarlos en enlaces covalentes

o unirse como ligandos débiles que no toman electrones. En específico, un nanocúmulo de oro funcionalizado, de fórmula molecular  $[Au_nL_m]^q$ , con  $n$  el número de átomos de oro,  $m$  el de ligandos y  $q$  su carga electrónica neta, es un superátomo si el número de electrones de valencia del core  $n^* = n - m - q$  es uno de los números mágicos 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58, 92, 138, entre otros (regla del superátomo). Estos números corresponden a un cierre de las capas de momento angular S, P, D, F, G y H en un potencial de campo medio anarmónico en el orden  $1S^21P^61D^{10}2S^21F^{14}2P^61G^{18}2D^{10}3S^21H^{22}...$  (regla de aufbau para los orbitales moleculares superatómicos deslocalizados de los cúmulos metálicos). Dependiendo de los detalles del potencial, 20 y 40 también representan un cúmulo estable. El valor predictivo de la regla del superátomo se ha demostrado en el caso de cúmulos metálicos en fase gaseosa coordinados con un pequeño número de ligandos simples y para los cúmulos de metaloides basados en galio. Sin embargo, ha sido un desafío adaptar esta regla a cúmulos en fase solución, pues además deben tener una capa de ligandos protectores estéricamente completa compatible con una estructura de capa atómica compacta del core metálico.

El modelo del superátomo complejo es un submodelo del superátomo que surgió del análisis de un gran número de cálculos DFT que resultaron en nanocúmulos de oro estables protegidos por ligandos orgánicos, como son tiolatos (SR), fosfinas ( $PR_3$ ) o haluros (X).<sup>[28]</sup> Brevemente, la estabilidad excepcional de un nanocúmulo que satisface la regla del superátomo se atribuye a su core compacto y simétrico, a un fuerte cierre de su capa de valencia en un pseudopotencial anarmónico y a una completa protección estérica de sus ligandos. En consecuencia, un nanocúmulo de tales características tiene una brecha de energía HOMO-LUMO+s ( $s = 0, 1, 2, \dots$ ) mayor y es posible describirlo mediante la analogía con un superátomo de gas noble. Por último, el modelo del superátomo complejo se asocia con la predicción de estructuras de gran estabilidad, como es el nanocúmulo  $[Au_{25}(SR)_{18}]^{1-}$ .<sup>[33]</sup>

### 1.3.2. Gran modelo unificado

El gran modelo unificado (GUM, por su acrónimo en inglés) surgió del análisis detallado de la estructura de 71 nanocúmulos de oro funcionalizados con los ligandos orgánicos tiolato, halógeno, fosfina o arsina; determinada ya sea a partir de experimentos anteriores (54 estructuras cristalizadas) o predicha a partir de cálculos de la teoría funcional de la densidad (17 estructuras).<sup>[29]</sup> Este modelo se inspira en el modelo de quarks en física de partículas, en el que seis tipos de quarks, conocidos como sabores, se conceptualizan como un esquema de unificación para partículas compuestas.<sup>[34]</sup> Por ejemplo, los protones (neutrones) se consideran estados ligados de sus quarks de valencia elementales. Cada quark se caracteriza por un conjunto de números cuánticos y por su carga eléctrica fraccionada (de  $\pm 2/3$  o  $\pm 1/3$ ). De manera análoga, en el GUM la partícula elemental es el átomo de oro, con uno de tres sabores debido a sus tres posibles estados de valencia, es decir,  $1e$ ,  $0.5e$  y  $0e$ . Estos sabores se denominan *bottom* (fondo), *middle* (medio) y *top* (cima), respectivamente. Una vez que los ligandos son efectivamente separados, el core de cada uno de los 71 nanocúmulos analizados se puede dividir imaginariamente en un número de partículas compuestas, a saber, en bloques elementales triangulares  $Au_3$  y/o tetraédricos  $Au_4$ , en analogía con protones (neutrones) y tetraquarks, respectivamente. Se encontró que ambos bloques elementales satisfacen la regla del dueto, es decir, una alta tendencia a tener dos electrones en su capa de valencia; es similar a la regla del octeto en química general (una regla de conteo de electrones de valencia que explica o predece la estructura electrónica y los enlaces químicos en moléculas de elementos del grupo principal). Como un resultado, dependiendo del sabor de cada átomo de oro que lo constituye, el bloque elemental triangular puede exhibir en total 10 estados de valencia (nombrados como  $\Delta_k$ ,  $k = 1, 2, 3, \dots, 10$ ), mientras que el bloque elemental tetraédrico puede exhibir en total 15 estados de valencia ( $T_k$ ,  $k = 1, 2, 3, \dots, 15$ ) (Figuras 1.3.1 y 1.3.2). Por tanto, la estabilidad de cada nanocúmulo de oro se debe a la alta estabilidad de cada bloque elemental.

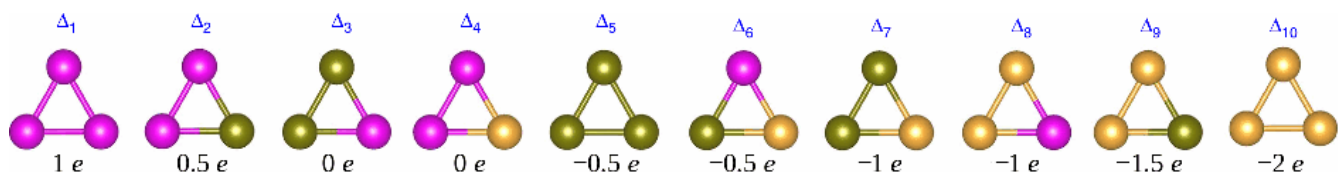


Figura 1.3.1. Estados de valencia ( $\Delta_k$  con  $k = 1, 2, \dots, 10$ ) que puede exhibir el bloque elemental triangular  $\text{Au}_3$ . Cada estado es una combinación particular de los tres estados de valencia atómicos que pueden exhibir los átomos de oro que constituyen el bloque. El estado atómico *bottom* ( $1 e$ ) en magenta, el *middle* en amarillo oscuro y el *top* en amarillo. Cada estado del bloque se corresponde con un exceso o defecto (signo negativo) de electrones respecto a los dos electrones con que llena su capa de valencia. Imagen extraída de la Figura 1 del artículo de Xu et al.<sup>[29]</sup>

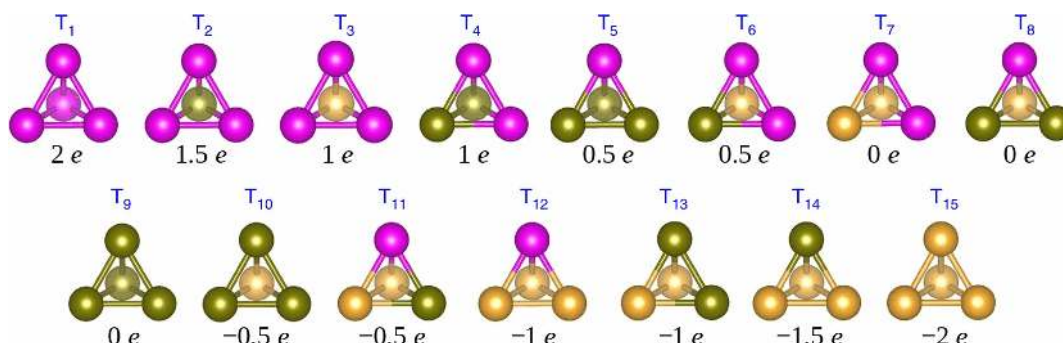


Figura 1.3.2. Estados de valencia ( $T_k$  con  $k = 1, 2, \dots, 15$ ) que puede exhibir el bloque elemental tetraédrico  $\text{Au}_4$ . Cada estado es una combinación particular de los tres posibles estados de valencia atómicos que pueden exhibir los átomos de oro que constituyen el bloque. El estado atómico *bottom* ( $1 e$ ) en magenta, el *middle* en amarillo oscuro y el *top* en amarillo. Cada estado del bloque se corresponde con un exceso o defecto (signo negativo) de electrones respecto a los dos electrones con que llena su capa de valencia. Imagen extraída de la Figura 1 del artículo de Xu et al.<sup>[29]</sup>

Se debe tener en cuenta que diferentes tipos de ligando (enlazados con uno o más átomos del core) pueden tener diferentes estados de valencia. Por lo cual se requiere un protocolo de conteo de electrones para separar efectivamente a todos los ligandos del core. En pocas palabras, los ligandos se separarán del core solo cuando su capa de valencia está llena.

Primero, los tiolatos (SR) requieren un electrón para llenar su capa de valencia. Cuando este tipo de ligando se enlaza con dos átomos de un core de oro cada uno debe transferirle una carga de  $0.5 e$  (Figura 1.3.3a). Tras la separación, ambos átomos de oro adquieren el estado de valencia *middle*. Algo similar ocurre cuando los tiolatos en los extremos de un ligando de tipo grapa  $\text{SR}(\text{AuSR})_x$ ,  $x = 1, 2, 3, \dots$ , se enlazan cada uno con un átomo de oro del core, pues el efecto total es que cada átomo de oro le transfiere una carga de  $0.5 e$  (Figura 1.3.3b). El resto de la carga que necesita cada tiolato ( $0.5 e$ ) se transfiere desde los átomos de oro del ligando. Segundo, los halógenos, X ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  e  $\text{I}$ ), también requieren un electrón para llenar su capa de valencia. No obstante, este tipo de ligando solo se enlaza con un átomo de oro a la vez. Tras la separación, el átomo de oro adquiere el estado de valencia *top* al ceder su electrón de valencia (Figura 1.3.3c). Finalmente, las fosfinas (arsinas) tienen su capa de valencia llena desde un principio (se trata de ligandos débiles). Tras la separación cada átomo de oro unido a un ligando de este tipo mantiene su estado de valencia *bottom* (Figura 1.3.3d).

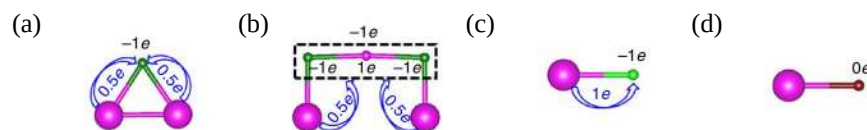


Figura 1.3.3. Protocolo para el conteo de los electrones necesarios para separar al core de tres tipos de ligando. (a) Cuando un tiolato (en verde oscuro) se enlaza a dos átomos de oro (magenta) a la vez cada uno debe transferirle  $0.5 e$ . (b) Algo similar ocurre con un ligando de tipo grapa que se enlaza a dos átomos de oro. (c) Si un halógeno (verde) se enlaza con un átomo de oro, este le transfiere su electrón de valencia íntegro. (d) Las fosfinas/arsinas (en vino) ya tienen su capa de valencia llena, no se requiere transferencia. Imagen extraída de la Figura 3 del artículo de Xu et al.<sup>[29]</sup>

Existen tres reglas implícitas a considerar cuando se divide un core en bloques elementales. La primera es que un átomo puede ser compartido solo por dos bloques y la segunda es que la carga de este átomo se reparte entre los bloques al separarlos en unidades de  $0.5 e$ . En particular, si el estado del átomo compartido es *bottom* ( $1 e$ ) cada átomo hijo adquiere el estado *middle* ( $0.5 e$ ), mientras que si es *middle* un átomo hijo mantiene el estado *middle* y el otro adquiere el estado *top* ( $0 e$ ). La tercera regla se asocia a la carga neta del nanocúmulo y se explica con un ejemplo. El core  $Au_{13}$  del nanocúmulo  $Au_{25}(SR)_{18}$  se puede dividir en cuatro bloques elementales y sus correspondientes estados de valencia se pueden describir como  $2\Delta_5$  y  $2T_9$  (Figuras 1.3.1 y 1.3.2). El bloque  $\Delta_5$  tiene un defecto de  $0.5 e$ , mientras que el bloque  $T_9$  tiene su capa de valencia llena ( $0 e$ ). Una reciente investigación experimental<sup>[35]</sup> de  $Au_{25}(SR)_{18}$  en sus tres estados de oxidación, es decir,  $[Au_{25}(SR)_{18}]^{1-/0/1+}$  indica que los estados de oxidación  $0$  y  $1+$  son menos estables debido a que el orbital superatómico  $1P$  está incompleto. Esto, y la distorsión estructural del core observada en los dos estados, no ocurre con el estado de oxidación  $1-$  porque el electrón extra se reparte entre los dos bloques  $\Delta_5$  llenando su capa de valencia, es decir, satisfacen la regla del dueto. El electrón extra, en un principio deslocalizado, permanece en el core, ya que no se requiere para separar a los ligandos. Por tanto, se espera que nanocúmulos que violen la regla del dueto sean menos estables.

El gran modelo unificado también profundiza en la evolución estructural de los nanocúmulos de oro. En la Figura 1.3.4 se muestra un mapa de evolución estructural para el core de algunos nanocúmulos, enfocado en el incremento y en las rutas de empaquetado de los bloques elementales.

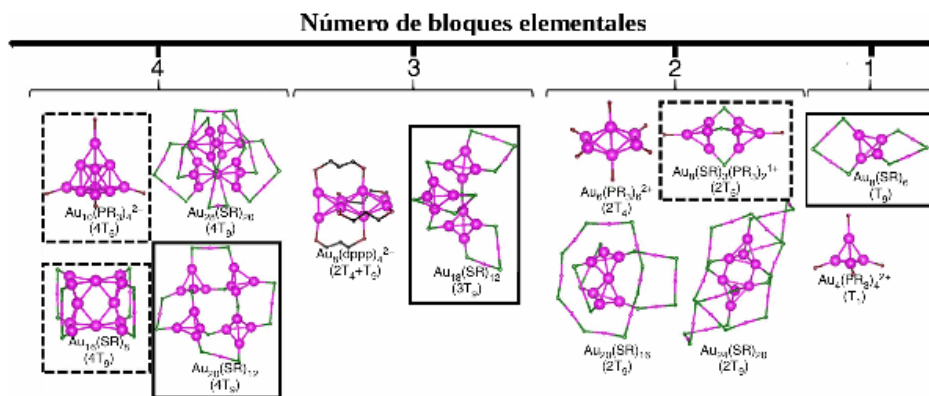


Figura 1.3.4. Evolución estructural de algunos nanocúmulos de oro analizados por el gran modelo unificado. Hay un incremento en el número de bloques elementales de 1 a 4. Los bloques elementales que componen cada core están empaquetados directamente o comparten uno o dos átomos. Los átomos de cada core muestran un estado *bottom* puesto que aún no se separan los ligandos. Imagen extraída de la Figura 1 del artículo de Xu et al.<sup>[29]</sup>

Como un ejemplo, dos bloques con estado de valencia  $T_9$  pueden producir el core  $Au_8$  de  $Au_{24}(SR)_{20}$  mediante empaquetamiento directo o el core  $Au_7$  de  $Au_{20}(SR)_{16}$  compartiendo un átomo. Con el aumento gradual del número de bloques, se pueden formar estructuras de core cada vez más grandes mientras se ajusta la carga neta de los nanocúmulos para cumplir con la regla del dueto. Es por ello que, el gran modelo unificado se puede utilizar para predecir nuevas estructuras. Muchas de las posibles combinaciones de bloques elementales y su modo de empaquetado no se observan en los nanocúmulos analizados, lo que sugiere que muchos cúmulos aún no se han sintetizado. A los lectores interesados en conocer qué bloques elementales (y su estado de valencia) componen el core de los 71 nanocúmulos analizados se les recomienda consultar la Tabla 2 del material de soporte de la referencia [29].

Con el propósito de analizar y determinar si este modelo y el antes descrito pueden ser aplicados a cúmulos de plata, se eligieron los cúmulos  $[Ag_7(DMSA)_4]^{1-}$ ,  $Ag_{15}(SG)_{11}$ ,  $Ag_{16}(SG)_9$  y  $[Ag_{17}(TBBT)_{12}]^{3-}$  de entre los reportados en la literatura, porque sus ligandos son tiolatos (sobre los que se enfoca esta investigación) y el tamaño y la geometría de su core son diversos, los cuáles han sido sintetizados y caracterizados mediante espectroscopía de masas o bien se conoce su espectro de absorción uv-vis.

### 1.3.3. $[\text{Ag}_7(\text{DMSA})_4]^{1-}$

Wu et al. reportaron un método de química húmeda para sintetizar cúmulos con tamaño de core  $\text{Ag}_7$  monodispersos estabilizados por cuatro ligandos de ácido meso-2,3-dimercaptosuccínico (DMSA), es decir, de fórmula molecular  $\text{Ag}_7(\text{DMSA})_4$ .<sup>[18]</sup> En su experimento se disolvió sal de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) en etanol. La solución se enfrió ( $0\text{ }^\circ\text{C}$ ) en un baño de hielo; luego se añadió DMSA. Tras la formación de los intermediarios, se añadió borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) en polvo a la solución y se agitó. La mezcla dio lugar a la formación de cúmulos de plata. Estos cúmulos de plata se precipitaron debido a su baja solubilidad en etanol. Luego de reaccionar, el producto en suspensión se centrifugó y se recogieron los precipitados, se lavaron con metanol y se disolvieron en agua. Para aumentar la pureza del producto, los cúmulos se precipitaron mediante la adición de metanol ( $\text{MeOH}$ ). La recristalización 2-3 veces dio lugar a cúmulos  $\text{Ag}_n(\text{DMSA})_m$  de alta pureza. Este proceso de purificación se evaluó mediante un análisis por electroforesis en gel de poliacrilamida (PAGE). Los cúmulos purificados muestran un fuerte pico de absorción en  $500\text{ nm}$  y picos débiles en  $415$  y  $625\text{ nm}$  (Figura 1.3.5).

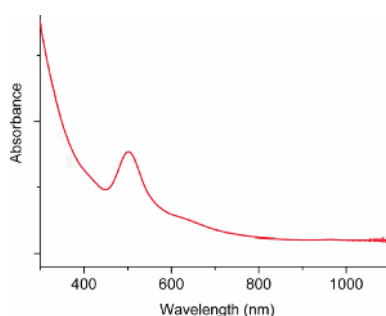


Figura 1.3.5. Espectro de absorción uv-vis de los cúmulos de plata después de la purificación. Se muestra un fuerte pico de absorción en  $500\text{ nm}$  y picos débiles en  $415$  y  $625\text{ nm}$ . Imagen extraída de la Figura 2 del artículo de Wu et al..<sup>[18]</sup>

Mediante una prueba de centrifugación de alta velocidad se descartó la posibilidad de que el pico de absorción surgió de nanocristales grandes, puesto que no se observaron precipitados. La alta movilidad electroforética de los cúmulos también indicó un tamaño pequeño. Además, la inspección mediante un microscopio electrónico de transmisión (TEM, por su acrónimo en inglés) también confirmó que las partículas son cúmulos subnanométricos. El tamaño exacto de los nanocúmulos se identificó por medio de la técnica de ionización por electroespray utilizada en espectrometría de masas (ESI-MS, por sus siglas en inglés). El espectro ESI-MS indicó que el nanocúmulo se compone por 7 átomos de plata estabilizados por 4 ligandos DMSA y tiene una carga de  $-1$ . Un análisis adicional por desorción/ionización láser asistida por matriz (MALDI, por su acrónimo en inglés) confirmó la monodispersidad de los nanocúmulos.

Mediante un algoritmo genético en combinación con la teoría funcional de la densidad (DFT, por su acrónimo en inglés), Xiang et al. predijeron la estructura de menor energía para  $[\text{Ag}_7(\text{DMSA})_4]^{1-}$  mediante un algoritmo genético.<sup>[36]</sup> Los dos átomos de azufre insaturados del ligando DMSA (de fórmula molecular  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{S}_2$ ) se unen con el core  $\text{Ag}_7$ . La fórmula que describe tal situación es  $[\text{Ag}_7(\text{SRS})_4]^{1-}$ .

En este estudio, se usó DFT para relajar la estructura y calcular su energía. En los cálculos de onda plana se utilizó la aproximación de gradiente generalizado<sup>[37]</sup> (GGA, por sus siglas en inglés) y una energía de corte de  $400\text{ eV}$ . La interacción ion-electrón se trató utilizando la técnica del proyector de ondas aumentadas<sup>[38]</sup> (PAW, por su acrónimo en inglés), tal como se implementa en el paquete de simulación *ab initio* Viena<sup>[39]</sup>. Las fuerzas atómicas sobre estructuras relajadas fueron inferiores a  $0.02\text{ eV}/\text{Å}$ . Se adoptaron superceldas cúbicas con constantes de red suficientemente grandes como para evitar interacciones de imagen.



La estructura para el nanocúmulo  $[\text{Ag}_7(\text{DMSA})_4]^{1-}$  que se muestra en la Figura 1.3.6 es la de menor energía. En esta estructura hay dos bloques  $\text{DMSA}(\text{Ag}_2\text{DMSA})$ . En cada bloque los dos átomos de azufre insaturados de cada ligando DMSA se unen con el dímero  $\text{Ag}_2$ . De ahí que  $[\text{Ag}_7(\text{DMSA})_4]^{1-}$  se puede ver como la inserción de un trímero  $\text{Ag}_3$  entre dos bloques  $\text{DMSA}(\text{Ag}_2\text{DMSA})$ . También se observa que los siete átomos de plata forman un doble tetraedro con un átomo en común. En cada uno de los tetraedros, la longitud del enlace  $\text{Ag}-\text{Ag}$  (de 3.39 Å) del dímero  $\text{Ag}_2$  en el bloque  $\text{DMSA}(\text{Ag}_2\text{DMSA})$  es mayor que sus similares ( $\sim 3.0$  Å). La estructura de  $[\text{Ag}_7(\text{DMSA})_4]^{1-}$  es quiral debido a la ausencia de rotaciones impropias. Por otro lado, de acuerdo con el modelo del superátomo complejo (sección 1.3.1), debe tener cuatro electrones de valencia ( $n^* = 7 - 4 + 1 = 4$ ), en vista de que cada ligando tiolato consume un electrón a través de la formación de enlaces  $\text{Ag}-\text{S}$ . Según los autores de la referencia [18], la presencia de estos 4 electrones de valencia debería explicar la banda de absorción distintiva observada en 500 nm.

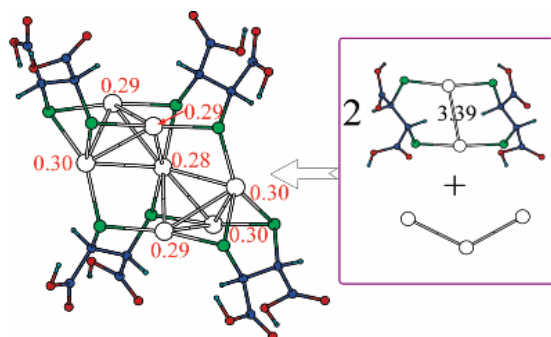


Figura 1.3.6. Estructura de menor energía para el nanocúmulo de fórmula molecular  $[\text{Ag}_7(\text{DMSA})_4]^{1-}$ . Se predijo mediante una simulación de algoritmo genético en combinación con cálculos DFT. El ligando es DMSA, ácido meso-2,3-dimercaptosuccínico. En el recuadro se describe a la estructura como un trímero angular  $\text{Ag}_3$  entre dos bloques  $\text{DMSA}(\text{Ag}_2\text{DMSA})$ , en cada uno la distancia  $\text{Ag}-\text{Ag}$  es de 3.39 Å. Se indica en rojo el estado de carga de cada átomo de plata (en blanco) asignado por un análisis poblacional de Bader. Átomos de azufre en verde, de carbono en azul, de oxígeno en rojo y de hidrógeno en verde claro. Imagen extraída de la Figura 4 del artículo de Xiang et al..<sup>[36]</sup>

La estructura de  $[\text{Ag}_7(\text{DMSA})_4]^{1-}$  tiene características favorables: (1) cada átomo de azufre se enlaza con dos átomos de plata y hay dos átomos de plata que tienen tres átomos de azufres vecinos; (2) la repulsión estérica en el cúmulo es pequeña debido a la gran separación entre los ligandos DMSA; y (3) los átomos de plata están bien protegidos por los ligandos DMSA.

Los estados HOMO son doblemente degenerados, mientras que el estado LUMO no lo es. La Figura 1.3.7 muestra que cada estado HOMO es una combinación antienlace de los orbitales 3p de los átomos de azufre y los orbitales 4d de los átomos de plata (aquellos con tres átomos de azufre vecinos), mientras que el estado LUMO es principalmente el orbital 5s del átomo central de plata con algún carácter 3p del átomo de azufre. La brecha HOMO-LUMO es cercana a 2.3 eV. Mientras tanto, el análisis de Bader indicó que el estado de carga de los átomos de plata es cercano a +0.3 e, mucho menor que su estado de valencia nominal (+1 e). Esto evidencia la fuerte covalencia del enlace  $\text{Ag}-\text{S}$ .

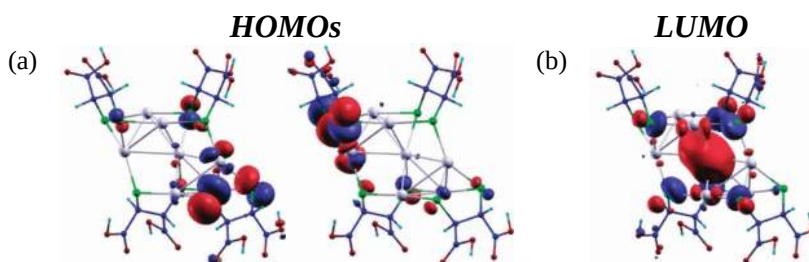


Figura 1.3.7. (a, b) Funciones de onda para los estados HOMO doblemente degenerados. (c) función de onda para el estado LUMO. Imagen extraída de la Figura 5 del artículo de Xiang et al..<sup>[36]</sup>



Se simuló el patrón de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) y se comparó con el resultado experimental (Figura 1.3.8). El patrón simulado (que no se reproducirá en este trabajo) reproduce bien los principales picos de difracción del experimental. Esto confirma que el cúmulo  $[\text{Ag}_7(\text{DMSA})_4]^{1-}$  probablemente tiene la estructura presentada.

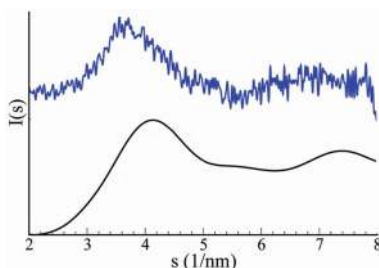


Figura 1.3.8. Patrón de difracción de rayos X simulado de  $[\text{Ag}_7(\text{DMSA})_4]^{1-}$  (línea negra) en comparación con su equivalente experimental (línea azul). Imagen extraída de la Figura 6 del artículo de Xiang et al..<sup>[36]</sup>

### 1.3.4. $\text{Ag}_{15}(\text{SG})_{11}$

Bertorelle et al. reportaron dos métodos para la síntesis de cúmulos de plata-glutación usando una reducción cíclica bajo condiciones oxidativas.<sup>[40]</sup> El segundo método condujo a un cúmulo de fórmula molecular  $\text{Ag}_{15}(\text{SG})_{11}$  bien definido y caracterizado por espectrometría de masas. Este método comprendió los siguientes pasos: (1) Se disolvieron 90 mg de glutación, SG, en metanol (40 ml) y trietilamina (1 ml). La solución se enfrió en un baño de hielo y se añadieron 0.5 ml de solución de trifluoroacetato de plata ( $64 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$  en metanol) con agitación. (2) La solución se irradió con una lámpara de luz ultravioleta ( $\lambda_{\text{máx}} 365 \text{ nm}$ , 25 W) y se añadieron 50 mg (en polvo) de borohidruro de tetrametilamonio. (3) Después de una hora, la solución mostró una fuerte fluorescencia roja. Se añadieron 20 mg (en polvo) de borohidruro de tetrametilamonio y la solución se agitó durante una hora más. Los pasos 4 a 5 corresponden al proceso de purificación. (4) Los cúmulos se concentraron a 5 ml en un evaporador rotatorio, se precipitaron con 15 ml de éter dietílico y se centrifugaron durante 5 min (11000 rpm). (5) Después se disolvieron en una solución de agua (1 ml) e Hidróxido de sodio, NaOH, (300  $\mu\text{l}$ ) y se añadieron 10 ml de metanol. El precipitado se centrifugó nuevamente (10 min/11000 rpm). Este ciclo (disolución/precipitación/centrifugación) se realizó dos veces más sin NaOH. Al final, el polvo se secó al vacío. Se recuperaron aproximadamente 25-30 mg de polvo rojizo.

Las propiedades estructurales del cúmulo  $\text{Ag}_{15}(\text{SG})_{11}$  se determinaron utilizando la teoría funcional de la densidad (DFT) y las ópticas con DFT dependiente del tiempo (TD-DFT). Para los átomos de plata se empleó el potencial 19-e<sup>-</sup> (19-e RECP) del grupo de Stuttgart<sup>[41]</sup> teniendo en cuenta efectos relativistas escalares. Para todos los átomos se utilizó la base triple zeta más polarización (TZVP). El funcional de intercambio no local de tres parámetros de Becke junto con el funcional de correlación de Lee-Yang-Parr<sup>[42]</sup> (B3LYP) y su versión atenuada de Coulomb<sup>[43]</sup> (CAM-B3LYP) se emplearon para determinar las propiedades estructurales y ópticas del cúmulo en fase gas. Se usó el método de recocido simulado acoplado a simulaciones de dinámica molecular en el marco del método semiempírico Austin Model 1 (AM1) para encontrar la estructura de  $\text{Ag}_{15}(\text{SG})_{11}$ .<sup>[44]</sup> La estructura se reoptimizó en el marco del método DFT usando los funcionales y las bases antes descritos. Se calcularon sus frecuencias de vibración para verificar que es un mínimo verdadero en las superficies de energía potencial.

La Figura 1.3.9 muestra el espectro de absorción uv-vis experimental de los cúmulos sintetizados con el segundo método. El espectro posee una meseta (cuyo origen no es aclarado por los autores) entre 400 y 500 nm con un corte a 600 nm. Según los datos de espectroscopía de masas, cúmulos de diferente tamaño (y quizás isómeros) coexisten, por lo que el espectro de absorción es una convolución de todos los patrones espectroscópicos individuales (que pueden suavizar la banda de energía más baja).

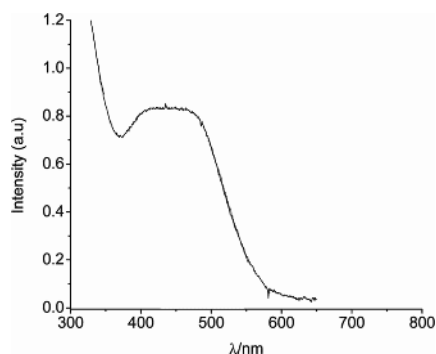


Figura 1.3.9. Espectro de absorción de los nanocúmulos de plata sintetizados en solución acuosa con el segundo método. Imagen extraída de la Figura 3 del artículo de Bertorelle et al.<sup>[40]</sup>

El nanocúmulo  $\text{Ag}_{15}(\text{SG})_{11}$  fue el más abundante según el espectro de masas ESI. Se observaron dos estados de carga para este cúmulo,  $3^-$  (el dominante) y  $4^-$ . Los picos se confirmaron mediante medición de la distribución isotópica.

Para racionalizar el efecto de los ligandos tiolato sobre las propiedades estructurales y ópticas del cúmulo, se presentó el resultado teórico obtenido para un prototipo que contiene ligandos  $\text{SCH}_3$ ,  $\text{Ag}_{15}(\text{SCH}_3)_{11}$ . La estructura del cúmulo  $\text{Ag}_{15}(\text{SCH}_3)_{11}$  contiene un core  $\text{Ag}_8$  protegido por dos ligandos del tipo  $\text{SCH}_3(\text{AgCH}_3\text{S})$ , otro del tipo  $\text{SCH}_3(\text{AgCH}_3\text{S})_2$  y un cuarto ligando del tipo  $\text{SCH}_3(\text{AgCH}_3\text{S})_3$  como se muestra en la Figura 1.3.10. En consecuencia, el core  $\text{Ag}_8$  contiene 4 electrones confinados (uno por ligando).

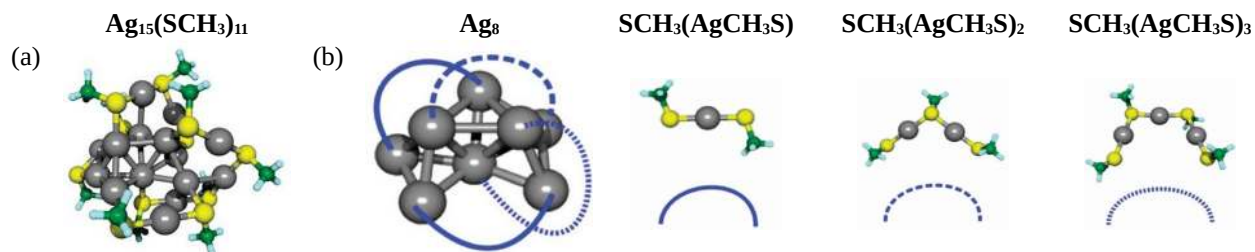


Figura 1.3.10. Estructura del cúmulo  $\text{Ag}_{15}(\text{SCH}_3)_{11}$ . (a) Estructura completa (b) Estructura del core de plata  $\text{Ag}_8$  y de los tres tipos de ligandos que lo recubren. Imagen extraída de las Figuras 5 y 6 del artículo de Bertorelle et al.<sup>[40]</sup>

El espectro uv-vis simulado para  $\text{Ag}_{15}(\text{SCH}_3)_{11}$  se caracteriza por una transición intensa en  $410 \text{ nm}$ , debida a excitaciones del orbital superatómico P del core a los orbitales superatómicos D del mismo (Figura 1.3.11). También se destaca una primera banda en  $572 \text{ nm}$ .

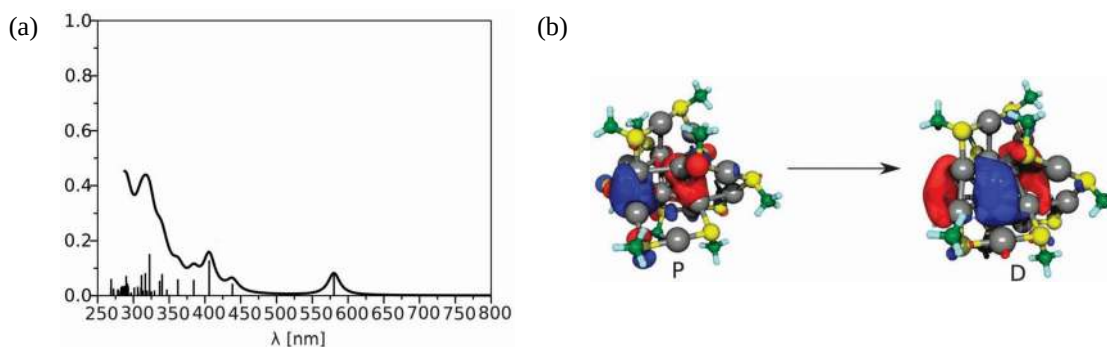


Figura 1.3.11. Espectro de absorción uv-vis simulado para  $\text{Ag}_{15}(\text{SG})_{11}$ . (a) Transición intensa en  $410 \text{ nm}$  debida a (b) excitaciones del orbital superatómico P del core a los orbitales superatómicos D del mismo. Imágenes extraídas de la Figura 5 del artículo de Bertorelle et al.<sup>[40]</sup>

### 1.3.5. $\text{Ag}_{16}(\text{SG})_9$

Kim et al. demostraron la viabilidad de un nanocúmulo de fórmula molecular  $\text{Ag}_{16}(\text{SG})_9$  como sensibilizador en celdas solares.<sup>[45]</sup> El espectro de absorción uv-vis experimental de este nanocúmulo se caracteriza por pico de absorción en  $489 \text{ nm}$  con un corte en  $750 \text{ nm}$  (Figura 1.3.12a). A su vez, la ausencia de un pico plasmónico en el espectro indica la formación de un nanocúmulo. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM, por su acrónimo en inglés) de alta resolución (Figura 1.3.12b) confirman la presencia de tales nanocúmulos con tamaños inferiores a  $2 \text{ nm}$ . No obstante, la estructura de este isómero  $\text{Ag}_{16}(\text{SG})_9$  aún no ha sido determinada mediante difracción de rayos X.

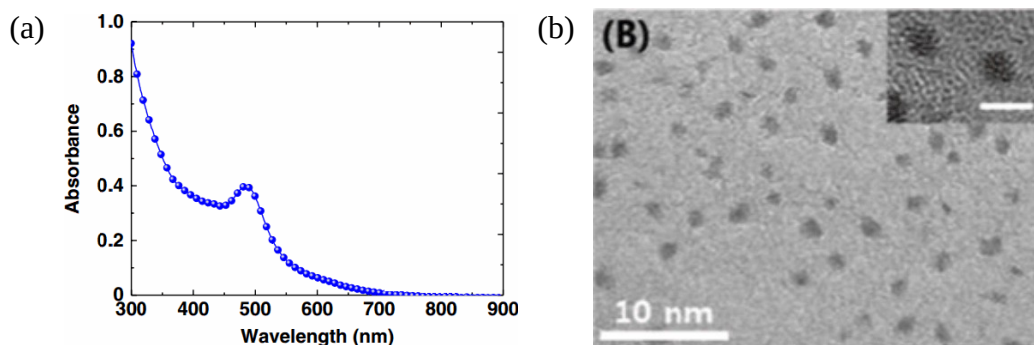


Figura 1.3.12. Espectro de absorción uv-vis experimental del nanocúmulo  $\text{Ag}_{16}(\text{SG})_9$ . (a) Único pico de absorción en  $489 \text{ nm}$  con un corte en  $750 \text{ nm}$ . (b) Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución confirman la presencia de nanocúmulos de tamaño inferior a  $2 \text{ nm}$ . Imagen extraída de la Figura 1 del artículo de Kim et al..<sup>[45]</sup>

### 1.3.6. $\text{Na}_3\text{Ag}_{17}(\text{TBBT})_{12}$

Wickramasinghe et al. reportaron la síntesis de un nanocúmulo de fórmula molecular  $\text{Na}_3\text{Ag}_{17}(\text{TBBT})_{12}$  y un modelo estructural convincente para el mismo, que introduce un nuevo tipo de ligando.<sup>[46]</sup> El ligando utilizado (4-terc-butilbencenetiolo, TBBT) contiene un anillo de fenilo voluminoso. Para sintetizar este nanocúmulo se disolvió nitrato de plata ( $0.714 \text{ mmol}$ ) junto con TBBT ( $0.500 \text{ mmol}$ ) en  $7.20 \text{ ml}$  de dimetilformamida (DMF) y luego se agitó durante  $15 \text{ min}$ . Esta mezcla formó un precipitado (precursor del tiolato de plata). El precursor se redujo con  $28.6 \text{ ml}$  de una solución DMF de  $\text{NaBH}_4$  ( $2.86 \text{ mmol}$ ), que se añadió gota a gota. La mezcla se agitó durante  $3 \text{ h}$ . A continuación, se agregaron  $4.20 \text{ ml}$  de agua desionizada para aumentar el potencial de reducción del  $\text{NaBH}_4$ . Se dejó incubar la solución durante  $16 \text{ h}$  a  $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ .

El producto de la reacción de síntesis se analizó mediante espectrometría de masas con la técnica de ionización por electroespray (ESI-MS, por sus siglas en inglés), y reveló la presencia de una nanopartícula de plata:  $[\text{Ag}_{17}(\text{TBBT})_{12}]^{3-}$ . Los contracationes de sodio ( $\text{Na}^+$ ) se dispersaron en el medio en posiciones arbitrarias. Solo se observó una cantidad pequeña de otras especies, a saber,  $[\text{Ag}_{17}(\text{TBBT})_{12}]^{1-}$  y aductos del compuesto original junto con  $[\text{Ag}(\text{TBBT})_2]^{1-}$  y  $[\text{Ag}_5(\text{TBBT})_6]^{1-}$ , que pueden haber sido productos de descomposición en fase de solución. Lo que indica que  $[\text{Ag}_{17}(\text{TBBT})_{12}]^{3-}$  fue bastante estable para las condiciones de la medición.

La estructura propuesta para  $[\text{Ag}_{17}(\text{TBBT})_{12}]^{3-}$ , y sustentada por cálculos DFT, consiste en un core icosaédrico  $\text{Ag}_{13}$  recubierto con cuatro átomos de plata ubicados tetraédricamente (Figura 1.3.13a) y doce ligandos TBBT, cuyos átomos de azufre (Figura 1.3.13b) forman un triángulo equilátero alrededor de cada uno de los cuatro átomos de plata ubicados tetraédricamente; esta configuración se describe como cuatro ligandos tipo montura  $\text{Ag}(\text{TBBT})_3$  cuasiplanares (Figura 1.3.13c) que recubren el core.

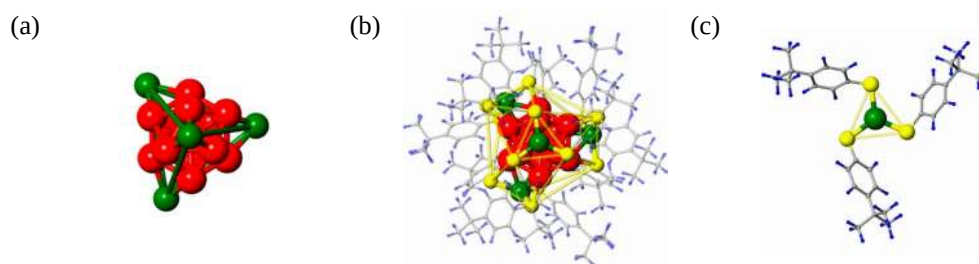


Figura 1.3.13. Estructura propuesta por Wickramasinghe et al. para el nanocúmulo  $[\text{Ag}_{17}(\text{TBBT})_{12}]^{3-}$ . (a) Los cuatro átomos de plata restantes (en verde) se ubican en posiciones tetraédricas con respecto al core icosaédrico  $\text{Ag}_{13}$  (en rojo). (b) La estructura completa se describe como un core recubierto con cuatro ligandos tipo montura  $\text{Ag}(\text{TBBT})_3$ . (c) El centro de cada ligando trigonal cuasiplanar  $\text{Ag}(\text{TBBT})_3$  es uno de los cuatro átomos de plata ubicados tetraédricamente. El enlace S—C en los ligandos  $\text{Ag}(\text{TBBT})_3$  se orienta el sentido opuesto a las manecillas del reloj. Imágenes extraídas de la Figura 2 del artículo de Wickramasinghe et al..<sup>[46]</sup>

Los cálculos de la teoría funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) para el análisis de carga de Bader<sup>[47]</sup> de  $[\text{Ag}_{17}(\text{TBBT})_{12}]^{3-}$  se realizaron utilizando el paquete VASP-DFT con una base de onda plana, una energía cinética de corte de 400 eV, pseudopotenciales del proyector de ondas aumentadas<sup>[48]</sup> (PAW, por su acrónimo en inglés) y la aproximación de gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés) PW91 para el potencial de intercambio y correlación<sup>[49, 50]</sup>. Para la optimización de la estructura se logró la convergencia para fuerzas menores a 0.001 eV/Å. El cálculo de los espectros de absorción se realizó siguiendo el método DFT dependiente del tiempo (TD-DFT, por sus siglas en inglés) implementado en el software Octopus.<sup>[48, 51-53]</sup> Estos cálculos emplearon pseudopotenciales suaves de Troullier-Martins no locales que conservan la norma<sup>[54]</sup> y el potencial de intercambio y correlación de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) corregido por gradiente generalizado<sup>[55]</sup>. La estructura de  $[\text{Ag}_{17}(\text{TBBT})_{12}]^{3-}$  se relajó a través del método DFT de Born-Oppenheimer (BODFT, por sus siglas en inglés) implementado por el software Octopus<sup>[56]</sup>, empleando los pseudopotenciales suaves y el potencial de PBE antes mencionados. El espaciado de la rejilla se tomó como 0.2 Å.

El resultado de los cálculos DFT también revela una brecha de energía HOMO–LUMO de 1.77 eV. Además, la proyección de las funciones de onda en sus componentes de momento angular muestra una estructura de capa superatómica con orbitales ocupados deslocalizados  $1S^2$  y  $1P^6$  (HOMO) y los orbitales desocupados  $1D$  (LUMO) (Figura 1.3.14). La regla del superátomo (sección 1.3.1) indicó que el core de  $[\text{Ag}_{17}(\text{TBBT})_{12}]^{3-}$  contiene ocho electrones deslocalizados, por lo que se espera que llenen los orbitales superatómicos  $1S^2$  y  $1P^6$  de modo que el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) sea  $1P$  y el LUMO sea  $1D$ .

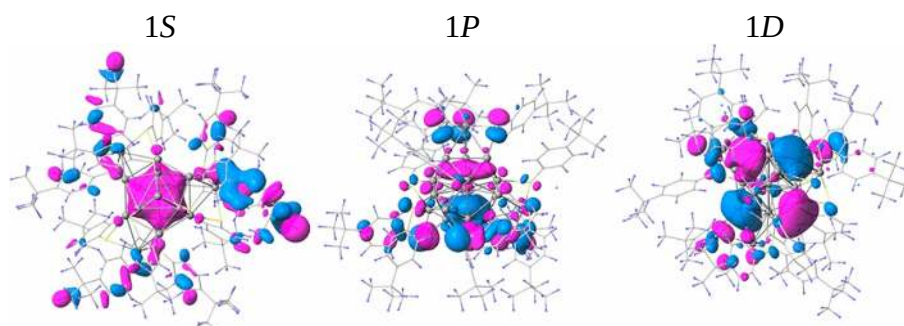


Figura 1.3.14. Estructura de los orbitales moleculares del nanocúmulo  $[\text{Ag}_{17}(\text{TBBT})_{12}]^{3-}$  correspondientes a los estados superatómicos  $1S$ ,  $1P$  (HOMO) y  $1D$  (LUMO). Los colores azul y púrpura representan diferentes estados de espín electrónico. Imagen extraída de la Figura 3 del artículo de Wickramasinghe et al..<sup>[46]</sup>

El espectro de absorción óptica de  $[Ag_{17}(TBBT)_{12}]^{3-}$  simulado mediante TD-DFT (línea punteada Figura 1.3.15) está en buena correspondencia con el medido con un espectrofotómetro PerkinElmer lambda 950 (línea azul), dando soporte adicional al modelo estructural propuesto. El espectro medido posee un solo pico de absorción fuerte ubicado en  $424\text{ nm}$ , con dos pequeñas características a cada lado y un decaimiento lento.

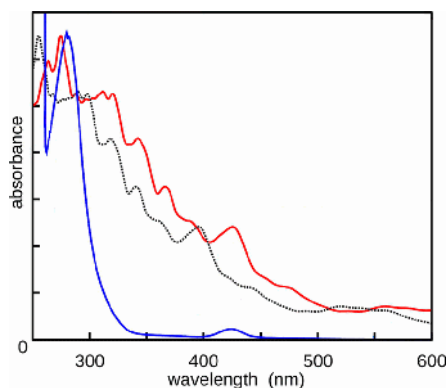


Figura 1.3.15. Espectros de absorción óptica medido (línea azul) y simulado mediante TD-DFT (línea punteada) del nanocúmulo  $[Ag_{17}(TBBT)_{12}]^{3-}$ . Se efectuó un escalamiento con corrimiento al rojo del espectro simulado (línea roja) para imitar un efecto solvatocrómico de modo que el pico principal del espectro, en  $400\text{ nm}$ , coincidiera con el medido. Imagen extraída de la Figura 3 del artículo de Wickramasinghe et al..<sup>[46]</sup>

El espectro experimental se midió en DMF y el teórico se simuló en el vacío. Por tanto, se aplicó un escalamiento con corrimiento al rojo al espectro simulado para imitar un efecto solvatocrómico, de modo que el pico cerca de  $400\text{ nm}$  coincidiera con el medido (línea roja Figura 1.3.15). En el espectro simulado, las principales características de absorción están en  $396\text{ nm}$  y en  $256\text{ nm}$ . El pico en  $396\text{ nm}$  se origina en transiciones electrónicas: (i) de los estados ocupados que se encuentran principalmente en los anillos de fenilo a los estados superatómicos  $1D$  (LUMO y LUMO+1) en el core metálico, (ii) de los estados  $d$  ocupados en los átomos de azufre y de plata a los estados superatómicos  $1D$  y (iii) del estado superatómico  $1P$  (HOMO) a los estados desocupados en el anillo de fenilo. El pico en  $256\text{ nm}$  se origina: (i) de los estados  $\pi$  del fenilo a los estados  $\pi^*$  hibridados en parte con estados superatómicos  $S$ , (ii) de los estados de la banda  $d$  de los átomos de plata y de azufre a los estados del fenilo y el ligando y (iii) de los estados de la banda  $d$  metálica a los estados superatómicos  $1D$ .

## 1.4. Objetivos

### 1.4.1. Objetivos generales

- Evaluar a los modelos superátomo complejo y gran unificado en su capacidad para predecir patrones estructurales y de crecimiento en nanocúmulos de plata tiolados.
- Establecer una relación entre las propiedades estructurales y las electrónicas/ópticas de los nanocúmulos de plata tiolados abordados.

### 1.4.2. Objetivos particulares

- Reproducir la estructura de los nanocúmulos  $[Ag_7(DMSA)_4]^{1-}$ ,  $Ag_{15}(SG)_{11}$  y  $[Ag_{17}(TBBT)_{12}]^{3-}$  que se reportan en los antecedentes y describirla con las reglas del gran modelo unificado y/o del superátomo complejo.

- Proponer una estructura para el nanocúmulo  $\text{Ag}_{16}(\text{SG})_9$  dentro del gran modelo unificado.
- Proponer, usando lo aprendido con los otros nanocúmulos, una estructura dentro del gran modelo unificado para la fórmula molecular  $[\text{Ag}_{18}(\text{SCH}_3)_{12}]^{2-}$ , para la cual no se encontró un antecedente, pero que cumple la regla del superátomo.
- Implementar cálculos de optimización geométrica sobre cada nanocúmulo, y de frecuencias de vibración que confirmen su estabilidad. Asimismo, efectuar un análisis poblacional de Bader sobre cada uno, todo dentro de la teoría funcional de la densidad.
- Caracterizar las distancias y los ángulos más relevantes, así como la geometría/tamaño de core y el tipo y número de ligandos que lo recubren, de cada nanocúmulo.
- Obtener el espectro de absorción uv-vis de cada nanocúmulo, mediante la teoría funcional de la densidad dependiente del tiempo, para su comparación con el reportado en los antecedentes.

## 1.5. Hipótesis

El superátomo complejo y el gran modelo unificado pueden ser extendidos a nanocúmulos de plata funcionalizados o, en su defecto, dar pie a la formulación de un modelo equivalente para tales sistemas.

El espectro de absorción es una técnica útil para la determinación de la estructura de un cúmulo de plata funcionalizado.

---

---

## Capítulo 2. Marco teórico

---

En este capítulo se estudia la teoría funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés), que da lugar al método de Kohn-Sham usado en el cálculo de las propiedades estructurales/electrónicas de los nanocúmulos examinados. A continuación, se incorporan efectos relativistas a través de la aproximación regular de orden cero (ZORA, por su acrónimo en inglés). Luego se revisa la formulación dependiente del tiempo de DFT (TD-DFT, por sus siglas en inglés), su uso y aplicación en el cálculo del espectro de absorción uv-vis de los nanocúmulos.

### 2.1. Ecuación de Schrödinger

Una sola función de onda  $\Psi$  contiene toda la información que se puede conocer sobre un sistema molecular, compuesto por  $N$  electrones y  $S$  núcleos atómicos (del mismo o de diferentes elementos) que interactúan entre sí; solo se requiere conocer las coordenadas de los electrones,  $\mathbf{x}$ , de los núcleos,  $\mathbf{q}$ , y el tiempo  $t$ ,  $\Psi = \Psi(\mathbf{x}^N, \mathbf{q}^S, t)$ .<sup>[57]</sup> Más a detalle,  $\mathbf{x}^N = (\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$  engloba a las coordenadas espaciales,  $\mathbf{r}$ , y de espín,  $s$ , de los  $N$  electrones,  $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, s_i)_{i=1, 2, 3, \dots, N}$ , y  $\mathbf{q}^S = (\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_S)$  a las coordenadas espaciales de los  $S$  núcleos. En la práctica,  $\Psi$  se normaliza a la unidad, porque es la probabilidad de que el sistema tenga cualquier configuración, donde la integral se extiende sobre todo el espacio (Ecuación 2.1.1).

$$\iint \Psi^* \Psi d\mathbf{x}^N d\mathbf{q}^S = 1 \quad (2.1.1)$$

La ecuación que determina a  $\Psi$  es la ecuación de Schrödinger (Ecuación 2.1.2).

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \mathbf{H} \Psi \quad (2.1.2)$$

Aquí  $\mathbf{H}$  es el Hamiltoniano u operador de la energía del sistema,  $\hbar$  es la constante de Plack angular e  $i$  es la unidad imaginaria.

### 2.2. Aproximación de Born-Oppenheimer

El Hamiltoniano  $\mathbf{H}$  de un sistema molecular incorpora la energía cinética,  $\mathbf{T}$ , de los electrones,  $e$ , de los núcleos,  $n$ , y la energía potencial debida a sus interacciones,  $\mathbf{V}$ , (Ecuación 2.2.1).<sup>[58]</sup>

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_n + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{en} + \mathbf{V}_{nn} \quad (2.2.1)$$

Ahora bien, la masa de un electrón es mucho menor que la del núcleo atómico al que se vincula, tan solo la masa de un protón es alrededor de 1840 veces mayor.<sup>[59]</sup> A la vez, el electrón es mucho más rápido que el núcleo atómico, lo que permite que se adapte a cualquier cambio en su posición. En consecuencia, se puede suponer que los núcleos atómicos permanecen en aparente estado de reposo ante el movimiento de los electrones ( $\mathbf{T}_n = 0$ ), y que la energía potencial debida a la interacción núcleo-núcleo es constante ( $\mathbf{V}_{nn} = cte$ ); el estado del sistema ahora solo depende de la dinámica de los

electrones. Estas dos suposiciones conforman la aproximación de Born-Oppenheimer,<sup>[60]</sup> que desacopla el movimiento electrónico del nuclear simplificando el cálculo de la función de onda pues ya no depende de las coordenadas nucleares (Ecuación 2.2.2).

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{en} + cte \quad (2.2.2)$$

### 2.3. Principio de mínima energía

El promedio de muchas mediciones de la energía,  $E$ , de un sistema molecular en un estado dado es un funcional de  $\Psi$  (Ecuación 2.3.1).<sup>[57, 61]</sup>

$$E[\Psi] = \int \Psi^* \mathbf{H} \Psi d\mathbf{x}^N \quad (2.3.1)$$

El Hamiltoniano de Born-Oppenheimer del sistema (Ecuación 2.2.2) es la suma de tres operadores y una constante, de modo que su funcional de la energía,  $E[\Psi]$ , es la suma de tres funcionales y una constante (Ecuación 2.3.2).

$$E[\Psi] = T_e[\Psi] + V_{ee}[\Psi] + V_{en}[\Psi] + cte \quad (2.3.2)$$

En este sentido, el principio de mínima energía afirma que todo estado,  $\Psi$ , del sistema tiene una energía mayor o igual que su estado base,  $\Psi_0$ . Esto se puede expresar en términos de  $E[\Psi]$  (Ecuación 2.3.3).

$$E[\Psi] \geq E[\Psi_0] \quad (\text{Demostración en el anexo A}) \quad (2.3.3)$$

### 2.4. Densidad electrónica

El número de electrones por unidad de volumen de un sistema molecular en un estado  $\Psi$  dado es la densidad electrónica,  $\rho$ , para ese estado (Ecuación 2.4.1).<sup>[61]</sup>

$$\rho(\mathbf{r}, t) = N \int \dots \int \Psi^* \Psi ds dx_2 dx_3 \dots dx_N \quad (2.4.1)$$

Esta es una función simple no negativa de cuatro variables,  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  y  $t$ , que al ser integrada sobre todo el espacio regresa el número total de electrones (Ecuación 2.4.2).

$$\int \rho(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = N \quad (2.4.2)$$

Ahora es posible reescribir el funcional  $V_{en}[\Psi]$  de la Ecuación 2.3.2 como uno de  $\rho$  (Ecuación 2.4.3).

$$E[\Psi] = T_e[\Psi] + V_{ee}[\Psi] + \int v(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} + cte \quad (\text{Demostración en el anexo B}) \quad (2.4.3)$$

Aquí  $v(\mathbf{r}, t)$  es el potencial que describe la interacción de un electrón con todos los núcleos atómicos.



## 2.5. Teoría funcional de la densidad de Hohenberg, Kohn y Sham

La DFT de Hohenberg, Kohn y Sham permite determinar las propiedades de un sistema molecular en su estado base a partir de su densidad electrónica, desde un enfoque diferente al de la ecuación de Schrödinger. Se basa en dos teoremas demostrados por Hohenberg y Kohn y un conjunto de ecuaciones derivadas por Kohn y Sham.

### 2.5.1. Primer Teorema de Hohenberg y Kohn

El primer teorema demostrado por Hohenberg y Kohn afirma que la energía del estado base de un sistema molecular, y cualquier otra de sus propiedades en dicho estado, es un funcional únicamente de su densidad electrónica.<sup>[61, 62]</sup> En otras palabras, existe un mapeo uno a uno entre la densidad del estado base,  $\rho_0$ , y cualquier propiedad del sistema en dicho estado. De este modo, las propiedades del sistema en el estado base pueden extraerse de una función de tres variables y no de una de  $3N$  variables,  $\Psi$ . Una demostración a este teorema se da en el anexo C.

### 2.5.2. Segundo Teorema de Hohenberg y Kohn

El segundo teorema asegura que la densidad electrónica que minimiza el funcional de la energía es la del estado base.<sup>[61, 62]</sup> Su demostración es directa. El primer teorema de Hohenberg y Kohn garantiza que cualquier densidad electrónica,  $\rho$ , sea uno a uno con su propio estado base,  $\Psi$ ; el cual puede ser tomado como estado de prueba para el sistema de interés. Por su parte, el principio de mínima energía exige que el funcional de la energía de este estado sea mayor o igual que el funcional del estado base del sistema,  $\Psi_0$ , uno a uno con su densidad electrónica,  $\rho_0$ . Por lo tanto, simplemente se reescribe el principio de mínima energía (Ecuación 2.3.3) en términos de la densidad de electrones,  $E[\rho] \geq E[\rho_0]$ .

### 2.5.3. Ecuación de Euler

Asumiendo que  $E[\rho]$  es diferenciable, la densidad electrónica del estado base debe satisfacer el principio estacionario, es decir, ser un punto mínimo de  $E[\rho]$ .<sup>[61]</sup> Esto es posible a través del método de multiplicadores de Lagrange, que considera la restricción de la Ecuación 2.4.2, pero con independencia en el tiempo (caso estacionario).<sup>[63]</sup> El resultado es la ecuación de Euler (Ecuación 2.5.1), y entre sus posibles soluciones, la densidad electrónica del estado base es la que minimiza a  $E[\rho]$  (Demostración en el anexo D).

$$\beta = v(\mathbf{r}) + \frac{\partial T_e[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} + \frac{\partial V_{ee}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad \text{donde } \beta \text{ es un multiplicador de Lagrange} \quad (2.5.1)$$

### 2.5.4. Ecuaciones de Kohn y Sham

El primer teorema de Hohenberg y Kohn afirma que toda propiedad de un sistema molecular en su estado base es un funcional de su densidad electrónica en dicho estado. Sin embargo, no dice como es este funcional. En particular, expresar a la energía cinética del sistema como un funcional explícito de la densidad puede ser bastante difícil.<sup>[61]</sup> En su lugar, se recurre a un sistema auxiliar de electrones que

no interactúan llamado sistema de Kohn y Sham, cuya densidad del estado base coincide con la exacta. Asimismo, el estado de cada electrón se representa mediante un orbital de espín,  $\psi(\mathbf{x})$ , y su independencia del estado de otros electrones con la condición de ortonormalización (Ecuación 2.5.2).

$$\int \psi_i^*(\mathbf{x})\psi_j(\mathbf{x})d\mathbf{x} = \delta_{ij} \quad (2.5.2)$$

Cada orbital es el producto de multiplicar una función de las coordenadas espaciales,  $\varphi(\mathbf{r})$ , por otra del espín,  $\sigma(s)$ . Ahora bien, el principio de exclusión exige que la función de onda que describe a un sistema de múltiples electrones sea antisimétrica con respecto al intercambio de coordenadas (espaciales o de espín) de dos electrones cualesquiera. Para el sistema de Kohn y Sham, la función de onda que satisface este requerimiento es la función de onda determinante de Slater (Ecuación 2.5.3).

$$\Psi_{KS}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_N) & \psi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad \text{con } \psi_i(\mathbf{x}) = \varphi_i(\mathbf{r})\sigma(s) \quad (2.5.3)$$

Por ende, la densidad electrónica del estado base se da en términos de los orbitales (Ecuación 2.5.4).

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2 \quad (\text{Demostración en el anexo E}) \quad (2.5.4)$$

También se puede aproximar a la energía cinética del sistema con los orbitales (Ecuación 2.5.5).

$$T[\Psi_{KS}] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \psi_i(\mathbf{x}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (\text{Demostración en el anexo F}) \quad (2.5.5)$$

Aquí  $m$  es la masa de un electrón. No obstante, el sistema se encuentra en el estado base, por lo que  $T[\Psi_{KS}]$  es un funcional implícito de la densidad,  $T_{KS}[\rho]$ , como afirma el primer teorema de Hohenberg y Kohn. Aun así, el funcional  $T_{KS}[\rho]$  solo es una aproximación al funcional de la energía cinética electrónica exacto,  $T_e[\rho]$ . El resto, junto con la parte no clásica de la interacción electrón-electrón,  $V_{ee}[\rho]$ , está contenido en el funcional de intercambio y correlación,  $E_{xc}[\rho]$  (Ecuación 2.5.6).

$$E_{xc}[\rho] = T_e[\rho] - T_{KS}[\rho] + V_{ee}[\rho] - V_{clás}[\rho] \quad (2.5.6)$$

La parte clásica de  $V_{ee}[\rho]$  es el potencial de Coulomb de la distribución (Ecuación 2.5.7).

$$V_{clás}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.5.7)$$

Por lo anterior, la ecuación de Euler (Ecuación 2.5.1) se reescribe como la Ecuación 2.5.8.

$$\beta = v_{KS}(\mathbf{r}) + \frac{\partial T_{KS}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad \text{con } v_{KS}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{\partial V_{clás}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} + \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (2.5.8)$$

Aquí  $v_{KS}(\mathbf{r})$  es el potencial efectivo de Kohn y Sham. A su vez, la búsqueda por el mínimo de  $E[\rho]$  en el espacio de orbitales da lugar a una ecuación de Schrödinger de un electrón (Ecuación 2.5.9).

$$\mathbf{H}_{KS}\psi_i(\mathbf{r}, s) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{KS}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}, s) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}, s) \quad (\text{Demostración en el anexo G}) \quad (2.5.9)$$

Ahora solo se necesita conocer el funcional de intercambio y correlación,  $E_{xc}[\rho]$ , para determinar las propiedades del sistema, pero calcular su forma exacta puede ser muy difícil. Por esa razón, suelen usarse aproximaciones que dieron buenos resultados en problemas similares al abordado.

Por si solas las ecuaciones de Kohn y Sham (Ecuaciones 2.5.4-2.5.9) no determinan ni la energía ni la densidad electrónica del estado base exactas. Aún se necesita implementar un método para lograrlo.

### 2.5.5. Método de Kohn y Sham

El método de Kohn y Sham es un procedimiento iterativo aplicado a las ecuaciones de Kohn y Sham (Ecuaciones 2.5.4-2.5.9) que permite el cálculo de la energía, la densidad electrónica y de las otras propiedades de un sistema molecular en su estado base. En cada iteración se recorren los siguientes pasos:

- (1) Se propone una densidad electrónica inicial,  $\rho$ .
- (2) Se calcula el potencial efectivo,  $v_{KS}$ , con la  $\rho$  propuesta a través de las Ecuaciones 2.5.5-2.5.8.
- (3) Se resuelve el Hamiltoniano de la Ecuación 2.5.9 con el potencial  $v_{KS}$  calculado.
- (4) Con los orbitales  $\psi_i$  de menor energía se calcula una nueva  $\rho$  a través de la Ecuación 2.5.4.
- (5) Finalmente, se calcula la energía  $E$  a partir de la nueva  $\rho$  y de la ecuación 2.5.10.

$$E[\rho] = T_{KS}[\rho] + V_{clás}[\rho] + \int v(r)\rho(r)dr + E_{xc}[\rho] + cte \quad (2.5.10)$$

A partir de la segunda iteración ya no se necesita el paso (1). Las iteraciones continúan hasta alcanzar cierto número de iteraciones o hasta que se cumple cierto criterio de convergencia sobre la energía.

### 2.6. Ecuación de Dirac

Muchas de las diferencias entre el átomo de oro y el de plata se originan en los efectos relativistas, significativamente más pronunciados en el átomo de oro.<sup>[64, 65]</sup> Tomar en cuenta estos efectos requiere que las ecuaciones de Kohn y Sham sean invariantes bajo transformaciones de Lorentz.<sup>[58]</sup> No obstante, la ecuación de Schrödinger de un electrón (Ecuación 2.5.9) no satisface este requisito (Demostración en el anexo H). Pese a ello, se puede cubrir el comportamiento relativista del sistema reemplazando el Hamiltoniano de dicha ecuación por uno de Dirac (Ecuación 2.6.1), pero manteniendo el potencial de Kohn y Sham.

$$\mathbf{H}_D\psi(\mathbf{r}, s) = \left[ c\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{p} + \boldsymbol{\beta}mc^2 + v_{KS}(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}, s) \quad (2.6.1)$$

Aquí  $\boldsymbol{\alpha}$  es un vector cuyos componentes son matrices 4x4 (Ecuación 2.6.2) definidas en términos de las matrices de Pauli,  $\boldsymbol{\sigma}_j$ , y de la matriz cero 2x2 (Ecuación 2.6.3), mientras que  $\boldsymbol{\beta}$  es una matriz 4x4 en términos de las matrices cero e identidad 2x2 (Ecuación 2.6.4);  $\mathbf{p}$  es el operador momento lineal. El coeficiente  $c$  es la rapidez de la luz.

$$\boldsymbol{\alpha} = (\boldsymbol{\alpha}_x, \boldsymbol{\alpha}_y, \boldsymbol{\alpha}_z) \text{ con } \boldsymbol{\alpha}_j = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \boldsymbol{\sigma}_j \\ \boldsymbol{\sigma}_j & \mathbf{0} \end{pmatrix} \text{ para } j = x, y \text{ ó } z \quad (2.6.2)$$

$$\boldsymbol{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \text{ y } \mathbf{0} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.6.3)$$

$$\boldsymbol{\beta} = \begin{pmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{I} \end{pmatrix} \text{ con } \mathbf{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.6.4)$$

Cada matriz de Pauli define el operador espín de un electrón en la dirección  $j$ -ésima (Ecuación 2.6.5).

$$\mathbf{s}_j = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma}_j, \quad j = x, y \text{ ó } z \quad (2.6.5)$$

Mientras que la energía en reposo de un electrón libre es cero en el caso no relativista, en el relativista es  $mc^2$ , igual a  $0.511 \text{ MeV}$ . Con lo que, el cero de la escala de energía se desplaza  $5.11 \text{ MeV}$ , una cantidad grande comparada con la energía de enlace de  $13.6 \text{ eV}$  para un átomo de hidrógeno. Las dos escalas de energía (relativista y no relativista) se alinean restando la energía en reposo relativista, que corresponde a reemplazar la matriz  $\boldsymbol{\beta}$  en la Ecuación 2.6.4 por  $\boldsymbol{\beta}$  (Ecuación 2.6.6).

$$\boldsymbol{\beta} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -2\mathbf{I} \end{pmatrix} \Rightarrow \mathbf{H}_D \psi(\mathbf{r}, s) = [c \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \boldsymbol{\beta} mc^2 + \mathbf{v}_{KS}(\mathbf{r})] \psi(\mathbf{r}, s) \quad (2.6.6)$$

Aunque el Hamiltoniano de Dirac cubre el comportamiento relativista del sistema, debe ser posible recuperar el Hamiltoniano de Kohn y Sham en el límite no relativista.

## 2.7. Aproximación regular de orden cero

Puesto que el Hamiltoniano de Dirac (Ecuación 2.6.6) se define en términos de matrices  $4 \times 4$ , la función de onda relativista tiene cuatro componentes (Ecuación 2.7.1).

$$\psi(\mathbf{r}, s, t) = \begin{bmatrix} \psi_G(\mathbf{r}, a) \\ \psi_G(\mathbf{r}, b) \\ \psi_P(\mathbf{r}, a) \\ \psi_P(\mathbf{r}, b) \end{bmatrix} \quad (2.7.1)$$

Aquí  $\psi_G$  y  $\psi_P$  son las componentes grande y pequeña de la función de onda, respectivamente, mientras que  $a$  indica espín arriba ( $1/2$ ) y  $b$  abajo ( $-1/2$ ). Solo la componente grande tiene sentido con el tipo de sistema abordado, porque la componente pequeña describe estados positrónicos. Con esto en mente, se debe reducir el Hamiltoniano de Dirac a uno en términos únicamente de la componente grande. Dado que las matrices  $\boldsymbol{\alpha}$  y  $\boldsymbol{\beta}$  se definen en términos de matrices  $2 \times 2$  (Ecuaciones 2.6.2-2.6.4), el Hamiltoniano de Dirac puede ser separado en dos partes (Ecuación 2.7.2). Demostración en el anexo I.

$$c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \psi_P + \mathbf{v}_{KS}(\mathbf{r}) \psi_G = E \psi_G \text{ y } c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \psi_G + [\mathbf{v}_{KS}(\mathbf{r}) - 2\mathbf{I} mc^2] \psi_P = E \psi_P \quad (2.7.2)$$

Aquí aparece la energía instantánea de un electrón,  $E$ , y no el Hamiltoniano, pues facilita los cálculos. La segunda de las Ecuaciones 2.7.2 se puede resolver para la componente pequeña (Ecuación 2.7.3).

$$\psi_p = \left[ E\mathbf{I} + 2\mathbf{I}mc^2 - \mathbf{v}_{KS}(\mathbf{r}) \right]^{-1} c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\psi_G \quad (2.7.3)$$

La cantidad inversa en esta expresión puede ser factorizada (Ecuación 2.7.4).

$$E\mathbf{I} + 2\mathbf{I}mc^2 - \mathbf{v}_{KS}(\mathbf{r}) = \frac{2\mathbf{I}mc^2 - \mathbf{v}_{KS}(\mathbf{r})}{\mathbf{K}}, \quad \frac{1}{\mathbf{K}} = \mathbf{I} + \frac{E}{2\mathbf{I}mc^2 - \mathbf{v}_{KS}(\mathbf{r})} \quad (2.7.4)$$

Ahora se sustituyen este resultado en la primera de las Ecuaciones 2.7.2 para que esté en términos únicamente de la componente grande (Ecuación 2.7.5).

$$\left[ \frac{1}{2\mathbf{I}m - c^{-2}\mathbf{v}_{KS}(\mathbf{r})} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\mathbf{K}(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) + \mathbf{v}_{KS}(\mathbf{r}) \right] \psi_G = E\psi_G \quad (2.7.5)$$

En el límite no relativista ( $c \rightarrow \infty$ ) el factor  $\mathbf{K}$  es la identidad 2x2 ( $\mathbf{I}$ ), mientras que la componente pequeña (Ecuación 2.7.3) desaparece. Usando la identidad vectorial  $(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) = \mathbf{p} \cdot \mathbf{p} = -\hbar^2 \nabla^2 \mathbf{I}$  se recupera el Hamiltoniano de Kohn y Sham (Ecuación 2.5.9) a partir de la Ecuación 2.7.5. Se puede simplificar la Ecuación 2.7.5 por expandir el factor  $\mathbf{K}$  en series de potencias de  $E[2\mathbf{I}mc^2 - \mathbf{v}_{KS}(\mathbf{r})]^{-1}$  (Ecuación 2.7.6), es posible porque sus componentes son siempre menores a 1 y la presencia de  $\mathbf{v}_{KS}(\mathbf{r})$  en el denominador evita la divergencia cerca del núcleo atómico (tiende a  $-\infty$  cuando  $\mathbf{r}$  tiende a 0).

$$\mathbf{K} = \left[ \mathbf{I} + \frac{E}{2\mathbf{I}mc^2 - \mathbf{v}_{KS}(\mathbf{r})} \right]^{-1} \approx \mathbf{I} - \frac{E}{2m\mathbf{I}c^2 - \mathbf{v}_{KS}(\mathbf{r})} + \dots \quad (2.7.6)$$

Se mantiene solo el término de orden cero,  $\mathbf{K} = \mathbf{I}$ , de esta expansión, lo cual se conoce como aproximación regular de orden cero (ZORA). Esto supone estar cerca del límite relativista. Hay que recordar que la componente grande posee dos componentes, una por cada valor de espín electrónico, pero su separación es trivial. Por lo tanto, el Hamiltoniano resultante es el de Dirac, Kohn y Sham,  $\mathbf{H}_{DKS}$ , (Ecuación 2.7.7).

$$\mathbf{H}_{DKS} = \frac{\hbar^2}{2m - c^{-2}\mathbf{v}_{KS}(\mathbf{r})} \nabla^2 + \mathbf{v}_{KS}(\mathbf{r}) \quad (2.7.7)$$

## 2.8. Espectro de absorción uv-vis

Un electrón en un molécula puede experimentar una transición a un orbital desocupado o parcialmente ocupado de energía más alta cuando absorbe una cierta cantidad de energía.<sup>[66]</sup> El espectro de absorción uv-vis de la molécula es el conjunto de transiciones electrónicas identificadas tras someterla a luz de frecuencia dentro del intervalo correspondiente a la radiación ultravioleta y visible.

En las últimas dos décadas, la espectroscopia de absorción uv-vis (ultravioleta-visible) se utilizó ampliamente para caracterizar nanopartículas de plata debido a su distintiva absorción óptica causada por la resonancia del plasmón superficial (SPR, por sus siglas en inglés).<sup>[2]</sup> De manera similar, los nanocúmulos de plata muestran picos de absorción distintivos en la región uv-vis, aunque con

diferentes orígenes y localizaciones, por lo que su absorción óptica se puede caracterizar fácilmente con este instrumento. De ahí que la espectroscopía de absorción uv-vis se usa a menudo como la primera medida para diferenciar a los nanocúmulos de plata de sus contrapartes más grandes. En particular, típicamente el espectro de una nanopartícula de plata posee un pico SPR en 400 nm, pero esta característica no se observa en el espectro de los nanocúmulos. En cambio, un nanocúmulo de plata tiolado a menudo muestra varios picos de absorción distintivos en la región uv-vis. Estos datos se utilizan para respaldar la síntesis exitosa de un nanocúmulo de plata. La espectroscopía de absorción uv-vis también proporciona la primera medida de tamaño, estructura y superficie porque la absorción óptica de los nanocúmulos está dictada por estos atributos. Los datos también sugieren que el tamaño de los nanocúmulos y los ligandos en su superficie pueden afectar su absorción óptica.

El estudio teórico es otra manera de investigar la absorción óptica de los nanocúmulos de plata tiolados. Sin embargo, DFT no es útil para determinar el espectro de absorción uv-vis porque no cubre el tratamiento de problemas que involucran campos dependientes del tiempo, como se requiere.<sup>[67]</sup> En su lugar, se usa DFT dependiente del tiempo (TD-DFT, por sus siglas en inglés) para simular la absorción óptica de las nanocúmulos de plata tiolados.

## 2.9. Teoría funcional de la densidad dependiente del tiempo de Runge y Gross

La TD-DFT se basa en cuatro teoremas demostrados por Runge y Gross. El primer teorema afirma que la densidad electrónica de un sistema molecular, en conjunto con su estado inicial, determina el potencial externo hasta una función aditiva del tiempo (Demostración en el anexo J).<sup>[68-70]</sup> Esto implica que la función de onda se determina hasta un factor de fase arbitrario,  $\Psi(t) = e^{-i\varphi(t)}\Psi[\rho(\mathbf{r}, t), \Psi(0)]$ . Este teorema es equivalente al primer teorema de Hohenberg y Kohn (sección 2.5.1), pero dependiente del tiempo. No obstante, el mapeo uno a uno entre el potencial externo y la densidad electrónica es válido en otros estados, no solo en el base. El segundo teorema propone una formulación hidrodinámica de TD-DFT. El tercero propone que la acción de Frenkel y Dirac sea la base de un teorema variacional análogo al segundo teorema de Hohenberg y Kohn. Desafortunadamente, su formulación es incorrecta porque maneja la causalidad de manera incorrecta. El cuarto teorema propone una formulación equivalente a la de Kohn y Sham para TD-DFT.

## 2.10. Ecuaciones de Kohn y Sham dependientes del tiempo

A diferencia del caso estacionario, la ecuación de Schrödinger propaga en el tiempo a la función de onda de un sistema molecular a partir de su estado inicial,  $\Psi(t)|_{t=0} = \Psi(0)$ , es decir, se trata de un problema de valor inicial.<sup>[69]</sup> Por consiguiente, la función de onda en el tiempo  $t$  es un funcional del estado inicial,  $\Psi(t) = \Psi[\Psi(0)]$ . La cuestión ahora es ¿cómo se determinan las propiedades del sistema a través de la densidad electrónica cuando existe una dependencia en el tiempo? Esto se hace típicamente a través del principio de acción estacionaria de Frenkel y Dirac, esto implica que la ecuación de Schrödinger se satisface en el intervalo de tiempo de  $t = 0$  a  $t$  cuando la acción (Ecuación 2.10.1) es estacionaria con respecto a variaciones de  $\Psi(t)$  en este intervalo y está sujeta a las condiciones  $\delta\Psi(0) = \delta\Psi(t) = 0$  (onda estacionaria en el intervalo de  $t = 0$  a  $t$ ).<sup>[69, 71, 72]</sup>

$$A[\Psi(t), \Psi(0)] = \int_0^t \left[ \langle \Psi(\tau) | \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) | \Psi(\tau) \rangle - E[\Psi(\tau)] \right] dt, \quad E[\Psi(t)] = \langle \Psi(t) | \mathbf{H} | \Psi(t) \rangle \quad (2.10.1)$$

Aquí  $E$  es la energía instantánea que, en principio, puede contener información sobre la dinámica del sistema en tiempos anteriores. No obstante, se encontró un problema con el principio de Frenkel y Dirac, la condición  $\delta\Psi(t) = 0$  no se puede fijar libremente porque  $\Psi(t)$  es un funcional de  $\Psi(0)$ , lo cual puede inducir una respuesta  $\delta\Psi(t) \neq 0$ . Cuando esto se tiene en cuenta, el principio de acción estacionaria está sujeto sólo a la condición  $\delta\Psi(0) = 0$ . En consecuencia, la acción no es estacionaria en un tiempo posterior a  $t = 0$  (Ecuación 2.10.2).

$$\delta A[\Psi(t), \Psi(0)] = i \langle \Psi(t) | \delta \Psi(t) \rangle \quad (\text{Demostración en el anexo K}) \quad (2.10.2)$$

Pese a esto, la formulación  $\delta A = 0$  de este principio estacionario en general da el mismo resultado y rara vez se invoca la corrección de la Ecuación (2.10.2). Como en el caso estacionario, se recurre a un sistema de Kohn y Sham de manera tal que la condición estacionaria de Frenkel y Dirac,  $\delta A = 0$ , da lugar a una ecuación de Schrödinger mono-electrónica dependiente del tiempo (Ecuación 2.10.3). Demostración en el anexo L.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\mathbf{x}, t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \mathbf{v}_{KS}(\mathbf{r}, t) \right] \psi_i(\mathbf{x}, t) = \mathbf{H}_{KS} \psi_i(\mathbf{x}, t) \quad (2.10.3)$$

Esta ecuación no solo depende del estado inicial del sistema original,  $\Psi(0)$ , sino que también del estado inicial del sistema de Kohn y Sham,  $\Psi_{KS}(0)$ . Sin embargo, esta dependencia se elimina usando el primer teorema de Hohenberg y Kohn (Sección 2.5.1); es decir, ambos estados,  $\Psi(0)$  y  $\Psi_{KS}(0)$ , se funden en el estado base estacionario,  $\Psi_0$ , determinado por  $\rho$  en  $t = 0$ . Este suele ser el caso en el régimen de respuesta lineal, donde se calcula el espectro de absorción uv-vis.<sup>[69]</sup> No obstante, esta aproximación (llamada adiabática) supone que el potencial de intercambio y correlación reacciona instantáneamente y sin depender de la historia pasada de la densidad electrónica. En otras palabras, se aproxima el funcional de intercambio y correlación con su equivalente independiente del tiempo, usado en la teoría DFT convencional.

El resto de ecuaciones de Kohn y Sham son versiones dependientes del tiempo de las vistas en el caso estacionario (sección 2.5.4), donde la dependencia en el tiempo se transfiere de los orbitales a la densidad electrónica y a sus funcionales; el potencial de Kohn y Sham,  $\mathbf{v}_{KS}(\mathbf{r}, t)$ , también depende del tiempo. Más aún, la aplicación de la ZORA relativista al Hamiltoniano también es válida dentro del régimen dependiente del tiempo. El funcional de la energía toma el lugar de la energía instantánea y la función de onda determinante de Slater reproduce a la densidad electrónica y a su derivada temporal.

## 2.11. Respuesta lineal de la densidad electrónica a una perturbación externa

Una solución a la ecuación de Schrödinger de un sistema molecular de  $N$  electrones que evoluciona en el tiempo a partir de su estado base estacionario,  $\Psi_0$ , se define por la Ecuación 2.11.1.

$$\Psi(t) = e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} \Psi_0 \quad \text{donde } e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} \text{ es el operador de evolución temporal} \quad (2.11.1)$$

Aquí  $\mathbf{H}$  es el Hamiltoniano del sistema en su estado base estacionario. A continuación se perturba el sistema en el tiempo  $t = 0$  mediante la activación de un potencial externo extra dependiente del tiempo,  $\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r}, t)$ .<sup>[73-76]</sup> Este potencial induce un cambio en la densidad electrónica del sistema,  $\delta\rho$ , y con ello un cambio en el potencial de Coulomb,  $\mathbf{v}_{clás}[\delta\rho]$ , y en el de intercambio y correlación,  $\mathbf{v}_{xc}[\delta\rho]$ , que dependen de ella. Por ello, el potencial que describe la perturbación sobre el sistema no es  $\boldsymbol{\varepsilon}$  si no uno,  $\boldsymbol{\xi}$ , que incorpora estos cambios (Ecuación 2.11.2).

$$\xi(\mathbf{r}, t) = \varepsilon(\mathbf{r}, t) + \mathbf{v}_{clás}[\delta\rho] + \mathbf{v}_{xc}[\delta\rho] \quad (2.11.2)$$

Por consiguiente, se debe incluir este potencial en la ecuación de Schrödinger (Ecuación 2.11.3).

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = [\mathbf{H} + \xi(\mathbf{r}, t)]\Psi(t) \quad (2.11.3)$$

La solución  $\Psi(t)$  que satisface esta ecuación de Schrödinger modificada es la Ecuación 2.11.4.

$$\Psi(t) = e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} \mathbf{A} \Psi_0 \quad (2.11.4)$$

El operador  $\mathbf{A} = \mathbf{A}[\mathbf{r}, t]$  obedece la condición de frontera  $\mathbf{A} = 1$  para  $t \leq 0$ , es decir, recupera la ecuación de Schrödinger anterior a la activación del potencial perturbador. Ahora se combinan las Ecuaciones 2.11.3 y 2.11.4 en una ecuación en términos de  $\mathbf{A}$  (Ecuación 2.11.5).

$$i\hbar \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = \xi_H(\mathbf{r}, t) \mathbf{A} \quad \text{con} \quad \xi_H(\mathbf{r}, t) = e^{i\mathbf{H}t/\hbar} \xi(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} \quad (2.11.5)$$

Aquí  $\xi_H$  es la representación de Heisenberg de  $\xi$ . Es posible resolver la Ecuación 2.11.5 mediante iteraciones de Picard<sup>[77]</sup> para  $t > 0$  (Ecuación 2.11.6).

$$\mathbf{A} = 1 - i\hbar^{-1} \int_0^t \xi_H(\mathbf{r}, \tau) d\tau + \dots \quad (2.11.6)$$

Esta solución satisface automáticamente la condición de frontera ya que  $\xi_H$  es cero si  $t < 0$ . Es posible activar la perturbación infinitamente atrás en el tiempo si el límite inferior de la integral en la Ecuación 2.11.6 es  $-\infty$  y no 0. Este cambio es una aproximación adiabática y tiene por objetivo activar la perturbación lo suficientemente lento como para que la función de onda del estado base se adapte a ella de forma suave. En la práctica la Ecuación 2.11.6 se restringe a su parte lineal, que supone una perturbación externa pequeña. De manera que, solo se mantiene el término de primer orden con respecto a  $\xi_H$ . Con lo cual se reescribe la solución de la Ecuación 2.11.4 (Ecuación 2.11.7).

$$\Psi(t) = e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} \Psi_0 - i\hbar^{-1} e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} B[\xi] \Psi_0 \quad \text{con} \quad B[\xi] = \int_{-\infty}^t \xi_H(\mathbf{r}, \tau) d\tau \quad (2.11.7)$$

La densidad electrónica del sistema (Ecuación 2.4.1) se expresa en términos de  $\xi_H$  (Ecuación 2.11.8). Demostración en el anexo M.

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \langle \Psi_0 | \rho(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle + i\hbar^{-1} \int_{-\infty}^t \langle \Psi_0 | [\xi_H(\mathbf{r}, \tau), \rho_H(\mathbf{r}, t)] | \Psi_0 \rangle d\tau \quad (2.11.8)$$

El primer término de lado derecho es la densidad electrónica del estado base,  $\rho_0(\mathbf{r})$ . El cambio que experimenta la densidad respecto a su estado previo a perturbar el sistema es directo (Ecuación 2.11.9).

$$\delta\rho(\mathbf{r}, t) = i\hbar^{-1} \int_{-\infty}^t \langle \Psi_0 | [\xi_H(\mathbf{r}, \tau), \rho_H(\mathbf{r}, t)] | \Psi_0 \rangle d\tau \quad (2.11.9)$$



En el tiempo  $t = -\infty$  esta integral es cero (no hay perturbación). El primer teorema de Hohenberg y Kohn (sección 2.5.1), en virtud de la aproximación adiabática usada, permite expresar  $\xi_H$  en términos del operador densidad y de un potencial escalar de un electrón  $u = u(\mathbf{r}, t)$  (Ecuación 2.11.10), puesto que está determinado por la densidad al igual que el resto de propiedades del sistema.

$$\xi_H(\mathbf{r}, t) = \int u(\mathbf{r}', t) \rho_H(\mathbf{r}', t) d\mathbf{r}' \quad \text{con} \quad \rho_H(\mathbf{r}, t) = e^{iHt/\hbar} \rho(\mathbf{r}) e^{-iHt/\hbar} \quad (2.11.10)$$

Se sustituye la Ecuación 2.11.10 en la Ecuación 2.11.9 (Ecuación 2.11.11).

$$\delta\rho(\mathbf{r}, t) = i\hbar^{-1} \int_{-\infty}^t \int u(\mathbf{r}', \tau) \langle \Psi_0 | [\rho_H(\mathbf{r}', \tau), \rho_H(\mathbf{r}, t)] | \Psi_0 \rangle d\mathbf{r}' d\tau \quad (2.11.11)$$

Esta ecuación se puede simplificar definiendo una función de respuesta (Ecuación 2.11.12).

$$\chi(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', \tau) = i\hbar^{-1} \theta(t-\tau) \langle \Psi_0 | [\rho_H(\mathbf{r}', \tau), \rho_H(\mathbf{r}, t)] | \Psi_0 \rangle \quad (2.11.12)$$

$$\Rightarrow \delta\rho(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \int u(\mathbf{r}', \tau) \chi(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', \tau) d\mathbf{r}' d\tau \quad (2.11.13)$$

El término  $\theta(t-\tau)$  es la función de Heaviside, que es cero para  $t < \tau$  y 1 para  $t > \tau$ . En otras palabras, no hay respuesta antes de activar la perturbación.

## 2.12. Aplicación de TD-DFT para el cálculo del espectro de absorción uv-vis

Hasta ahora se ha estado en el dominio del tiempo. Sin embargo, el cambio de estado del sistema inducido por la perturbación se asocia a una energía específica, es decir, una frecuencia vibracional que representa una transición electrónica característica. Para cambiar la dependencia de las Ecuaciones 2.11.12 y 2.11.13 de tiempo a frecuencia se hace uso de la transformada de Fourier y del teorema de convolución (Ecuación 2.12.1).

$$\delta\rho(\mathbf{r}, \omega) = \int u(\mathbf{r}', \omega) \chi(\mathbf{r}; \mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}' \quad (\text{Demostración en el anexo N}) \quad (2.12.1)$$

Con la Ecuación 2.12.1 se conoce la respuesta lineal de la densidad electrónica a una perturbación del sistema en función de la frecuencia y la posición, pero ¿cómo se relaciona esta respuesta con el espectro de absorción uv-vis? Una consecuencia de perturbar el sistema es que se induce un momento dipolar eléctrico,  $\mu$ , (Ecuación 2.12.2).<sup>[78]</sup>

$$\mu(\omega) = \int \delta\rho(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{r} d\mathbf{r} \quad (2.12.2)$$

Este momento dipolar se asocia a una polarizabilidad eléctrica dinámica,  $\tilde{\alpha} = \tilde{\alpha}(t)$ , (Ecuación 2.12.3).<sup>[69]</sup>

$$\mu(t) = \int \tilde{\alpha}(t-\tau) \tilde{E}(\tau) \tau d\tau \quad (2.12.3)$$

Aquí  $\tilde{E}$  es el campo eléctrico inducido. La aplicación del teorema de convolución por transformada de Fourier permite calcular la polarizabilidad en términos de la frecuencia (Ecuación 2.12.4).

$$\tilde{\alpha}(\omega) = \frac{\mu(\omega)}{\tilde{E}(\omega)} \quad \text{con} \quad \tilde{E}(\omega) = \int \frac{\delta\rho(\mathbf{r},\omega)}{|\mathbf{r}|^3} \mathbf{r} d\mathbf{r} \quad (2.12.4)$$

Por lo tanto, el espectro de absorción uv-vis de barras se puede obtener como una función de la polarizabilidad (Ecuación 2.12.5).

$$S(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \Im[\tilde{\alpha}(\omega)] \quad \text{donde} \quad \Im \quad \text{se refiere a la parte imaginaria} \quad (2.12.5)$$

Por otro lado, se sabe que la polarizabilidad dinámica tiene la forma de una suma sobre las transiciones que componen el espectro (Ecuación 2.12.6).

$$\tilde{\alpha}(\omega) = \frac{\sum_i f_i}{\omega_i^2 - \omega} \quad (2.12.6)$$

Aquí  $\omega_i$  y  $f_i$  son las energías de transición y su correspondiente fuerza del oscilador. La fuerza del oscilador es la probabilidad de que un electrón experimente una transición electrónica y es una medida de la intensidad de esta transición.

---

---

## Capítulo 3. Metodología

---

En este breve capítulo se definen el tipo de función base y el funcional de intercambio-correlación usados en los cálculos DFT y TD-DFT. Enseguida se comenta brevemente el método seguido para el análisis poblacional de Bader. Por último, se trata la metodología empleada en la construcción de la estructura de los nanocúmulos estudiados y el enfoque computacional aplicado.

### 3.1. Función base tipo Slater

El uso de la ZORA relativista requiere una base de orbitales que incluya principalmente funciones muy pronunciadas cerca del núcleo atómico y que describan con precisión esta región.<sup>[79]</sup>

Hay un tipo de función base que se utiliza comúnmente con ZORA, el orbital atómico tipo Slater. Este tipo de orbital (y otros) suele ser expresado en coordenadas esféricas porque supone un ahorro considerable en recursos de computo (Ecuación 3.1.1).<sup>[79, 58]</sup>

$$\psi_{lm\zeta}(r, \theta, \varphi) = Y_{lm}(\theta, \varphi) r^n e^{-\zeta r} \quad (3.1.1)$$

El origen de coordenadas se ubica en el centro del núcleo atómico, las funciones  $Y_{lm}$  son armónicos esféricos y el factor exponencial  $\zeta$  (zeta) determina el decaimiento a largo alcance ( $r \rightarrow \infty$ ). La dependencia exponencial de un orbital tipo Slater asegura una convergencia bastante rápida, que describe correctamente la cúspide nuclear y el decaimiento asintótico. Una vez establecido el tipo de orbital a utilizar, lo siguiente es determinar cuantos se necesitan para cada tipo de átomo abordado.

### 3.2. Base Triple Zeta más Polarización

El número más pequeño posible de orbitales es una *base mínima*, pues solo contiene un orbital por cada electrón de los átomos neutros.<sup>[58]</sup> Duplicar la base mínima para generar una base de tipo Doble Zeta permite describir a la densidad electrónica y sus cambios en dos direcciones diferentes. El término Zeta hace referencia al exponente de un orbital de tipo Slater, que se denota con la letra griega  $\zeta$  (Ecuación 3.1.1). A saber, el enlace químico ocurre solo entre orbitales de valencia y aquellos que no lo son, en esencia, son independientes del entorno químico, estando muy cerca del caso atómico. Por ello, puede duplicarse solo a los orbitales de valencia, en lo que se conoce como base de valencia dividida. En cálculos efectivos, rara vez se considera duplicar orbitales que no son de valencia, y el término Doble Zeta se usa para la base de valencia dividida. La siguiente mejora es una base Triple Zeta, que nuevamente solo triplica a los orbitales de valencia de la base mínima. En nuestro caso, esto significa 33 orbitales para el átomo de plata, 18 para el de azufre, 12 para el de carbono y 3 para el de hidrógeno.

Los orbitales desocupados de momento angular superior también son importantes. La densidad electrónica a lo largo de un enlace puede ser diferente de su componente perpendicular, pero esta diferencia no puede ser descrita solo con un orbital  $s$ . En cambio, si se añade un conjunto de orbitales  $p$ , la componente  $p_z$  se usa para mejorar la descripción en la dirección perpendicular; se dice que el orbital  $p$  polariza al  $s$ . Asimismo, se usan orbitales  $d$  para polarizar orbitales  $p$ , orbitales  $f$  para polarizar orbitales  $d$ , etc. Agregamos a nuestra base Triple Zeta solo orbitales un nivel por encima de los ocupados, por lo que usamos una base Triple Zeta más Polarización (TZP) en nuestra investigación.

### 3.3. Pseudopotencial

El potencial externo  $v(\mathbf{r},t)$  ( $v(\mathbf{r})$  en el caso estacionario) en las ecuaciones de Kohn y Sham (Sección 2.5.4) describe la interacción de Coulomb entre cada electrón de un sistema molecular y el total de sus núcleos atómicos. Sin embargo, no diferencia entre electrones de valencia y los que no lo son. Estos últimos muestran un comportamiento estático muy cercano al que tendrían en un átomo aislado. Por lo que es posible combinar el potencial generado por estos electrones con el generado por los núcleos. Este tratamiento (conocido en química como aproximación del núcleo congelado, frozen-core en inglés) ha dado buenos resultados con una fracción del costo de un cálculo que involucra a todos los electrones, parte de los efectos relativistas pueden ser atendidos sin realizar el cálculo relativista completo. El operador que modela el potencial combinado se denomina generalmente como pseudopotencial.<sup>[58]</sup>

Hay un concepto de uso común que se puede conectar con la teoría funcional de la densidad.<sup>[58]</sup> La segunda derivada de la energía con respecto al número de electrones es la dureza,  $\eta$ , (la cantidad inversa  $\eta^{-1}$  se llama suavidad), que puede aproximarse en términos del potencial de ionización,  $I$ , y la afinidad electrónica,  $A$ , (Ecuación 3.3.1).

$$\eta = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} = \frac{1}{2}(I + A) \quad (3.3.1)$$

El potencial de ionización dentro de la aproximación de núcleo congelado es simplemente la energía del orbital que se desocupa, un resultado conocido como teorema de Koopmans. De manera similar, la afinidad electrónica de una molécula neutra se da como la energía orbital del anión correspondiente. Por medio de este teorema la dureza se relaciona con la brecha de energía HOMO-LUMO. Por tanto, una molécula "dura" tiene una brecha HOMO-LUMO grande y se espera que sea químicamente inerte, es decir, la dureza está relacionada con la estabilidad química. Una pequeña brecha HOMO-LUMO, por otro lado, indica una molécula "blanda".

### 3.4. Funcional de intercambio y correlación de Perdew, Burke y Ernzerhof

El funcional de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) es una aproximación al funcional de la energía de intercambio y correlación,  $E_{xc}[\rho]$ , que incorpora la aproximación de gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés).<sup>[37, 80, 81]</sup> Ha sido usado para determinar las propiedades estructurales, electrónicas y vibracionales de nanocúmulos de plata tiolados con buenos resultados.<sup>[24, 82, 83]</sup> Asimismo, una investigación anterior muestra que este funcional ofrece una descripción justa tanto de la fase metálica como de los ligandos orgánicos.<sup>[84]</sup>

### 3.5. Análisis poblacional de Bader

La carga eléctrica de un átomo en un sistema molecular no es una cantidad observable y, por lo tanto, no está definida por la mecánica cuántica. Sin embargo, se han propuesto algunos métodos para asignar una carga a cada átomo, entre ellos el análisis poblacional de Bader.

En el método de Bader primero se determinan las superficies de densidad electrónica,  $\rho$ , constante del sistema molecular abordado.<sup>[47, 78]</sup> Segundo, se calcula el gradiente de  $\rho$  en cada punto de estas superficies. El gradiente en cada punto es único (excepto donde es cero o está indefinido) y su dirección es la de una línea llamada camino del gradiente (perpendicular a la isosuperficie). La mayor

parte de tales caminos de gradiente parten del infinito, donde  $\rho$  es cero, y finalizan en uno de los núcleos atómicos, donde  $\rho$  es máximo. Los caminos de gradiente de los diferentes núcleos no se cruzan uno con otro. Tercero, los caminos de gradiente que terminan en cada núcleo dividen al espacio en regiones  $\Omega$  sin solapamiento, una para cada átomo. Por último, el número promedio de electrones,  $\mathcal{N}$ , en cada átomo (carga del átomo) se obtiene mediante la integración de  $\rho$  sobre la región  $\Omega$ , por lo que su carga eléctrica promedio está dada por  $Z - \mathcal{N}$ , con  $Z$  el número atómico.

### 3.6. Construcción de la estructura de los nanocúmulos abordados

Se reprodujo siguiendo las especificaciones del superátomo complejo (Sección 1.3.1) y del gran modelo unificado (Sección 1.3.2), la estructura de los nanocúmulos de plata funcionalizados seleccionados de la literatura. Además, se tomaron las siguientes consideraciones.

#### 3.6.1. Ligando base

El ligando elegido influye en las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas de los nanocúmulos estudiados. En particular, experimentalmente se ha observado que el tamaño del core de plata aumenta cuando ligandos tipo fosfina son reemplazados por tiolatos y disminuye durante la acción inversa.<sup>[85, 86, 87]</sup> Por otro lado, se ha observado que ligandos que contienen grupos tiol son buenos candidatos para recubrir cúmulos de plata, debido a que los átomos de azufre interactúan fuertemente con los de plata.<sup>[88]</sup> Por esta razón, se utilizó como ligando un tiol simple, el metiltiolato  $\text{SCH}_3$ , con el objetivo de economizar en recursos computacionales. Este ligando ha sido usado en la caracterización teórica de nanocúmulos de plata tiolados de tamaño pequeño (de 1 a 12 átomos de plata), cuya geometría está en buen acuerdo con los datos experimentales.<sup>[23, 24]</sup> Este ligando también se usó en nuestra investigación previa sobre nanocúmulos de plata tiolados con 1 a 4 átomos de plata.<sup>[89]</sup>

Un uso especial de este ligando metiltiolato se da con el nanocúmulo de fórmula molecular  $[\text{Ag}_7(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4]^{1-}$ . El ligando  $(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4$  de este cúmulo en realidad se trata de dos ligandos metiltiolato a los cuales se les retiró un átomo de hidrógeno para poder enlazar sus átomos de carbono. Este ligando compuesto substituye al ligando más complejo DMSA, que posee dos átomos de azufre insaturados.

#### 3.6.2. Distancias y ángulos base

En la construcción de cada estructura se usaron los valores promedio reportados en nuestra investigación previa, a saber, una distancia Ag—Ag de 2.8 Å, una Ag—S de 2.45 Å, una S—C de 1.8 Å, una C—C de 1.5 Å, y una C—H de 1.1 Å, y ángulos Ag—S—C de 106° y S—C—H de 109°.<sup>[89]</sup> La distancia C—C se tomó de una base de datos de cristalografía<sup>[90]</sup> porque no se abordó en dicho trabajo previo. En la búsqueda de nuestras estructuras propuestas no usamos algoritmos genéticos o cualquier otro método que permita identificar a las de menor energía. Simplemente se construyeron de manera artesanal procurando que satisficieran los modelos abordados. En cuanto a las estructuras reproducidas, los enlaces atómicos son, hasta donde existe semejanza, como se definen en los cúmulos originales. Se utilizó la interfaz gráfica del software Gaussian<sup>[91]</sup>, GaussView 5, para armar cada estructura.

### 3.7. Enfoque computacional

Sobre cada estructura construida se ejecutó un cálculo de optimización geométrica (cuyo script se describe en el anexo Ñ). El criterio de convergencia elegido sobre la energía (método de Kohn y Sham) es de  $10^{-5}$  Hartree y sobre su gradiente de  $10^{-4}$  Hartree·Å<sup>-1</sup>. Sobre las estructuras cuyo cálculo convergió se efectuó un cálculo de frecuencias de vibración (script anexo Ñ) para verificar su estabilidad. Posteriormente, sobre las estructuras estables se efectuó un análisis poblacional de Bader (script anexo Ñ) y se usó TD-DFT para obtener su espectro de absorción uv-vis (script anexo Ñ); con un número de estados de menor energía permitidos igual a 250. El criterio que se usó para filtrar a las transiciones electrónicas relevantes del espectro de absorción uv-vis del resto fue tomar transiciones con una fuerza del oscilador  $f \geq 0.3 u.a.$  (salvo algunas excepciones). Posteriormente, a cada espectro se le ajustó una gaussiana con un ancho de 30 nm. Cada cálculo, con base en DFT o TD-DFT, fue ejecutado por el paquete de software Amsterdam Density Functional (ADF) en su versión 2013.<sup>[79, 92, 93]</sup> ADF implementa la aproximación de Born-Oppenheimer (Sección 2.2) y la ZORA relativista (Sección 2.7). Para modelar cada átomo se usó la base TZP (Sección 3.2) y el tratamiento de pseudopotencial (Sección 3.3) para los electrones que no son de valencia; dejando 11 electrones de valencia para el átomo de plata, 6 para el de azufre, 4 para el de carbono y 1 para el de hidrógeno. Como funcional de intercambio y correlación se usó el de Perdew, Burke y Ernzerhof (Sección 3.4).

## Capítulo 4. Análisis de los resultados

En este capítulo se caracterizan y analizan las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas de los nanocúmulos de plata tiolada reproducidos/propuestos. Se aborda cada nanocúmulo por separado, pero se comparan sus propiedades donde es requerido. En cada caso se establece una relación entre la descripción de cada nanocúmulo a través de los modelos superátomo complejo y/o gran unificado y sus propiedades. En cuanto a los bloques elementales descritos por el gran modelo unificado (Sección 1.3.2), se confirmó su estabilidad para plata con la metodología computacional adoptada, pero no se reportan resultados al respecto porque para los fines de esta investigación esta confirmación es suficiente.

### 4.1. $[\text{Ag}_7(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4]^{1-}$

La estructura del nanocúmulo  $[\text{Ag}_7(\text{DMSA})_4]^{1-}$  descrito en la sección 1.3.3 se reprodujo con la fórmula molecular  $[\text{Ag}_7(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4]^{1-}$ . Esto equivale a sustituir el grupo carboxilo del ligando original (DMSA) por un átomo de hidrógeno, con lo cual el nuevo ligando ( $\text{SC}_2\text{H}_4\text{S}$ ) se describe como dos radicales metanotiol enlazados a través de sus átomos de carbono (tras retirarles un átomo de hidrógeno a cada uno). El nanocúmulo  $[\text{Ag}_7(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_2]^{1-}$  obtenido tiene simetría  $C_2$  (por lo que reproduce la quiralidad del original) y se compone por un core  $\text{Ag}_7$  y cuatro de estos ligandos  $\text{SC}_2\text{H}_4\text{S}$  (Figura 4.1.1).

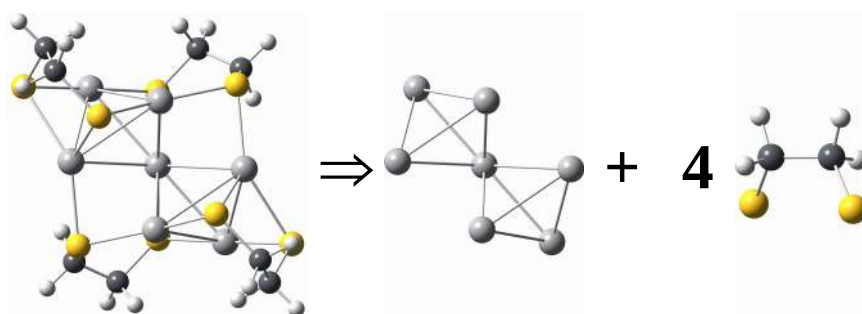


Figura 4.1.1. Nanocúmulo de fórmula molecular  $[\text{Ag}_7(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4]^{1-}$  que reproduce la estructura de  $[\text{Ag}_7(\text{DMSA})_4]^{1-}$ . Está compuesto por un core  $\text{Ag}_7$  y cuatro ligandos  $\text{SC}_2\text{H}_4\text{S}$ . Átomos de plata en gris claro, de azufre en amarillo, de carbono en gris oscuro y de hidrógeno en blanco.

Evaluando las características de  $[\text{Ag}_7(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4]^{1-}$  en el contexto del superátomo complejo (Sección 1.3.1) se verificó que su fórmula molecular no satisface la regla del superátomo ( $n^* = 7 - 4 + 1 = 4$  no es un número mágico). Aunque el core  $\text{Ag}_7$  tiene simetría ( $C_2$ ), no es compacto puesto que los bloques tetraedrales solo tienen un átomo en común; es decir, la distancia interatómica  $\text{Ag}-\text{Ag}$  es inhomogénea. No obstante, sí cuenta con una completa protección estérica de los ligandos  $\text{SC}_2\text{H}_4\text{S}$ . Cabe señalar que de acuerdo con la referencia [28], la regla del superátomo implica que el electrón extra (o carga neta del cúmulo) está confinado en el core, suponiendo que la valencia de los ligandos queda satisfecha por la transferencia de carga desde los átomos metálicos y por lo tanto este electrón no se localizaría en enlaces covalentes con los ligandos. Sin embargo, como veremos más adelante, esto no se observa de acuerdo con el análisis de Bader.

En relación al gran modelo unificado (Sección 1.3.2) se hacen las siguientes consideraciones. Se describe el core  $\text{Ag}_7$  de  $[\text{Ag}_7(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4]^{1-}$  como dos bloques tetraedrales,  $\text{Ag}_4$ , con un átomo en común, como se hizo con el core de  $[\text{Ag}_7(\text{DMSA})_4]^{1-}$  (Sección 1.3.3). Si bien el modelo no aborda al ligando  $\text{SC}_2\text{H}_4\text{S}$  como tal, se asume que se trata de dos ligandos metanotiol (que si aborda) enlazados entre sí. Según el modelo, el core  $\text{Ag}_7$  debe transferir a cada ligando  $\text{SC}_2\text{H}_4\text{S}$  una carga  $1 e$  ( $0.5 e$  por tiol) para separarse efectivamente de ellos, un total de  $4 e$  al considerar a los cuatro ligandos. El análisis de Bader confirmó que cada átomo de azufre se enlaza a dos de plata, incluido el átomo que une a los tetraedros, y por ende es viable que seis de los átomos del core transfieran cada uno  $0.5 e$  a un átomo de azufre (sin repetir) y solo el átomo de plata restante transfiera completo su electrón de valencia,  $1 e$ , a los dos átomos de azufre faltantes ( $0.5 e$  a cada uno). El átomo de plata restante puede ser cualquiera, pero tratando de ser consecuentes con el modelo se asume que se trata del central. Tras separar el core de los ligandos, el átomo central adquiere el estado de valencia *top* y el resto de átomos del core el *middle*. De ahí que se asigna el estado de valencia  $T_{10}$  a los bloques tetraedrales (Figura 4.1.2).

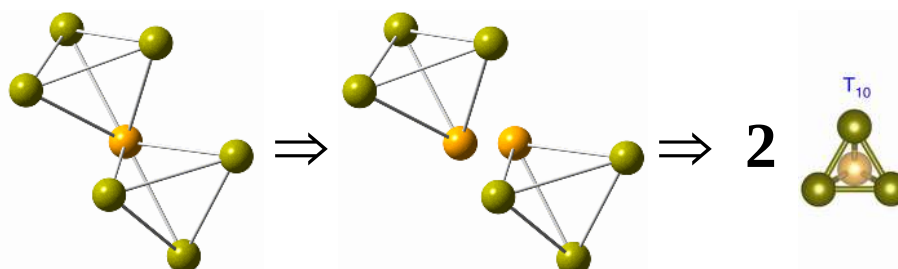


Figura 4.1.2. El core  $\text{Ag}_7$  de  $[\text{Ag}_7(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4]^{1-}$  se describe como dos bloques tetraedrales con un átomo en común. Aquí se representa a  $\text{Ag}_7$  después de separarlo de los ligandos. Se asigna a ambos bloques el estado de valencia  $T_{10}$ . El color amarillo oscuro indica que los átomos están en estado de valencia *middle* ( $0.5 e$ ) y el amarillo en el estado *top* ( $0 e$ ).

La Tabla 4.1.1 contiene distancias y ángulos de enlace promedio relevantes de  $[\text{Ag}_7(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4]^{1-}$  que se clasifican según si los átomos involucrados se encuentran en el core, los ligandos o la interface (que debe entenderse como que el primero pertenece al core y el resto a un solo ligando).

Clasificación	Distancia	(Å)	Ángulo	(°)
Core	Ag—Ag	$3.124 \pm 0.108$	Ag—Ag—Ag	$60.000 \pm 3.308$
	Ag—S	$2.510 \pm 0.090$	Ag—S—Ag	$75.886 \pm 3.307$
Ligando	S—C	$1.849 \pm 0.004$	Ag—S—C	$106.261 \pm 6.916$
	C—H	$1.100 \pm 0.002$	S—C—H	$106.900 \pm 2.465$
	C—C	$1.524 \pm 0.001$	S—C—C	$116.214 \pm 0.960$

El que la distancia Ag—Ag y el ángulo Ag—Ag—Ag fluctúen entre  $3$  y  $3.2 \text{ \AA}$  por un lado, y entre  $57^\circ$  y  $63^\circ$  por el otro, indica que los bloques  $\text{Ag}_4$  no son tetraedros regulares. Por otra parte, de la misma manera que en la referencia [36] se describe al cúmulo  $[\text{Ag}_7(\text{DMSA})_4]^{1-}$  como un trímero  $\text{Ag}_3$  entre dos bloques  $\text{DMSA}(\text{Ag}_2\text{DMSA})$ , se puede describir a  $[\text{Ag}_7(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4]^{1-}$  como un trímero entre dos bloques  $\text{SC}_2\text{H}_4\text{S}(\text{Ag}_2\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})$ , donde la distancia Ag—Ag ( $3.3 \text{ \AA}$ ) del dímero es mayor que en el trímero ( $3.2 \text{ \AA}$ ). Nótese que la distancia Ag—Ag de  $3.3 \text{ \AA}$  no está contemplada en el intervalo de variación, puesto que la desviación estándar subestima el intervalo de variación. Por el contrario, las distancias S—C, C—H y C—C coinciden con su valor base, usado en la construcción de esta estructura (Sección 3.6.2).

En la Figura 4.1.3 se muestra el espectro de absorción uv-vis (simulado mediante TD-DFT) para  $[\text{Ag}_7(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4]^{1-}$  (en comparación con el experimental de la Sección 1.3.3), así como las transiciones electrónicas que más contribuyen a sus características y los orbitales moleculares involucrados.



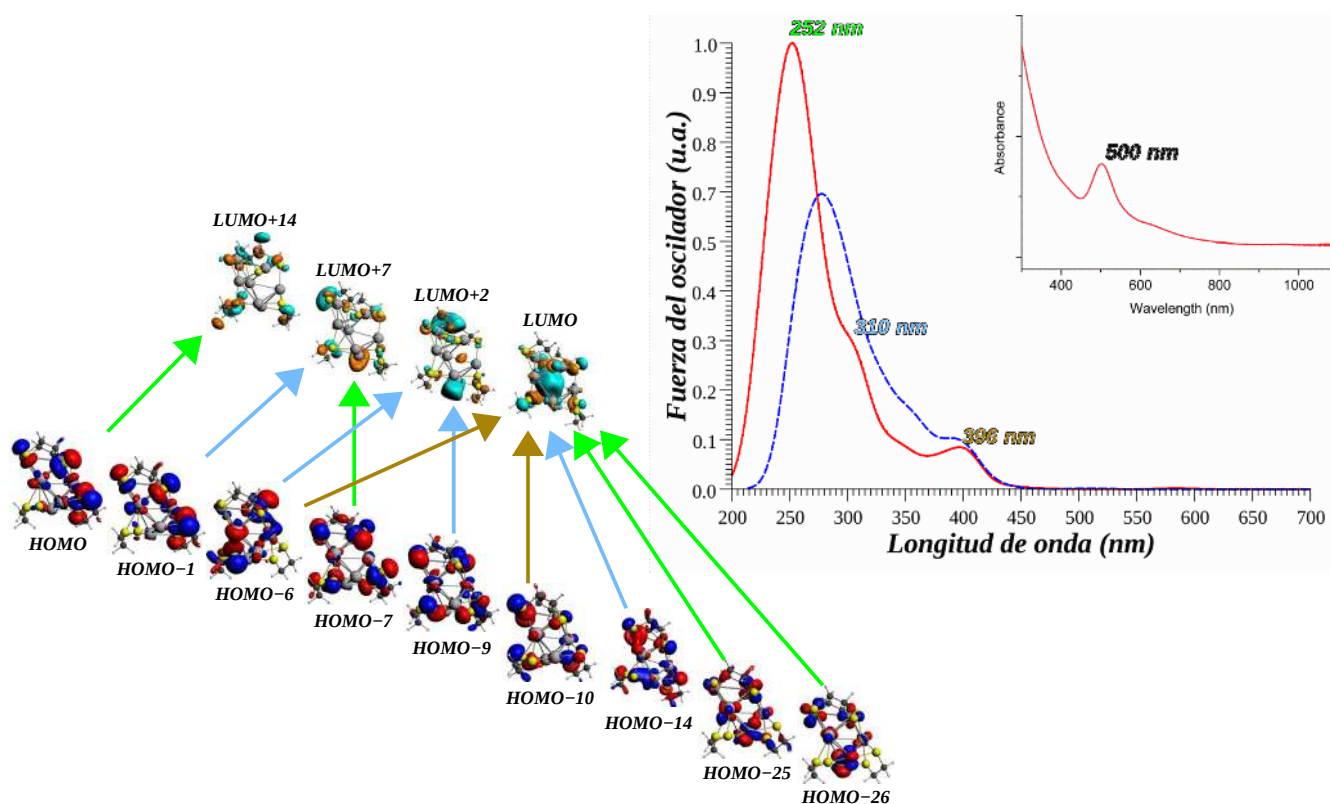


Figura 4.1.3. Espectro de absorción uv-vis (simulado mediante TD-DFT) del nanocúmulo  $[\text{Ag}_7(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4]^{1-}$ . En la esquina superior derecha se muestra el espectro experimental del nanocúmulo  $[\text{Ag}_7(\text{DMSA})_4]^{1-}$  y en línea discontinua azul su espectro simulado (con nuestra metodología). Se muestran las transiciones electrónicas que más contribuyen a las características del espectro simulado para  $[\text{Ag}_7(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4]^{1-}$  y los orbitales moleculares involucrados. El color verde corresponde a transiciones asociadas al pico en  $252 \text{ nm}$ , el azul al pico  $310 \text{ nm}$  y el amarillo al pico en  $396 \text{ nm}$ .

Hasta donde sabemos, este es el primer reporte del espectro simulado para  $[\text{Ag}_7(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4]^{1-}$ . Nuestro espectro es muy similar al experimental, pero se encuentra compactado en una ventana de  $300\text{-}480 \text{ nm}$  (comparado con  $300\text{-}780 \text{ nm}$ ), de forma que el cambio en la pendiente observado alrededor de  $400 \text{ nm}$  y el pico experimental en  $500 \text{ nm}$  se muestran en el espectro simulado desplazados por  $50$  y  $104 \text{ nm}$  a su izquierda respectivamente, es decir, presenta un corrimiento hacia el azul. Fuera del intervalo experimental, el espectro simulado exhibe un pico de absorción intenso en  $252 \text{ nm}$  (en la región del ultravioleta) y un hombro en  $310 \text{ nm}$ . Ciertamente las diferencias entre nuestro espectro y el experimental se deben principalmente a que se usó un ligando diferente, pero también en menor grado a que la estructura de  $[\text{Ag}_7(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4]^{1-}$  no es exactamente la de  $[\text{Ag}_7(\text{DMSA})_4]^{1-}$ , puesto que los datos en la referencia [36] son imprecisos.

En los orbitales involucrados sobresale el carácter  $p$  de los átomos de azufre en los ligandos, en menor grado el carácter  $d$  de los átomos de plata y en algunos casos un carácter  $pd$  híbrido. En particular, el HOMO de  $[\text{Ag}_7(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4]^{1-}$  es no degenerado, a diferencia del doblemente degenerado HOMO de  $[\text{Ag}_7(\text{DMSA})_4]^{1-}$  (Sección 1.3.3), pero su energía es apenas  $0.03 \text{ eV}$  mayor a la del HOMO-1. Mientras que el LUMO sobresale por un carácter  $s$  central semejante a un orbital superatómico  $S$ . En cuanto a la brecha HOMO-LUMO de  $[\text{Ag}_7(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4]^{1-}$ , es  $0.3 \text{ eV}$  menor que la de  $[\text{Ag}_7(\text{DMSA})_4]^{1-}$  ( $2.3 \text{ eV}$ ); así, por lo expuesto en la Sección 3.3, es químicamente menos estable.

En la Tabla 4.1.2 se indica la energía, fuerza del oscilador y participación de cada transición electrónica representada en la Figura 4.1.3, según la característica del espectro a que contribuye. Por participación nos referimos a una fracción de la contribución de una longitud de onda dada al espectro.

Tabla 4.1.2. Energía, fuerza del oscilador,  $f$ , y participación de las transiciones electrónicas que más contribuyen al espectro de absorción uv-vis de  $[\text{Ag}_7(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4]^{1-}$ . Se agrupan según la característica del espectro a la que corresponden. Se usa la notación P(x) (letra H para hombros) para etiquetar al pico con longitud de onda  $x$ .

Característica	Energía (nm)	Energía (eV)	$f$ (u.a.)	Transición	Participación (%)
P(252 nm)	260.252	4.764	0.030	HOMO $\Rightarrow$ LUMO+14	33.5
	252.617	4.908	0.036	HOMO-7 $\Rightarrow$ LUMO+7	29.4
	252.257	4.915	0.048	HOMO-25 $\Rightarrow$ LUMO	19.3
	251.785	4.924	0.027	HOMO-26 $\Rightarrow$ LUMO	36.7
	250.929	4.941	0.034	HOMO-26 $\Rightarrow$ LUMO	44.6
H(310 nm)	311.918	3.974	0.039	HOMO-14 $\Rightarrow$ LUMO	28.6
	310.054	3.999	0.044	HOMO-6 $\Rightarrow$ LUMO+2	49.4
	305.930	4.053	0.041	HOMO-9 $\Rightarrow$ LUMO+2	29.0
	299.725	4.137	0.073	HOMO-1 $\Rightarrow$ LUMO+7	65.2
P(396 nm)	405.111	3.061	0.030	HOMO-6 $\Rightarrow$ LUMO	67.4
	382.975	3.237	0.024	HOMO-10 $\Rightarrow$ LUMO	73.5

Nótese que las transiciones que representan al pico en 252 nm tienen una energía cercana a 5 eV, las que representan al hombro en 310 nm a 4 eV y al pico en 396 nm a 3 eV, es decir, mantienen una diferencia de 1 eV. En cada caso la participación es del 20% o mayor. Gran parte de las transiciones tienen por destino el LUMO, localizado principalmente en el átomo metálico que une ambos tetraedros, pero provienen de orbitales relativamente profundos localizados en los átomos de azufre y los seis de plata que conforman la base de los tetraedros. Por otro lado, las transiciones electrónicas que parten del HOMO y el HOMO-1 se posicionan fuera de la banda del pico en 400 nm, por lo que en este caso no pueden asociarse a este pico como se hizo con el pico en 500 nm correspondiente al espectro experimental de  $[\text{Ag}_7(\text{DMSA})_4]^{1-}$  (Sección 1.3.3).

Con el propósito de percibir el efecto del ligando en el espectro de absorción, se optó por sustituir el ligando  $\text{SC}_2\text{H}_4\text{S}$  con el original (DMSA) y se simuló mediante TD-DFT (Figura 4.1.3). No obstante, el espectro simulado para  $[\text{Ag}_7(\text{DMSA})_4]^{1-}$  tampoco es fiel al experimental y el corrimiento hacia el azul de cerca de 96 nm persiste. Se identificó una transición electrónica en 406 nm con una fuerza del oscilador mayor a 0.03 u.a. y que coincide con aquella en 405 nm del espectro simulado de  $[\text{Ag}_7(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4]^{1-}$  (Tabla 4.1.2) en el sentido de que los orbitales involucrados son los mismos (HOMO-6  $\Rightarrow$  LUMO). A diferencia del espectro simulado de  $[\text{Ag}_7(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4]^{1-}$ , en la banda del pico en 400 nm del espectro simulado de  $[\text{Ag}_7(\text{DMSA})_4]^{1-}$  se identificó una transición del HOMO  $\Rightarrow$  LUMO+1 en 401 nm y otra del HOMO-1  $\Rightarrow$  LUMO+1 en 395 nm, ambas con una fuerza del oscilador mayor a 0.01 u.a.. Esto permite asociar al HOMO y HOMO-1 con el pico en 400 nm. También se observa un hombro débil en 360 nm no visto en el experimental. Pese a sus diferencias, el espectro simulado de  $[\text{Ag}_7(\text{DMSA})_4]^{1-}$  está en buen acuerdo con su contraparte experimental. Asimismo, su brecha HOMO-LUMO (2.2 eV) es más cercana a 2.3 eV (brecha teórica en la referencia [36]) que la de  $[\text{Ag}_7(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4]^{1-}$  (2 eV), por lo que el ligando DMSA brinda mayor estabilidad química.

En la Figura 4.1.4 se muestra la carga que asigna el análisis poblacional de Bader a cada átomo de  $[\text{Ag}_7(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4]^{1-}$ .

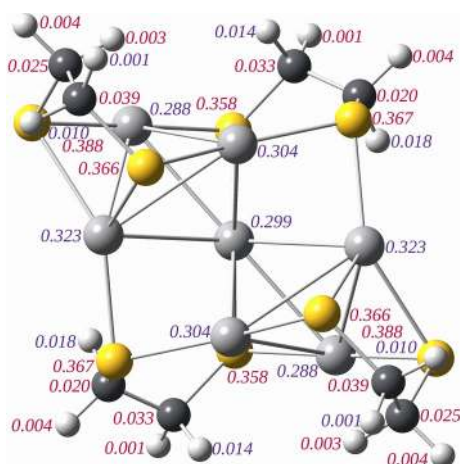


Figura 4.1.4. Carga que asigna el análisis poblacional de Bader a cada átomo del nanocúmulo  $[Ag_7(SC_2H_4S)_4]^-$ . En gris claro átomos de plata, en amarillo de azufre, en gris oscuro de carbono y en blanco de hidrógeno. El color rojo indica que el átomo tiene carga negativa y el azul positiva.

El análisis de Bader asigna a cada átomo de plata una carga positiva de cerca de  $0.3 e$  que coincide con el análisis de Bader del cúmulo original,  $[Ag_7(DMSA)_4]^-$  (Sección 1.3.3). En particular, la carga de los átomos de plata es menor en magnitud que la carga negativa de los de azufre. Esto indica una transferencia de carga de los átomos del core a los de azufre en los ligandos. Más aún, el análisis asigna carga negativa a gran parte de los átomos en los ligandos, siendo la carga de cada ligando de casi  $\frac{3}{4} e$ . Con ello la carga total de los cuatro ligandos  $SC_2H_4S$  es de casi  $3 e$ . A este resultado debe restarse la carga extra,  $1 e$ , del nanocúmulo. Así, la carga que el core cede a cada ligando es de casi  $0.5 e$ . Como se mencionó al principio de esta sección, el gran modelo unificado no contempla al ligando  $SC_2H_4S$  y, por ello, puede no cumplirse la transferencia de carga dictada por este modelo. En otras palabras, puede bastar una carga de  $0.5 e$  para que el ligando  $SC_2H_4S$  complete su valencia. El análisis asigna a los átomos de plata triplemente coordinados una carga (de casi  $3.2 e$ ) mayor que el resto (de casi  $3 e$ ) y la gráfica molecular (obtenida a partir del análisis de Bader) confirma la existencia de tres enlaces  $Ag-S$  entre estos átomos de plata y sus vecinos de azufre (Figura 4.1.5).

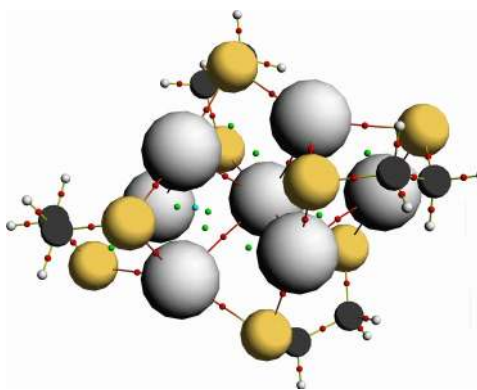


Figura 4.1.5. Gráfica molecular del nanocúmulo  $[Ag_7(SC_2H_4S)_4]^-$  obtenida a partir del análisis de Bader. Los puntos en rojo indican una interacción entre los átomos que conectan. Los puntos en verde son puntos críticos de anillo, pero su análisis está fuera de los objetivos de esta investigación. En gris claro átomos de plata, en amarillo de azufre, en gris oscuro de carbono y en blanco de hidrógeno.

Es así que el análisis de Bader es acertado porque los átomos de plata triplemente coordinados deben ceder carga en la misma proporción a cada átomo de azufre con que se enlazan y con ello su pérdida es mayor. La gráfica molecular también confirma que todos los átomos de plata se enlazan con átomos de azufre. Así, todo el nanocúmulo es interface porque cada átomo de plata se enlaza con al menos dos de

azufres en los ligandos, lo que permite ofrecer una descripción alternativa de los tipos de ligando que contiene el cúmulo, lográndose observar dos ligandos tipo hélice, los cuales se han observado sólo en cúmulos de plata y no en oro, conectado cada uno de ellos con un ligando en *bridge* formado sobre el átomo de plata que conecta a los tetraedros.

## 4.2. $\text{Ag}_{15}(\text{SCH}_3)_{11}$

La estructura del nanocúmulo  $\text{Ag}_{15}(\text{SG})_{11}$  descrito en la Sección 1.3.4 se reprodujo con la fórmula molecular  $\text{Ag}_{15}(\text{SCH}_3)_{11}$ . Como se intuye, el cúmulo  $\text{Ag}_{15}(\text{SCH}_3)_{11}$  obtenido es asimétrico (quiral) y se compone por un core  $\text{Ag}_8$  y tres ligandos  $\text{SCH}_3(\text{AgCH}_3\text{S})_x$  compuestos por uno, dos y tres ligandos de tipo grapa interconectados,  $x = 1, 2, \text{ y } 3$ , respectivamente (Figura 4.2.1).

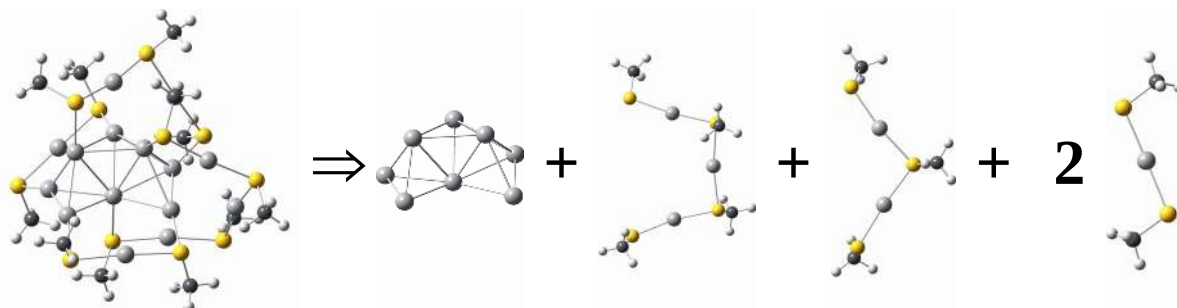


Figura 4.2.1. Nanocúmulo de fórmula molecular  $\text{Ag}_{15}(\text{SCH}_3)_{11}$  que reproduce la estructura de  $\text{Ag}_{15}(\text{SG})_{11}$ . Está compuesto por un core  $\text{Ag}_8$  y tres ligandos  $\text{SCH}_3(\text{AgCH}_3\text{S})_x$  compuestos por uno, dos y tres ligandos de tipo grapa interconectados,  $x = 1, 2, \text{ y } 3$ , respectivamente. Átomos de plata en gris claro, de azufre en amarillo, de carbono en gris oscuro y de hidrógeno en blanco.

Dentro del modelo del superátomo complejo (Sección 1.3.1), se verifica que la fórmula molecular  $\text{Ag}_{15}(\text{SCH}_3)_{11}$  no satisface la regla del superátomo ( $n^* = 15 - 11 = 4$  no es un número mágico). Si bien el core  $\text{Ag}_8$  es compacto porque el átomo central se coordina con el resto estructurándose en un sólo fragmento, dicho fragmento no es simétrico. A simple vista la estructura del core sugiere un plano de simetría vertical que pasa por el átomo central, pero no es así. Mientras que los ligandos ofrecen una completa protección estérica al core debido a que se adaptan a su superficie a través de la interacción entre sus átomos de plata. Más adelante se verá que el análisis de Bader contradice a la regla del superátomo en su conteo de cuatro electrones deslocalizados en el core, como también se afirma en la referencia [40]. Cabe mencionar que el estado de carga  $4-$  de  $\text{Ag}_{15}(\text{SG})_{11}$ , identificado en su espectro de masa (referencia [40]), si satisface la regla del superátomo. En este sentido, el modelo del superátomo complejo no descarta que la estructura de  $[\text{Ag}_{15}(\text{SCH}_3)_{11}]^{4-}$  coincida con la del prototipo neutro. De ser el caso la estructura de  $[\text{Ag}_{15}(\text{SCH}_3)_{11}]^{4-}$  posiblemente sería más compacta y simétrica que la estructura de  $\text{Ag}_{15}(\text{SCH}_3)_{11}$ , como se discutió en el Sección 1.3.2.

En lo que respecta al gran modelo unificado (Sección 1.3.2), se describe el core  $\text{Ag}_8$  de  $\text{Ag}_{15}(\text{SCH}_3)_{11}$  como dos bloques tetraedrales,  $\text{Ag}_4$ , y uno triangular,  $\text{Ag}_3$ . Según el modelo, este core debe transferir a cada ligando  $\text{SCH}_3(\text{AgCH}_3\text{S})_x$  ( $x = 1, 2 \text{ ó } 3$ ) una carga  $1 e$  para separarse de ellos (un total de  $4 e$ ). Ahora bien, la gráfica molecular (no mostrada) obtenida a partir del análisis de Bader confirma que cada ligando participa de dos enlaces  $\text{Ag}-\text{S}$  con dos átomos del core (sin repetir). Es así que cada uno de estos dos átomos del core debe transferir una carga de  $0.5 e$  al átomo de azufre con que se enlaza. Tras la separación cada átomo del core adquiere el estado de valencia *middle*. En consecuencia se asigna el estado de valencia  $T_{10}$  a los bloques tetraedrales y el estado  $\Delta_7$  al bloque triangular (Figura 4.2.2).

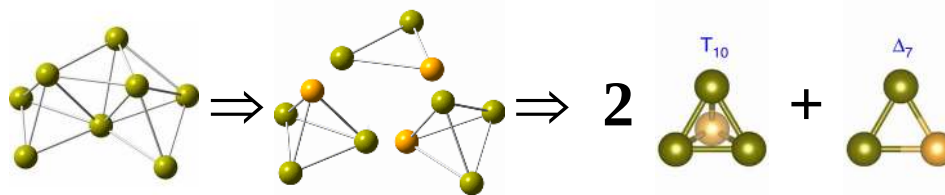


Figura 4.2.2. El core  $Ag_8$  de  $Ag_{15}(SCH_3)_{11}$  se describe como dos bloques tetraedrales y uno triangular. Se representa a  $Ag_8$  después de separarlo de los ligandos. Se asigna el estado de valencia  $T_{10}$  a los bloques tetraedrales y el estado  $\Delta_7$  al bloque triangular. El color amarillo oscuro indica que los átomos están en estado de valencia *middle* y el amarillo en estado *top*.

La Tabla 4.2.1 contiene distancias y ángulos de enlace promedio relevantes de  $Ag_{15}(SCH_3)_{11}$ , que se clasifican según si los átomos involucrados se encuentran en el core, los ligandos o la interface.

Tabla 4.2.1. Distancias y ángulos de enlace promedio relevantes del nanocúmulo  $Ag_{15}(SCH_3)_{11}$  con su respectiva desviación estándar. Se clasifican según si los átomos involucrados se encuentran en el core, los ligandos o la interface.

Clasificación	Distancia	(Å)	Ángulo	(°)
Core	Ag—Ag	$2.903 \pm 0.072$	Ag—Ag—Ag	$60.000 \pm 1.764$
	Ag—Ag	$3.205 \pm 0.130$	Ag—S—Ag	$82.418 \pm 4.227$
Interface	Ag—S	$2.525 \pm 0.029$	Ag—S—C	$105.848 \pm 1.293$
	Ag—S	$2.436 \pm 0.007$	Ag—S—Ag	$97.493 \pm 1.352$
Ligando	S—C	$1.851 \pm 0.002$	Ag—S—C	$104.413 \pm 1.732$
	C—H	$1.096 \pm 0.001$	S—C—H	$109.365 \pm 1.720$

La distancia Ag—S en la interface, 2.5 Å, es mayor que en los ligandos, 2.4 Å, en cuyo caso indica una mayor interacción plata-azufre. A su vez, el ángulo Ag—S—Ag entre el core y los ligandos (en la interface), 82°, es menor que en los ligandos, 97°, lo cual indica que los átomos de plata en los ligandos más próximos al core tienden a compactarse junto con el. En otras palabras, se observa una tendencia a formar nuevos bloques triangulares,  $Ag_3$ , entre los átomos de plata en los ligandos y aquellos del core. Esta es la razón por la cual los ligandos ofrecen una completa protección estérica al core puesto que se deforman cubriendo una mayor superficie. No obstante, la distancia Ag—Ag en la interface es mayor que en el core, lo que diferencia a los átomos del core y de los que no lo son. Por su parte el ángulo Ag—S—C se mantiene constante (casi 105°), lo que indica poca interacción entre los átomos de carbono y el core. La distancia S—C (C—H) nuevamente coincide con su valor base (Sección 3.6.2).

En la Figura 4.2.3 se muestra nuestro espectro de absorción uv-vis (simulado mediante TD-DFT) para  $Ag_{15}(SCH_3)_{11}$  en comparación con su equivalente teórico y el espectro experimental para  $Ag_{15}(SG)_{11}$  reportados en la referencia [40], además de las transiciones electrónicas que más contribuyen a las características de nuestro espectro simulado y los orbitales moleculares involucrados.

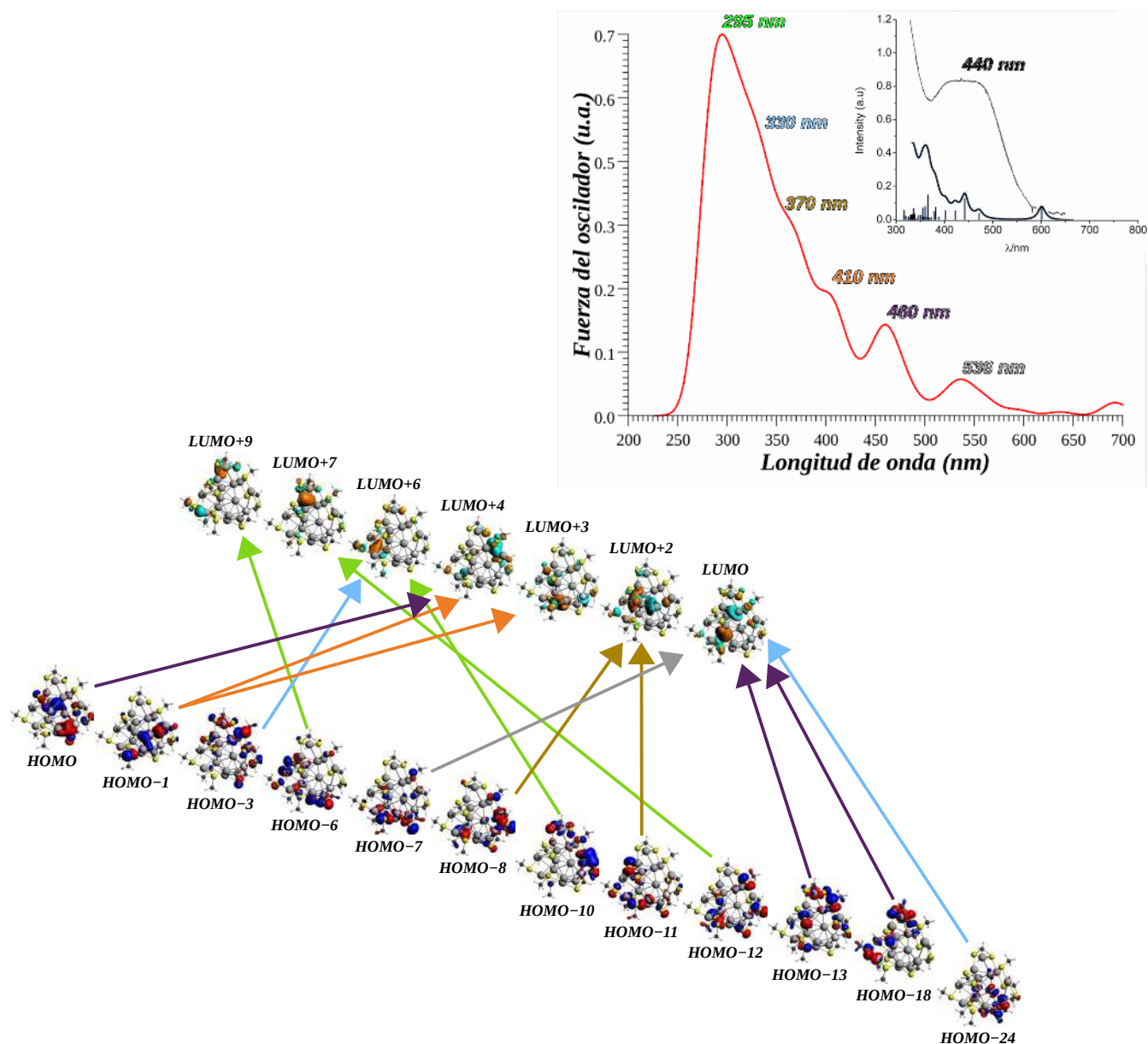


Figura 4.2.3. Espectro de absorción uv-vis (simulado mediante TD-DFT) del nanocúmulo  $\text{Ag}_{15}(\text{SCH}_3)_{11}$ . En la esquina superior derecha se muestran superpuestos el equivalente teórico de este espectro (línea gruesa) y el espectro experimental de  $\text{Ag}_{15}(\text{SG})_{11}$ , obtenidos con la metodología de la referencia [40]. Se muestran las transiciones electrónicas que más contribuyen a las características de nuestro espectro simulado y los orbitales moleculares involucrados. En color verde las transiciones asociadas al pico en 295 nm, en azul al pico 330 nm, en amarillo al pico en 370 nm, en naranja al pico en 410 nm, en morado al pico 460 nm y en gris al pico en 536 nm.

No se distingue un corrimiento de nuestro espectro con respecto al experimental; si bien su forma es similar entre 300 y 400 nm, más adelante se observa un cambio en sus características. En particular, no se observa la característica meseta entre 400 y 500 nm y en su lugar se tiene un hombro en 410 nm y un pico en 460 nm. Cabe mencionar que sobre la meseta del espectro experimental se distingue un pequeño pico intermedio en 440 nm, el cual podría ser asociado a una transición electrónica del HOMO-18 al LUMO (localizados sobre los mismos ligandos) y con una fuerza del oscilador de 0.012 u.a.. No es una sorpresa que nuestro espectro simulado y el experimental tengan diferencias puesto que se usó un ligando diferente y este último es una convolución de los patrones espectroscópicos de diferentes tamaños de cúmulo (y posiblemente isómeros) que coexistieron con  $\text{Ag}_{15}(\text{SG})_{11}$ . La meseta



observada en el espectro experimental podría deberse a la presencia de estas especies, pero los autores de la referencia [40] no lo expresan de manera explícita. En menor grado influyó que la estructura de  $\text{Ag}_{15}(\text{SCH}_3)_{11}$  no es exactamente la de  $\text{Ag}_{15}(\text{SG})_{11}$  porque los datos en la referencia son imprecisos.

La semejanza entre nuestro espectro y su equivalente teórico es mayor (Figura 4.2.3). En particular, el pico en 400 nm se desplaza en nuestro espectro cerca de 10 nm a la derecha, pero el cambio en la inclinación entre 300 y 400 nm le hace ver como un hombro, mientras que los picos en 440 y 572 nm se desplazan 20 nm a la derecha y 36 nm a la izquierda, respectivamente. Dado que estos desplazamientos son en sentido opuesto, no es claro si hay un corrimiento neto. Si bien las características de nuestro espectro y su equivalente teórico coinciden, no ajustan del todo bien porque el número de estados (no especificado) con que se calculó el segundo es inferior al que usamos (250).

En los orbitales involucrados en las transiciones de nuestro espectro sobresale el carácter *p* de los átomos de azufre en los ligandos, en menor medida el carácter *d* de los átomos del core y en algunos un carácter *pd* híbrido. En particular, los orbitales del HOMO-1 al LUMO+2 se comportan como un orbital superatómico *P*, sobre el átomo central del core en el HOMO-1 y HOMO y sobre el átomo superior derecho del core (Figura 4.2.1) en el LUMO, LUMO+1 y LUMO+2.

En la Tabla 4.2.2 se muestra la energía, fuerza del oscilador y participación de cada transición electrónica representada en la Figura 4.2.3, se agrupan según la característica del espectro de absorción uv-vis de  $\text{Ag}_{15}(\text{SCH}_3)_{11}$  a la que contribuyen.

Tabla 4.2.2. Energía, fuerza del oscilador, *f*, y participación de las transiciones electrónicas que más contribuyen al espectro de absorción uv-vis (simulado mediante TD-DFT) de  $\text{Ag}_{15}(\text{SCH}_3)_{11}$ , según la característica del espectro a que contribuyen. Se usa la notación  $P(x)$  (la letra H para hombros) para etiquetar al pico con longitud de onda *x*.

Característica	Energía (nm)	Energía (eV)	<i>f</i> (u.a.)	Transición electrónica	Participación (%)
P(295 nm)	296.039	4.188	0.034	HOMO-10 $\Rightarrow$ LUMO+6	22.6
	286.087	4.334	0.032	HOMO-6 $\Rightarrow$ LUMO+9	41.0
	281.418	4.406	0.033	HOMO-12 $\Rightarrow$ LUMO+7	26.7
H(330 nm)	336.593	3.684	0.033	HOMO-24 $\Rightarrow$ LUMO	14.1
	330.730	3.749	0.044	HOMO-3 $\Rightarrow$ LUMO+6	29.7
H(370 nm)	379.423	3.268	0.032	HOMO-8 $\Rightarrow$ LUMO+2	20.7
	364.070	3.406	0.039	HOMO-11 $\Rightarrow$ LUMO+2	31.1
H(410 nm)	406.332	3.051	0.063	HOMO-1 $\Rightarrow$ LUMO+3	40.7
	395.774	3.133	0.051	HOMO-1 $\Rightarrow$ LUMO+4	41.7
P(460 nm)	440.379	2.815	0.012	HOMO-18 $\Rightarrow$ LUMO	63.3
	480.242	2.582	0.033	HOMO-13 $\Rightarrow$ LUMO	68.0
	464.952	2.667	0.035	HOMO $\Rightarrow$ LUMO+4	35.2
	460.411	2.693	0.046	HOMO $\Rightarrow$ LUMO+4	44.5
P(536 nm)	536.148	2.313	0.049	HOMO-7 $\Rightarrow$ LUMO	63.5

El HOMO y el LUMO son los orbitales de partida y destino más frecuentes, respectivamente. Las transiciones que terminan en el LUMO se originan tanto en orbitales profundos (HOMO-24, -18, -13 y -7) en los ligandos como, de valencia (HOMO y HOMO-1) en el core. En cambio las transiciones que parten del HOMO acaban en los primeros orbitales desocupados (LUMO y LUMO+4) que se localizan en el core y sobre los ligandos, respectivamente.

En la Figura 4.2.4 se muestra la carga que asigna el análisis poblacional de Bader a cada átomo del nanocúmulo  $\text{Ag}_{15}(\text{SCH}_3)_{11}$ .

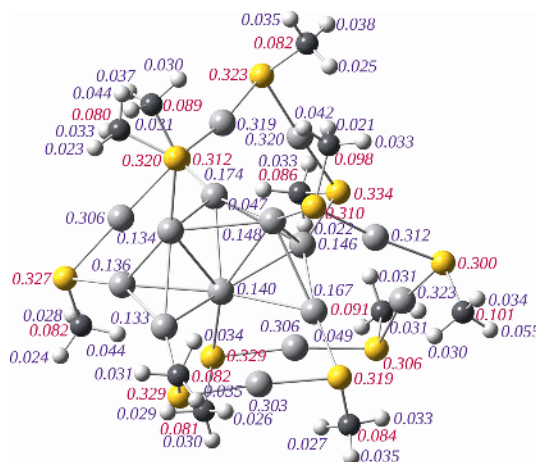


Figura 4.2.4. Carga que asigna el análisis poblacional de Bader a cada átomo del nanocúmulo  $\text{Ag}_{15}(\text{SCH}_3)_{11}$ . En gris claro átomos de plata, en amarillo de azufre, en gris oscuro de carbono y en blanco de hidrógeno. El color rojo indica que el átomo tiene carga negativa y el azul positiva.

El análisis de Bader asigna carga positiva a los átomos de plata, su magnitud es casi la mitad de la carga negativa que asigna a los de azufre. Esto indica una transferencia de carga del core a los ligandos. Según Bader, cada ligando posee una carga de casi  $0.3 e$ , inferior a la que este mismo método asignó a los ligandos  $\text{SC}_2\text{H}_4\text{S}$  (casi  $0.5 e$ ) del cúmulo  $[\text{Ag}_7(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4]^{1-}$  (Sección 4.1). Esto evidencia que los átomos de plata en los ligandos de  $\text{Ag}_{15}(\text{SCH}_3)_{11}$  (que son del tipo  $\text{SCH}_3(\text{AgCH}_3\text{S})_x$ ) compensan la carga que se transfiere desde el core a los ligandos. La importancia de este resultado recae en la posibilidad de controlar la carga que se transfiere desde el core para estabilizarlo.

### 4.3. $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9$

Para el nanocúmulo de fórmula molecular  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9$  (cuyo espectro de absorción uv-vis se describe en la Sección 1.3.5) se diseñaron dos isómeros tratando de incorporar aquellas características o rasgos propuestos, por un lado, en el modelo del superátomo, y por el otro, en el gran modelo unificado. Ambos resultaron estables después de la optimización. El primero, que llamaremos  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-I}$ , no presenta simetría (es quirral), pero su geometría indica una simetría cercana a  $C_3$ , y se compone por un core  $\text{Ag}_{10}$  semi-icosaedral y tres ligandos  $\text{SCH}_3(\text{AgCH}_3\text{S})_2$  (Figura 4.3.1).

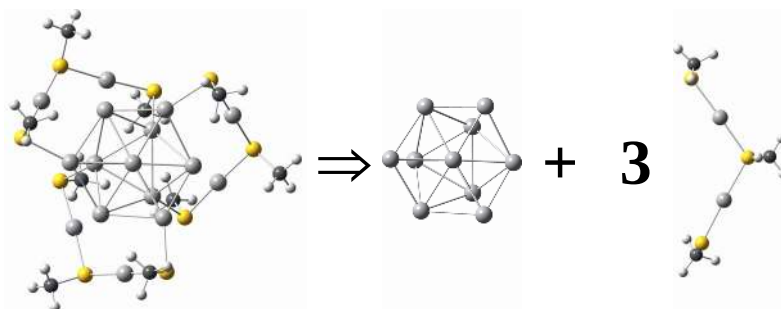


Figura 4.3.1. Nanocúmulo de fórmula molecular  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-I}$  diseñado tomando en cuenta rasgos o características tanto del modelo del superátomo, como del gran modelo unificado. No presenta simetría (es quirral) y se compone por un core  $\text{Ag}_{10}$  semi-icosaedral y tres ligandos  $\text{SCH}_3(\text{AgCH}_3\text{S})_2$ .

En el contexto del superátomo complejo (Sección 1.3.1), se eligió un core semi-icosaedral  $\text{Ag}_{10}$  porque el core icosaedral  $\text{Ag}_{13}$  completo del cual se deriva es compacto (el átomo central se coordina con el resto para conformar un solo fragmento) y simétrico. Desafortunadamente la regla del



superátomo no se satisface para la fórmula  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9$ , ( $n^* = 16 - 9 + 0 = 7$  no es un número mágico), pero si lo hace el estado de carga  $1^-$  (el cual no se abordó). El tipo y número de ligandos se eligió buscando que el cúmulo satisfaga algún tipo de simetría, en este caso cercana a  $C_3$ , y que ofrezcan una completa protección estérica al core. Aún así, el átomo central del core está desprotegido, una ventaja si se quiere hacer interaccionar el core con otra molécula únicamente a través de su átomo central.

En cuanto al gran modelo unificado (Sección 1.3.2), se eligió un core semi-icosaedral  $\text{Ag}_{13}$  porque entre los nanocúmulos descritos por este modelo es común un core de geometría icosaedral (como ejemplo el nanocúmulo  $[\text{Ag}_{25}(\text{SR})_{18}]^{1-}$ ). El core  $\text{Ag}_{10}$  de  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9$ -I se describe como dos bloques elementales,  $\text{Ag}_4$ , y uno triangular,  $\text{Ag}_3$ . Según el modelo, este core debe transferir una carga  $1 e$  a cada ligando (un total de  $3 e$ ) para separarse de ellos, pero solo seis de los átomos del core se enlazan a uno de azufre en los ligandos (sin repetir) y tras la separación estos seis átomos adquieren el estado de valencia *middle* y los cuatro restantes (incluido el central) mantienen el estado *bottom*. De ahí que se asigne el estado de valencia  $T_5$  a los bloques  $\text{Ag}_4$  y el estado  $\Delta_3$  al bloque  $\text{Ag}_3$  (Figura 4.3.2).

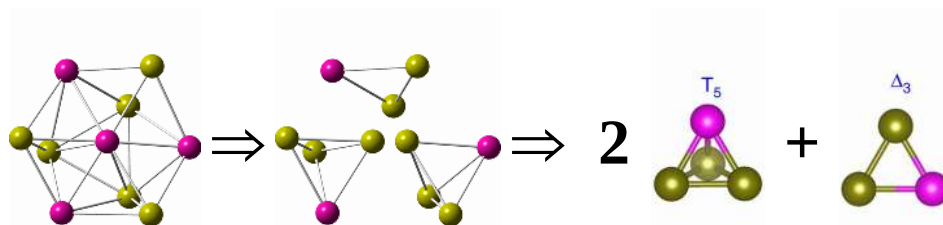


Figura 4.3.2. El core  $\text{Ag}_{10}$  del nanocúmulo  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9$ -I se describe como dos bloques tetraedrales y uno triangular. Se representa a  $\text{Ag}_{10}$  después de separarlo de los ligandos y se asigna el estado de valencia  $T_5$  a los bloques tetraedrales y el estado  $\Delta_3$  al bloque triangular. El color amarillo oscuro indica que los átomos están en estado de valencia *middle* y el magenta en el estado *bottom*.

El segundo isómero, que llamaremos  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9$ -II, tiene una energía  $1.6 eV$  mayor que el primero, es quiral y se compone por un core  $\text{Ag}_{12}$  icosaedral trunco (falta un átomo), cuatro ligandos  $\text{SCH}_3(\text{AgSCH}_3)$  y un ligando metanotiol  $\text{SCH}_3$  con una configuración en *Bridge* (Figura 4.3.3).

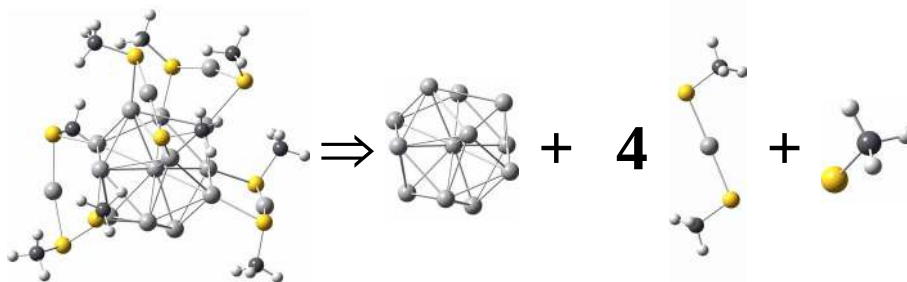


Figura 4.3.3. Nanocúmulo  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9$ -II diseñado tomando en cuenta características tanto del modelo del superátomo complejo, como del modelo gran unificado. Es quiral y se compone por un core  $\text{Ag}_{12}$  icosaedral trunco (falta un átomo), cuatro ligandos  $\text{SCH}_3(\text{AgSCH}_3)$  y un ligando metanotiol  $\text{SCH}_3$  con una configuración en *Bridge*.

El relación con el superátomo complejo (Sección 1.3.1), el core  $\text{Ag}_{12}$  de  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9$ -II es icosaedral por la misma razón que su isómero. En este caso, se intentó incorporar un ligando de tipo montura/hélice (como los vistos en  $[\text{Ag}_{17}(\text{DMSA})_{12}]^{3-}$ ), pero durante la optimización se dividió en un ligando de tipo grapa y un metanotiol, que se configura en *bridge* con dos átomos del core. En consecuencia, la configuración de los ligandos cambió de manera tal que no ofrecen una completa protección estérica al core. Siendo específicos, la zona más desprotegida del core es aquella donde debería encontrarse el átomo que falta para completar el icosaedro, como ocurrió con  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9$ -I.

En términos del gran modelo unificado (Sección 1.3.2), el core  $\text{Ag}_{12}$  de  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-II}$  se describe como dos bloques tetraedrales,  $\text{Ag}_4$ , y dos triangulares,  $\text{Ag}_3$ . Según el modelo, el core debe transferir a cada ligando (incluido el ligando  $\text{SCH}_3$ ) una carga 1  $e$  para separarse de ellos, un total de 5  $e$ . De los doce átomos del core, solo diez (no incluido el átomo central) forman enlaces  $\text{Ag—S}$  uno a uno con átomos de azufre en los ligandos (solo el metanotiol repite enlace). Tras la separación estos diez átomos del core adquieren el estado de valencia *middle* y los dos restantes (incluido el átomo central) mantienen su estado *bottom*. Por ello se asigna el estado de valencia  $T_9$  a los bloques tetraedrales, el estado  $\Delta_5$  a uno de los bloques triangulares y el estado  $\Delta_6$  al otro (Figura 4.3.4).

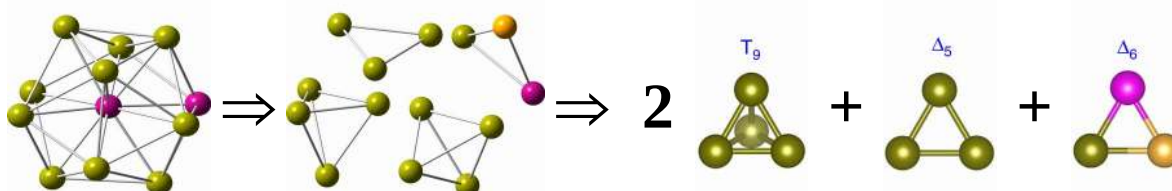


Figura 4.3.4. El core  $\text{Ag}_{12}$  del nanocúmulo  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-II}$  se describe como dos bloques tetraedrales y dos triangulares. Se representa a  $\text{Ag}_{12}$  después de separarlo de los ligandos y se asigna el estado de valencia  $T_9$  a los bloques tetraedrales, el estado  $\Delta_5$  a uno de los bloques triangulares y el estado  $\Delta_6$  al otro. El color amarillo oscuro indica que los átomos están en estado de valencia *middle*, el amarillo en el estado *top* y el magenta en el estado *bottom*.

La Tabla 4.3.1 contiene distancias y ángulos de enlace promedio relevantes de  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-I}$ , se clasifican según si los átomos involucrados se encuentran en el core, los ligandos o la interface.

Tabla 4.3.1. Distancias y ángulos de enlace promedio relevantes del nanocúmulo  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-I}$  con su respectiva desviación estándar. Se clasifican según si los átomos involucrados se encuentran en el core, los ligandos o la interface.

Clasificación	Distancia	(Å)	Ángulo	(°)
Core	Ag—Ag	$2.923 \pm 0.084$	Ag—Ag—Ag	$60.065 \pm 2.245$
	Ag—S	$2.546 \pm 0.007$	Ag—S—C	$106.086 \pm 1.562$
Interface	Ag—Ag	$3.036 \pm 0.115$	Ag—S—Ag	$78.572 \pm 0.620$
	Ag—S	$2.435 \pm 0.010$	Ag—S—C	$115.660 \pm 0.029$
Ligando	S—C	$1.845 \pm 0.001$	Ag—S—C	$105.811 \pm 0.665$
	C—H	$1.096 \pm 0.001$	S—C—H	$109.507 \pm 1.715$

Como con el nanocúmulo  $[\text{Ag}_7(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4]^{1-}$ , la distancia  $\text{Ag—S}$  en la interface, 2,5 Å, es mayor que en los ligandos, 2,4 Å. De igual manera la distancia  $\text{Ag—Ag}$  en la interface, 3 Å, es mayor que en el core, 2,9 Å. A su vez el ángulo  $\text{Ag—S—Ag}$  en la interface, 79°, es menor que en los ligandos, 116°, y el ángulo  $\text{Ag—S—C}$  coincide en ambos casos, con la misma justificación que se dio para el nanocúmulo  $\text{Ag}_{15}(\text{SCH}_3)_{11}$  (Sección 4.2). Asimismo, las distancias  $\text{S—C}$  y  $\text{C—H}$  mantienen su valor base (Sección 3.6.2). La Tabla 4.3.2 contiene distancias y ángulos de enlace promedio relevantes de  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-II}$ , se clasifican según si los átomos involucrados se encuentran en el core, los ligandos o la interface.

Tabla 4.3.2. Distancias y ángulos de enlace promedio relevantes del nanocúmulo  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-II}$  con su respectiva desviación estándar. Se clasifican según si los átomos involucrados se encuentran en el core, los ligandos o la interface.

Clasificación	Distancia	(Å)	Ángulo	(°)
Core	Ag—Ag	$2.977 \pm 0.121$	Ag—Ag—Ag	$60.000 \pm 3.056$
Interface	Ag—Ag	$3.055 \pm 0.025$	Ag—S—Ag	$75.260 \pm 1.224$
	Ag—S	$2.543 \pm 0.010$	Ag—S—C	$106.368 \pm 2.272$
Ligando	Ag—S	$2.439 \pm 0.006$	Ag—S—C	$105.089 \pm 0.863$
	S—C	$1.850 \pm 0.002$	S—C—H	$109.457 \pm 1.827$
	C—H	$1.096 \pm 0.001$		

La distancia Ag—Ag en el core coincide con la de  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-I}$  (2.9 Å), lo cual indica que el core  $\text{Ag}_{12}$  de  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-II}$  es tan compacto como el core  $\text{Ag}_{10}$  de  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-I}$ ; esta misma coincidencia se da en la interface (3 Å). La distancia Ag—S en la interface (2.5 Å) continúa, en relación a los cúmulos anteriores, siendo mayor que en los ligandos (2.4 Å), al igual que el ángulo Ag—S—C mantiene un valor entre 105 y 106 ° y la distancia S—C (C—H) su valor base.

En la Figura 4.3.5 se muestra el espectro de absorción uv-vis (simulado mediante TD-DFT) para  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-I}$ , las transiciones electrónicas que más contribuyen a sus características y los orbitales moleculares involucrados, así como el espectro experimental para  $\text{Ag}_{16}(\text{SG})_9$  descrito en la Sección 1.3.5 para su comparación. Cabe mencionar que en la referencia [45] no se indica si el nanocúmulo  $\text{Ag}_{16}(\text{SG})_9$  convive o no con otras especies, o si posee algún estado de carga particular.

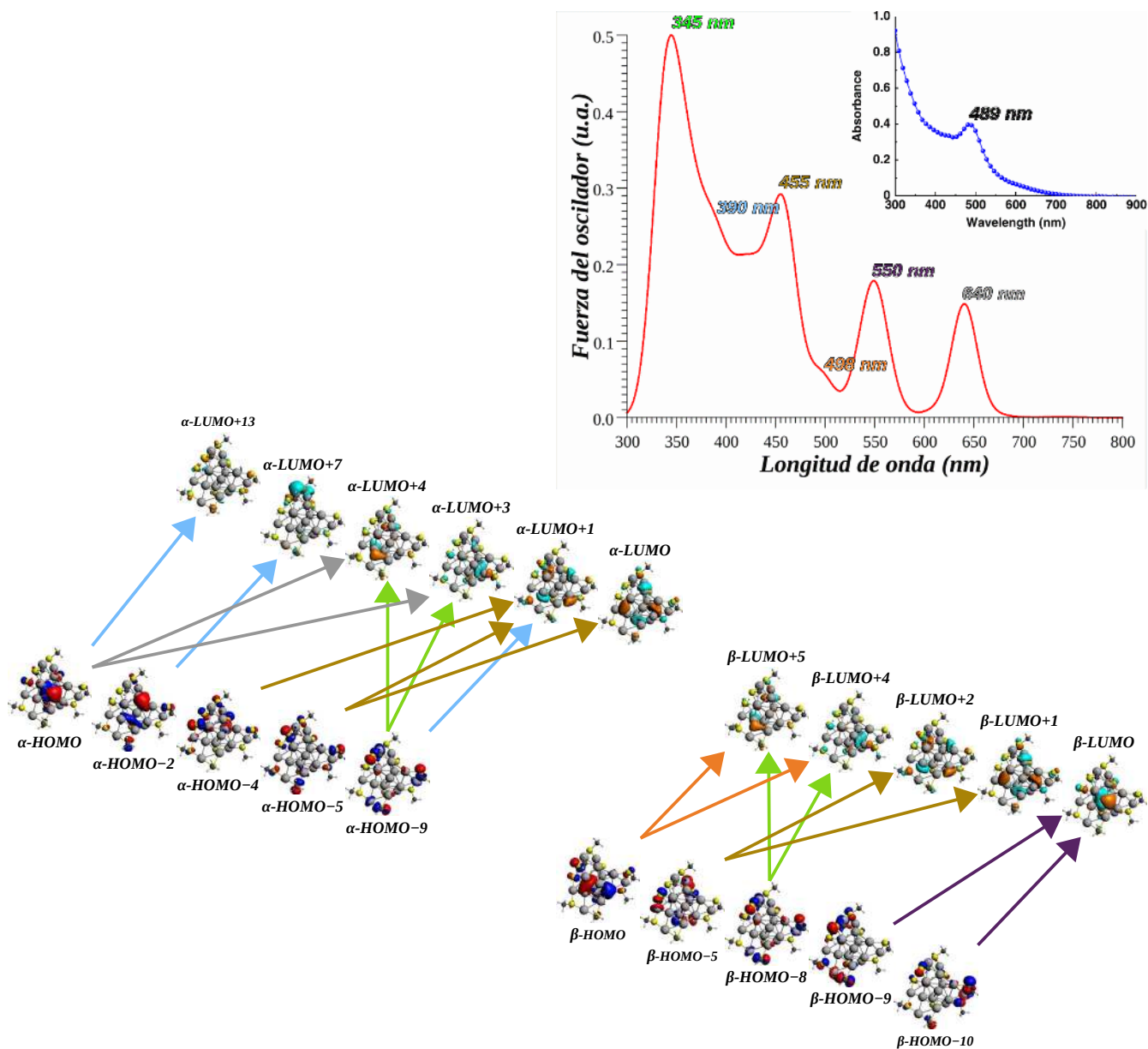


Figura 4.3.5. Espectro de absorción uv-vis (simulado mediante TD-DFT) del nanocúmulo  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-I}$ . En la esquina superior derecha se muestra el espectro experimental de  $\text{Ag}_{16}(\text{SG})_9$ . También se exhiben las transiciones electrónicas que más contribuyen a las características del espectro simulado y los orbitales moleculares involucrados. El símbolo  $\alpha$  indica espín arriba y  $\beta$  abajo. El color verde corresponde a las transiciones asociadas al pico en 345 nm, en azul al pico 390 nm, en amarillo al pico en 455 nm, en naranja al hombro en 498 nm, en morado al pico en 550 nm y en gris al pico 640 nm.

A diferencia de los anteriores cúmulos analizados, los isómeros  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9$  tienen un número impar de electrones (de ahí la división en espín  $\alpha$ , arriba, y  $\beta$ , abajo). Salta a la vista la semejanza entre nuestro espectro y el experimental, el principal foco de comparación es la región entre 350 y 550 nm, pues guarda un parecido importante con la región entre 300 y 500 nm del espectro experimental. En particular, se asocia el pico en 455 nm con el único pico experimental en 489 nm. Aunque ajusta bien, nuestro espectro posee dos características no vistas en el experimental, a saber, dos picos, uno en 550 nm y otro en 640 nm. Como antes, esta y otras diferencias se atribuyen principalmente a que se usó un ligando diferente. En resumen, nuestro espectro está en buen acuerdo con el experimental y con ello posiblemente la estructura propuesta.

En los orbitales involucrados en las transiciones electrónicas de  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-I}$  sobresale el carácter  $p$  de los átomos de azufre en los ligandos, en muy poco el carácter  $d$  de los de plata y en algunos un casi ausente carácter  $pd$  híbrido. En particular, el  $\alpha$ -HOMO-2,  $\alpha$ -HOMO y  $\beta$ -HOMO se asemejan a un orbital superatómico  $P$  sobre el core y los orbitales  $\alpha$ -LUMO,  $\alpha$ -LUMO+1,  $\beta$ -LUMO,  $\beta$ -LUMO+1 y  $\beta$ -LUMO+2 a un orbital superatómico  $D$  igualmente localizado sobre el core.

En la Tabla 4.3.3 se muestra la energía, participación y la fuerza del oscilador de cada transición electrónica en el espectro uv-vis del nanocúmulo  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-I}$  representada en la Figura 4.3.5, se agrupan según la característica del espectro a la que contribuyen.

Tabla 4.3.3. Energía, fuerza del oscilador,  $f$ , y participación de las transiciones electrónicas que más contribuyen al espectro de absorción uv-vis del nanocúmulo  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-I}$ , según la característica a la que contribuyen. Se usa la notación  $P(x)$  (letra H para hombros) para etiquetar al pico con longitud de onda  $x$ . El símbolo  $\alpha$  indica espín arriba y  $\beta$  abajo.

Característica	Energía (nm)	Energía (eV)	$f$ (u.a.)	Transición electrónica	Participación (%)
P(345 nm)	339.971	3.647	0.033	$\alpha$ -HOMO-9 $\Rightarrow$ $\alpha$ -LUMO+3	41.3
	339.934	3.647	0.031	$\alpha$ -HOMO-9 $\Rightarrow$ $\alpha$ -LUMO+4	41.5
	339.302	3.654	0.051	$\beta$ -HOMO-8 $\Rightarrow$ $\beta$ -LUMO+4	28.5
	339.274	3.654	0.052	$\beta$ -HOMO-8 $\Rightarrow$ $\beta$ -LUMO+5	28.2
	333.650	3.716	0.052	$\beta$ -HOMO-8 $\Rightarrow$ $\beta$ -LUMO+4	47.8
	333.623	3.716	0.052	$\beta$ -HOMO-8 $\Rightarrow$ $\beta$ -LUMO+5	48.0
H(390 nm)	417.006	2.973	0.032	$\alpha$ -HOMO-2 $\Rightarrow$ $\alpha$ -LUMO+7	18.2
	416.964	2.974	0.035	$\alpha$ -HOMO-9 $\Rightarrow$ $\alpha$ -LUMO+1	16.4
	388.057	3.195	0.078	$\alpha$ -HOMO $\Rightarrow$ $\alpha$ -LUMO+13	23.4
P(455 nm)	460.856	2.690	0.060	$\alpha$ -HOMO-4 $\Rightarrow$ $\alpha$ -LUMO+1	13.8
	456.664	2.715	0.092	$\alpha$ -HOMO-5 $\Rightarrow$ $\alpha$ -LUMO	24.7
	456.563	2.716	0.091	$\alpha$ -HOMO-5 $\Rightarrow$ $\alpha$ -LUMO+1	24.7
	440.394	2.815	0.036	$\beta$ -HOMO-5 $\Rightarrow$ $\beta$ -LUMO+1	37.1
	440.285	2.816	0.035	$\beta$ -HOMO-5 $\Rightarrow$ $\beta$ -LUMO+2	37.0
H(498 nm)	497.429	2.493	0.024	$\beta$ -HOMO $\Rightarrow$ $\beta$ -LUMO+4	11.2
	497.389	2.493	0.024	$\beta$ -HOMO $\Rightarrow$ $\beta$ -LUMO+5	11.1
P(550 nm)	552.416	2.244	0.054	$\beta$ -HOMO-9 $\Rightarrow$ $\beta$ -LUMO	29.8
	552.367	2.245	0.054	$\beta$ -HOMO-10 $\Rightarrow$ $\beta$ -LUMO	29.8
	546.354	2.269	0.033	$\beta$ -HOMO-10 $\Rightarrow$ $\beta$ -LUMO	57.9
	546.306	2.270	0.033	$\beta$ -HOMO-9 $\Rightarrow$ $\beta$ -LUMO	57.5
P(640 nm)	640.117	1.937	0.069	$\alpha$ -HOMO $\Rightarrow$ $\alpha$ -LUMO+3	9.8
	640.016	1.937	0.069	$\alpha$ -HOMO $\Rightarrow$ $\alpha$ -LUMO+4	9.9

En las transiciones mostradas en la tabla 4.3.3 gran parte de los orbitales de partida se ubican en los ligandos, mientras que en su mayoría los de destino se ubican en el core. En consecuencia, los picos en 345 y 455 nm tienen su origen en transiciones electrónicas de los ligandos al core (transiciones ligando-metal), mientras que el hombro localizado en 390 nm corresponde principalmente a transiciones metal-ligando. En cambio, el pico en 550 nm se asocia a transiciones ligando-ligando y el ubicado en 600 nm a transiciones metal-metal (tal como el hombro en 498 nm).

En la Figura 4.3.6 se muestra el espectro de absorción uv-vis (simulado mediante TD-DFT) para  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-II}$ , las transiciones electrónicas que más contribuyen a sus características y los orbitales moleculares involucrados, así como el espectro experimental descrito en la Sección 1.3.5.

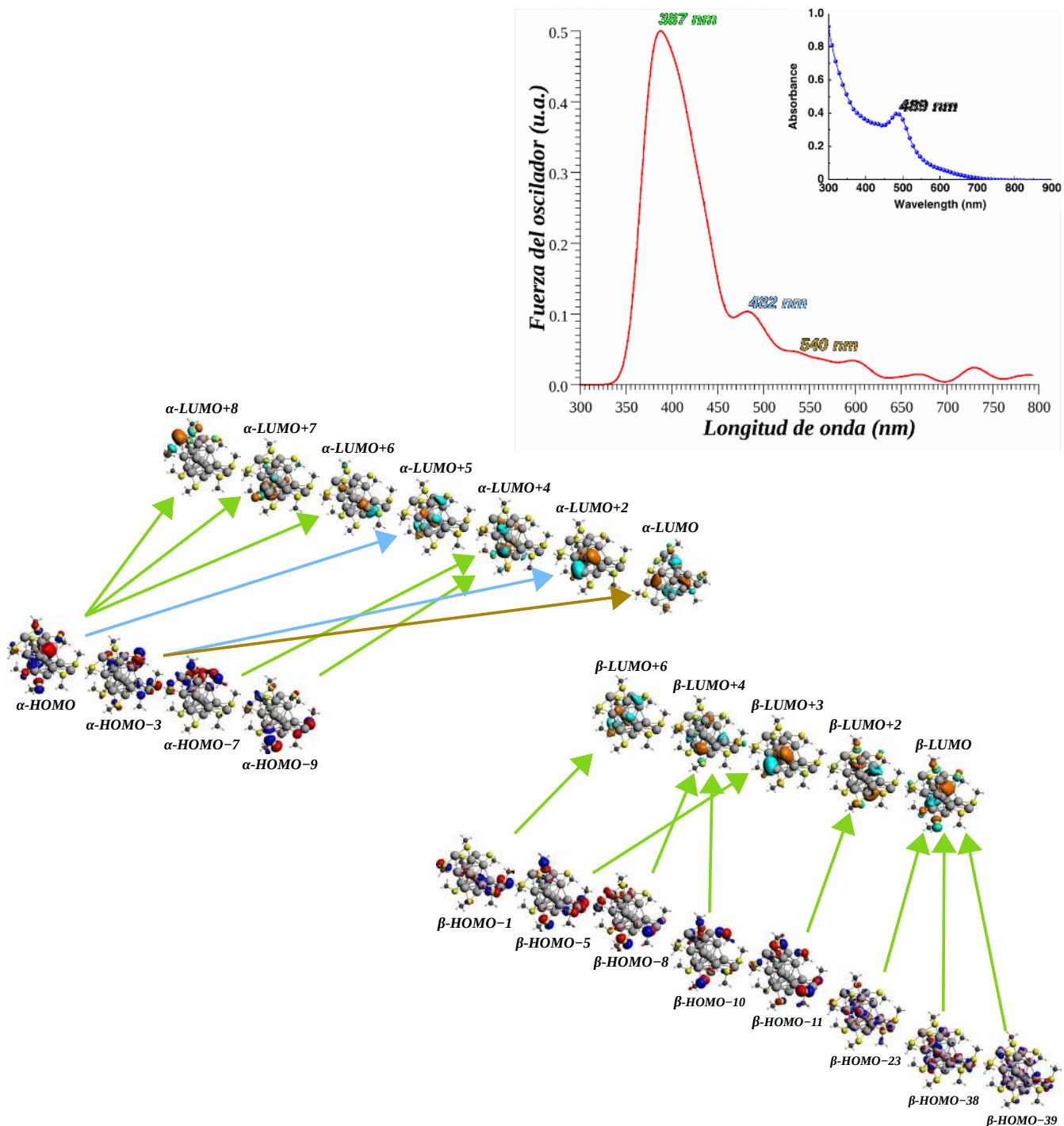


Figura 4.3.6. Espectro de absorción uv-vis (simulado mediante TD-DFT) para el nanocúmulo  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-II}$ . En la esquina superior derecha se muestra el espectro experimental para el nanocúmulo  $\text{Ag}_{16}(\text{SG})_9$ . También se exhiben las transiciones electrónicas que más contribuyen a los picos del espectro simulado y los orbitales moleculares involucrados. El símbolo  $\alpha$  indica espín arriba y  $\beta$  abajo. En color verde corresponde a las transiciones asociadas al pico en  $387 \text{ nm}$ , en azul el pico en  $482 \text{ nm}$  y en amarillo el pico en  $540 \text{ nm}$ .

La semejanza entre nuestro espectro y el experimental no es tan evidente como con el espectro de  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-I}$ , la inclinación entre 300 y 500  $\text{nm}$  contrasta inmediatamente de un espectro a otro. No obstante, la posición del pico en 482  $\text{nm}$  concuerda muy bien con la del único pico experimental en 489  $\text{nm}$ , además de que presenta un mejor decaimiento en la ventana de 500 a 700  $\text{nm}$ , en comparación con el espectro de  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-I}$ . A pesar de esta excelente coincidencia, la estructura del cúmulo  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-I}$  está energéticamente más favorecida. El espectro de  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-II}$  y el de  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-I}$  indican que es muy probable que el core del nanocúmulo  $\text{Ag}_{16}(\text{SG})_9$  se derive del icosaedro puesto que están en relativamente buen acuerdo con el experimental.

En los primeros orbitales de energía inferior al  $\alpha\text{-HOMO}$  ( $\beta\text{-HOMO}$ ) sobresale el carácter  $p$  de los átomos de azufre en los ligandos, un casi nulo carácter  $d$  de los de plata del core y en algunos casos se distingue un carácter  $pd$  híbrido. En los orbitales más profundos ( $\beta\text{-HOMO}-23, -38, -39$ ), por el contrario, el carácter  $d$  es dominante. Solo el  $\alpha\text{-HOMO}$  ( $\beta\text{-HOMO}$ ) se asemeja a un orbital superatómico  $P$ . En cuanto al  $\alpha\text{-LUMO}$  ( $\beta\text{-LUMO}$ ) y algunos orbitales superiores, sobresale el carácter  $d$  de los átomos de plata del core e incluso un carácter superatómico  $D$ , evidencia de que el sistema es prácticamente superatómico.

En la Tabla 4.3.4 se muestra la energía, participación y la fuerza del oscilador de cada transición electrónica en el espectro de absorción uv-vis de  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-II}$  representada en la Figura 4.3.6, se agrupan según la característica del espectro a la que contribuyen.

Tabla 4.3.4. Energía, fuerza del oscilador,  $f$ , y participación de las transiciones electrónicas que más contribuyen al espectro de absorción uv-vis del nanocúmulo  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-II}$ , según la característica del espectro a la que contribuyen. Se usa la notación  $P(x)$  para etiquetar al pico con longitud de onda  $x$ . El símbolo  $\alpha$  indica espín arriba y  $\beta$  abajo.

Característica	Energía (nm)	Energía (eV)	$f$	Transición electrónica	Participación (%)
P(387 nm)	440.207	2.817	0.029	$\alpha\text{-HOMO} \Rightarrow \alpha\text{-LUMO}+6$	14.6
	439.847	2.819	0.024	$\beta\text{-HOMO}-5 \Rightarrow \beta\text{-LUMO}+3$	13.0
	430.142	2.882	0.020	$\beta\text{-HOMO}-11 \Rightarrow \beta\text{-LUMO}+2$	15.0
	423.545	2.927	0.021	$\alpha\text{-HOMO} \Rightarrow \alpha\text{-LUMO}+7$	37.3
	416.040	2.980	0.026	$\beta\text{-HOMO}-23 \Rightarrow \beta\text{-LUMO}$	31.4
	403.634	3.072	0.024	$\alpha\text{-HOMO} \Rightarrow \alpha\text{-LUMO}+8$	25.6
	402.285	3.082	0.020	$\alpha\text{-HOMO} \Rightarrow \alpha\text{-LUMO}+8$	46.0
	389.336	3.185	0.023	$\beta\text{-HOMO}-1 \Rightarrow \beta\text{-LUMO}+6$	9.2
	381.537	3.250	0.021	$\alpha\text{-HOMO}-7 \Rightarrow \alpha\text{-LUMO}+4$	14.9
	378.890	3.272	0.025	$\beta\text{-HOMO}-38 \Rightarrow \beta\text{-LUMO}$	49.5
	378.393	3.277	0.036	$\beta\text{-HOMO}-39 \Rightarrow \beta\text{-LUMO}$	16.2
	373.818	3.317	0.023	$\beta\text{-HOMO}-10 \Rightarrow \beta\text{-LUMO}+4$	18.3
	372.672	3.327	0.031	$\beta\text{-HOMO}-8 \Rightarrow \beta\text{-LUMO}+4$	21.1
371.288	3.339	0.023	$\alpha\text{-HOMO}-9 \Rightarrow \alpha\text{-LUMO}+4$	23.0	
P(482 nm)	489.476	2.533	0.014	$\alpha\text{-HOMO} \Rightarrow \alpha\text{-LUMO}+5$	21.4
	486.136	2.550	0.012	$\alpha\text{-HOMO}-3 \Rightarrow \alpha\text{-LUMO}+2$	17.0
P(540 nm)	535.685	2.315	0.026	$\alpha\text{-HOMO}-3 \Rightarrow \alpha\text{-LUMO}$	27.6

El orbital de partida más frecuente es el  $\alpha\text{-HOMO}$  localizado en el core y la interface. El orbital más común de destino es el  $\beta\text{-LUMO}$  localizado en el core; de echo, la mayoría de los orbitales desocupados se ubican en el core. Por tanto los picos en 387 y 482  $\text{nm}$  tienen fuertes contribuciones de transiciones tipo metal-metal, mientras que el pico en 540  $\text{nm}$  tiene su origen principalmente en una sola transición de tipo ligando-metal.



La Figura 4.3.7 muestra la carga que asigna el análisis poblacional de Bader a cada átomo del nanocúmulo  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-I}$ .

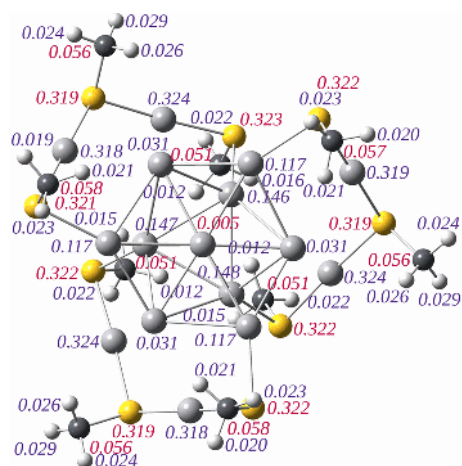


Figura 4.3.7. Carga que asigna el análisis poblacional de Bader a cada átomo del nanocúmulo  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-I}$ . En gris claro átomos de plata, en amarillo de azufre, en gris oscuro de carbono y en blanco de hidrógeno. El color rojo indica que el átomo tiene carga negativa y el azul positiva.

El análisis asigna carga positiva a los átomos del core y solo asigna carga negativa al átomo central ( $0.005 e$ ), pero despreciable en comparación con la carga total del core. También asigna una carga negativa, de casi  $0.3 e$ , a cada ligando  $\text{SCH}_3(\text{AgCH}_3\text{S})_2$ , que está en acuerdo con la carga que asignó este análisis a los ligandos del cúmulo  $\text{Ag}_{15}(\text{SCH}_3)_9$  (Sección 4.2), que también son del tipo grapa. Estos resultados indican una transferencia de carga del core a los ligandos.

La Figura 4.3.8 muestra la carga que asigna el análisis poblacional de Bader a cada átomo del nanocúmulo  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-II}$ .

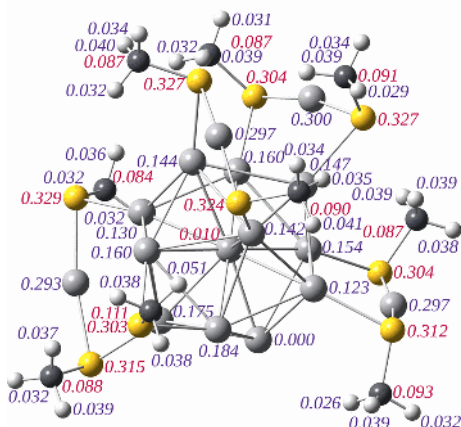


Figura 4.3.8. Carga que asigna el análisis poblacional de Bader a cada átomo del nanocúmulo  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-II}$ . En gris claro átomos de plata, en amarillo de azufre, en gris oscuro de carbono y en blanco de hidrógeno. El color rojo indica que el átomo tiene carga negativa y el azul positiva.

Como con el cúmulo  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-I}$ , el análisis asigna carga positiva a los átomos de plata del core y nuevamente solo asigna carga negativa al átomo central ( $0.010 e$ ), pero despreciable en comparación con la carga total del core. De igual manera el análisis asigna una carga negativa de casi  $0.3 e$  a cada ligando  $\text{SCH}_3(\text{AgCH}_3\text{S})_2$  y también al ligando  $\text{SCH}_3$ . En conjunto, estos resultados indican una transferencia de carga del core a los ligandos.

#### 4.4. $[\text{Ag}_{17}(\text{SCH}_3)_{12}]^{3-}$

La estructura del nanocúmulo  $[\text{Ag}_{17}(\text{TBBT})_{12}]^{3-}$  descrito en la Sección 1.3.6 se reprodujo con la fórmula molecular  $[\text{Ag}_{17}(\text{SCH}_3)_{12}]^{3-}$ . El nanocúmulo  $[\text{Ag}_{17}(\text{SCH}_3)_{12}]^{3-}$  obtenido no presenta simetría (es quirral) y se compone por un core  $\text{Ag}_{13}$  icosaedro y cuatro ligandos tipo montura  $\text{Ag}(\text{SCH}_3)_3$  (Figura 4.4.1). En nuestro ligando  $\text{Ag}(\text{SCH}_3)_3$  los radicales  $\text{SCH}_3$  se orientan en el sentido de las manecillas del reloj, pero en la referencia [46] se indica que el radical TBBT se orienta en el sentido opuesto.

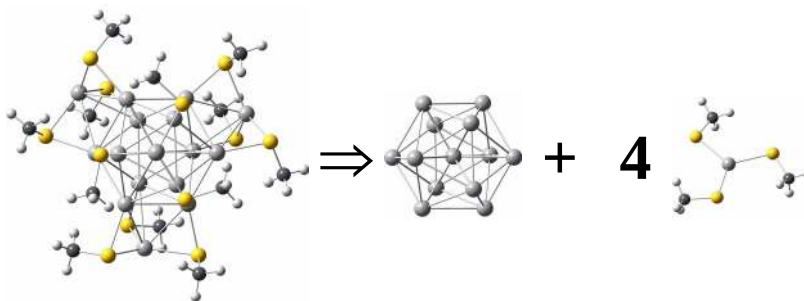


Figura 4.4.1. Nanocúmulo de fórmula molecular  $[\text{Ag}_{17}(\text{SCH}_3)_{12}]^{3-}$  que reproduce la estructura de  $[\text{Ag}_{17}(\text{TBBT})_{12}]^{3-}$ . Está compuesto por un core  $\text{Ag}_{13}$  icosaedro y cuatro ligandos tipo montura  $\text{Ag}(\text{SCH}_3)_3$ . Átomos de plata en gris claro, de azufre en amarillo, de carbono en gris oscuro y de hidrógeno en blanco.

En el contexto del superátomo complejo (Sección 1.3.1), justo como se comentó para los cúmulos  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9$ , el core  $\text{Ag}_{13}$  es compacto porque el átomo central se coordina con el resto formando un solo fragmento. Aunque se describe como un core icosaédrico su simetría en realidad es más bien cercana a la icosaédrica ( $I_h$ ). La fórmula molecular  $[\text{Ag}_{17}(\text{SCH}_3)_{12}]^{3-}$  satisface la regla del superátomo ( $n^* = 17 - 12 + 3 = 8$  es un número mágico). Por su parte, la geometría cuasi-plana de los ligandos  $\text{Ag}(\text{SCH}_3)_3$  y su ubicación sobre los sitios tetraédricos del core, ofrece una completa protección estérica al core  $\text{Ag}_{13}$ . Nuestro cúmulo  $[\text{Ag}_{17}(\text{SCH}_3)_{12}]^{3-}$  se considera un sistema superatómico (sus propiedades así lo indican), que de tener simetría ésta sería  $T$  (un subgrupo de  $I_h$ ) y no  $I_h$  porque la posición en que se encuentran los ligandos rompe con esta simetría.

En lo que respecta al gran modelo unificado (Sección 1.3.2), el core  $\text{Ag}_{13}$  de  $[\text{Ag}_{17}(\text{SCH}_3)_{12}]^{3-}$  se describe como dos bloques tetraédricos,  $\text{Ag}_4$ , y dos triangulares,  $\text{Ag}_3$ . Por su parte el radical  $\text{Ag}(\text{SCH}_3)_3$  como tal no está contemplado por el modelo, pero su estructura sugiere que se puede abordar como la interacción entre un ligando  $\text{SCH}_3(\text{AgCH}_3\text{S})$  (de tipo grapa) y un tiolato  $\text{SCH}_3$  (en configuración *atop*). Según el modelo, el core debe transferir a cada ligando  $\text{Ag}(\text{SCH}_3)_3$  una carga  $2e$  ( $1e$  a la grapa y  $1e$  al metanotiol) para separarse efectivamente de ellos. Con este fin los doce átomos de plata en la superficie del core se enlazan uno a uno con uno de los tres átomos de azufre en uno de los cuatro ligandos. Específicamente, ocho de estos doce átomos se enlazan con átomos de azufre en la parte asociada a la grapa de los ligandos  $\text{Ag}(\text{SCH}_3)_3$  y los cuatro restantes con átomos en la parte del metanotiol  $\text{SCH}_3$ , así los primeros deben transferir una carga  $0.5e$  cada uno y los segundos una de  $1e$ . Siendo coherentes con el modelo, aprovechando la simetría de los ligandos y el core, se asume que los cuatro átomos que transfieren carga  $1e$  se ubican en posiciones tetraédricas sobre el core. Tras la separación el átomo central del core mantiene su estado de valencia *bottom*, los ocho átomos de plata asociados a las grapas adquieren el estado *middle* y los cuatro restantes (asociados al ligando *atop*) el estado *top*. De ahí que se asigna el estado de valencia  $T_{10}$  a los bloques  $\text{Ag}_4$  y el estado  $\Delta_7$  a los  $\text{Ag}_3$  (Figura 4.4.2).



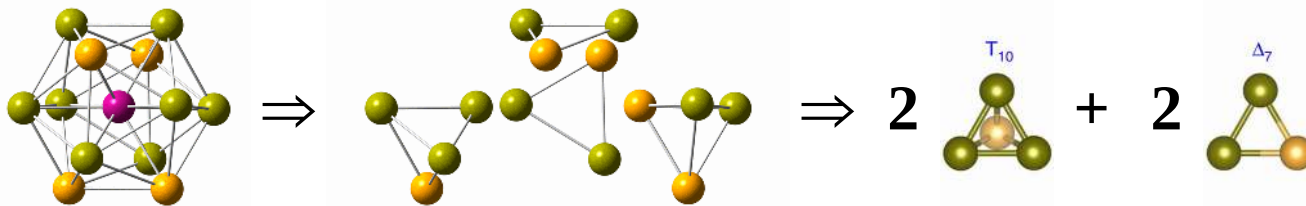


Figura 4.4.2. El core  $\text{Ag}_{13}$  de  $[\text{Ag}_{17}(\text{SCH}_3)_{12}]^{3-}$  se describe como dos bloques tetraedrales y dos triangulares. Aquí se representa a  $\text{Ag}_{13}$  después de separarlo de los ligandos. Se asigna el estado de valencia  $T_{10}$  a los bloques tetraedrales y el estado  $\Delta_7$  a los triangulares. El color amarillo indica que los átomos tienen estado de valencia *top*, el amarillo oscuro estado *middle* y el magenta estado *bottom*.

La Tabla 4.4.1 contiene distancias y ángulos de enlace promedio relevantes de  $[\text{Ag}_{17}(\text{SCH}_3)_{12}]^{3-}$ , se clasifican según si los átomos involucrados se encuentran en el core, los ligandos o la interface.

Tabla 4.4.1. Distancias y ángulos de enlace promedio relevantes del nanocúmulo  $[\text{Ag}_{17}(\text{SCH}_3)_{12}]^{3-}$  (con su respectiva desviación estándar). Se clasifican según si los átomos involucrados se encuentran en el core, los ligandos o la interface.

Clasificación	Distancia	(Å)	Ángulo	(°)
Core	Ag—Ag	$2.991 \pm 0.091$	Ag—Ag—Ag	$60.000 \pm 2.376$
	Ag—Ag	$3.135 \pm 0.002$	Ag—S—Ag	$74.687 \pm 0.039$
Interface	Ag—S	$2.570 \pm 0.001$	Ag—S—C	$101.458 \pm 0.029$
	Ag—S	$2.598 \pm 0.001$	S—Ag—S	$119.728 \pm 0.382$
Ligando	S—C	$1.852 \pm 0.001$	Ag—S—C	$103.516 \pm 0.099$
	C—H	$1.098 \pm 0.001$	S—C—H	$109.975 \pm 1.000$

En la Tabla 4.4.1 vemos que la distancia Ag—Ag entre átomos de plata en los ligandos y átomos del core (de casi 3.1 Å) es mayor que solo entre átomos del core (de casi 2.9 Å). Este resultado, en conformidad con el superátomo complejo, indica que los átomos de plata en los ligandos (ubicados en posiciones tetraédricas sobre la superficie del core) son independientes del core, en el sentido de que es incorrecto describir al cúmulo  $[\text{Ag}_{17}(\text{SCH}_3)_{12}]^{3-}$  como un core  $\text{Ag}_{17}$  tetraédrico y 12 ligandos  $\text{SCH}_3$ . Aquí se rompe una tendencia de los anteriores cúmulos, la distancia Ag—S en la interface es menor (2.57 Å) que en los ligandos (2.6 Å), indicando una fuerte interacción entre el átomo de plata central y los de azufre en cada ligando. La distancia S—C (C—H) conserva su valor base (Sección 3.6.2).

Como se recordará, los autores de la referencia [46] confirmaron el estado de carga  $3^-$  del cúmulo  $\text{Ag}_{17}(\text{SCH}_3)_{12}]^{3-}$  mediante espectrometría de masas. En este punto cabe señalar que en general TD-DFT tiene problemas para simular el espectro uv-vis (hasta donde sabemos) de cúmulos con un estado de carga mayor o igual a  $1^-$ . Siendo específicos, se debe a que durante la optimización geométrica de nuestro prototipo  $[\text{Ag}_{17}(\text{SCH}_3)_{12}]^{3-}$  DFT predice energía positiva para el HOMO y algunos orbitales inferiores debido a que la carga relativamente grande del cúmulo aumenta la repulsión electrónica. Es muy posible que los autores añadieran tres contra-cationes de sodio ( $\text{Na}^+$ ) a su prototipo teórico para obtener energías negativas, tal como hicimos nosotros a una distancia de 3 Å del core con buenos resultados (la simulación del espectro con carga cero mediante TD-DFT fue exitosa).

En la Figura 4.4.3 se muestra nuestro espectro de absorción uv-vis (simulado mediante TD-DFT) para el nanocúmulo  $\text{Na}_3\text{Ag}_{17}(\text{SCH}_3)_{12}$ , las transiciones electrónicas que más contribuyen a las características del espectro simulado y los orbitales moleculares involucrados. También se muestra el espectro experimental para  $[\text{Ag}_{17}(\text{TBBT})_{12}]^{3-}$  descrito en la Sección 1.3.6 (línea azul), el espectro teórico (línea punteada) y su escalamiento con corrimiento al rojo (línea roja) de la referencia [46].

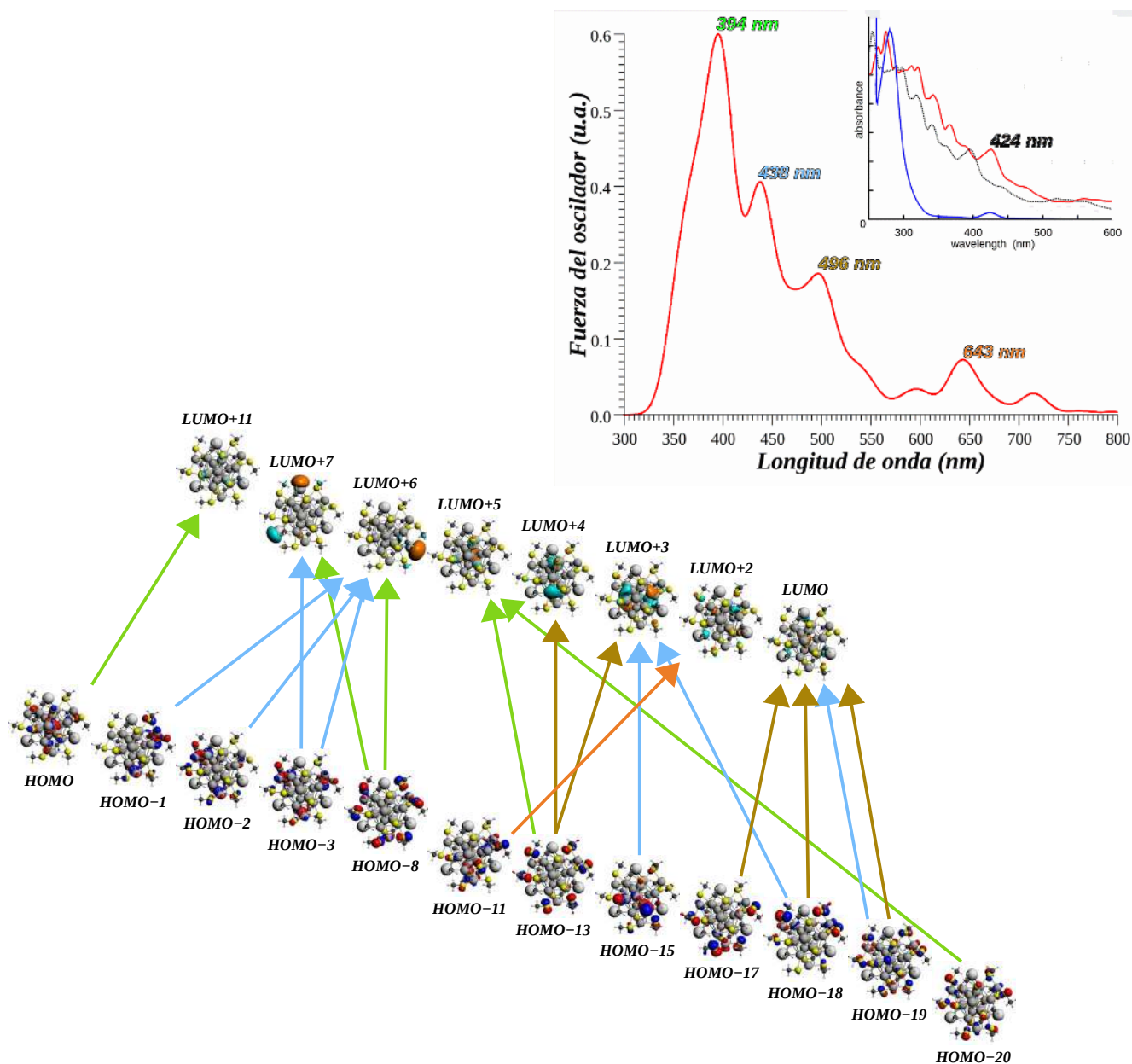


Figura 4.4.3. Espectro de absorción uv-vis (simulado mediante TD-DFT) del nanocúmulo  $\text{Na}_3\text{Ag}_{17}(\text{SCH}_3)_{12}$ . Se muestran las transiciones electrónicas que más contribuyen a las características de este espectro simulado y los orbitales moleculares involucrados. En la esquina superior derecha se muestran los espectros experimental (línea azul), teórico (línea punteada) y su escalamiento con corrimiento al rojo (línea roja) reportados en la referencia [46]. El color verde corresponde a las transiciones asociadas al pico en  $394 \text{ nm}$ , en azul al pico  $438 \text{ nm}$ , en amarillo al pico en  $496 \text{ nm}$  y en rojo al pico en  $643 \text{ nm}$ .

En nuestro espectro el pico experimental en  $424 \text{ nm}$  se desplaza casi  $219 \text{ nm}$  a la derecha (se corre hacia el rojo), pero como se ve en la Figura 4.4.3, la caída es más pronunciada/rápida en el espectro experimental en el intervalo de  $300$  a  $500 \text{ nm}$  (en comparación con el intervalo entre  $400$  y  $600 \text{ nm}$ ); sin embargo, es comparable. Esta afirmación se sostiene del hecho de que nuestro espectro es muy similar al espectro teórico de la referencia [46] que, como se mencionó, se calculó en el vacío (al igual que el nuestro) y se le aplicó un escalamiento con corrimiento al rojo para simular el efecto solvatocrómico del experimental, de modo que su principal característica de absorción (un pico en  $396 \text{ nm}$ ) coincidiera con el medido en  $424 \text{ nm}$ . El que nuestro espectro se corra al rojo con respecto al experimental (y con

ello al teórico con corrimiento al rojo) implica que probablemente las posiciones en las que colocamos los átomos de sodio no coinciden con las posiciones que usaron los autores de la referencia.

En los orbitales inferiores al HOMO, involucrados en transiciones electrónicas del nanocúmulo  $\text{Na}_3\text{Ag}_{17}(\text{SCH}_3)_{12}$  (Figura 4.4.3), sobresale el carácter *p* de los átomos de azufre en los ligandos y un casi ausente carácter *d* en algunos de ellos (no se observan hibridaciones *pd*). El HOMO se asemeja a un orbital superatómico *P* ubicado en el core. Cabe aclarar que  $\text{Na}_3\text{Ag}_{17}(\text{SCH}_3)_{12}$  no es un sistema superatómico porque su fórmula molecular incluye a los tres cationes de sodio, así los orbitales superatómicos se encuentran deformados o desplazados. Por su parte el LUMO y los otros orbitales desocupados se ubican en el core o sobre los cationes de sodio (átomos de mayor tamaño en la Figura 4.4.3). En particular, el LUMO (LUMO+3) es similar a un orbital superatómico *P* (*D*).

En la Tabla 4.4.2 se muestra la energía, fuerza del oscilador y participación de cada transición electrónica en el espectro de absorción uv-vis de  $\text{Na}_3\text{Ag}_{17}(\text{SCH}_3)_{12}$  y representadas en la Figura 4.3.5, se agrupan según la característica del espectro a la que contribuyen.

Tabla 4.4.2. Energía, fuerza del oscilador, *f*, y participación de las transiciones electrónicas que más contribuyen al espectro de absorción uv-vis del nanocúmulo  $\text{Na}_3\text{Ag}_{17}(\text{SCH}_3)_{12}$ , según la característica del espectro a que contribuyen. Se usa la notación P(*x*) para etiquetar al pico con longitud de onda *x*.

Característica	Energía (nm)	Energía (eV)	<i>f</i>	Transición electrónica	Participación (%)
P(394 nm)	413.722	2.997	0.034	HOMO-13 ⇒ LUMO+5	15.1
	397.334	3.120	0.073	HOMO-8 ⇒ LUMO+6	43.4
	397.131	3.122	0.064	HOMO-8 ⇒ LUMO+7	46.9
	369.804	3.353	0.053	HOMO ⇒ LUMO+11	28.5
	352.578	3.517	0.075	HOMO-20 ⇒ LUMO+5	59.5
P(438 nm)	463.354	2.676	0.070	HOMO-19 ⇒ LUMO	27.4
	443.609	2.795	0.038	HOMO-15 ⇒ LUMO+3	19.0
	439.582	2.821	0.038	HOMO-18 ⇒ LUMO+3	22.1
	438.773	2.826	0.040	HOMO-2 ⇒ LUMO+6	17.4
	438.649	2.827	0.037	HOMO-1 ⇒ LUMO+6	22.2
	435.766	2.845	0.038	HOMO-3 ⇒ LUMO+6	33.2
	435.537	2.847	0.033	HOMO-3 ⇒ LUMO+7	30.1
P(496 nm)	504.596	2.457	0.040	HOMO-17 ⇒ LUMO	39.9
	504.534	2.457	0.040	HOMO-18 ⇒ LUMO	39.9
	495.085	2.504	0.089	HOMO-19 ⇒ LUMO	21.8
	476.294	2.603	0.038	HOMO-13 ⇒ LUMO+3	36.5
	476.075	2.604	0.037	HOMO-13 ⇒ LUMO+4	38.3
P(643 nm)	644.878	1.923	0.015	HOMO-11 ⇒ LUMO+2	18.4
	644.543	1.924	0.024	HOMO-11 ⇒ LUMO+2	21.7

En la tabla 4.4.2 se observa que los orbitales de partida se localizan sobre los ligandos, con excepción del HOMO (que se ubica sobre el core), mientras que los orbitales de destino lo hacen sobre el core y los ligandos. Note que el LUMO+6 y LUMO+7 se localizan sobre los cationes de sodio. De este modo los cuatro picos tienen su origen en transiciones electrónicas ligando-metal, por un lado los picos en 394 y 438 nm se originan de transiciones de los ligandos al core y a los cationes de sodio y por el otro los picos en 496 y 643 nm solo de los ligandos al core. Como dato extra, en la tabla, las transiciones que parten del HOMO-8 con destino al LUMO+6 y al LUMO+7 tienen casi la misma energía (397 nm) que la principal característica del espectro teórico de la referencia [46] (que es de 396 nm) y corresponden a transiciones ligando-metal, pero su destino son los cationes y no el core de plata.

La Figura 4.4.4 muestra la carga que asigna el análisis poblacional de Bader a cada átomo del nanocúmulo  $[\text{Ag}_{17}(\text{SCH}_3)_{12}]^{3-}$ .

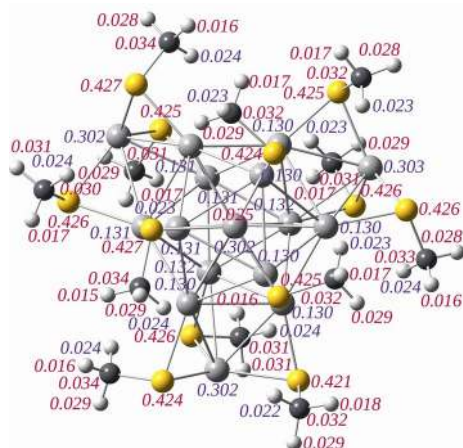


Figura 4.4.4. Carga que asigna el análisis poblacional de Bader a cada átomo del nanocúmulo  $[\text{Ag}_{17}(\text{SCH}_3)_{12}]^{3-}$ . En gris claro átomos de plata, en amarillo de azufre, en gris oscuro de carbono y en blanco de hidrógeno. El color rojo indica que el átomo tiene carga negativa y el azul positiva.

El análisis de Bader asigna carga positiva a los átomos del core y solo asigna carga negativa al átomo central, tal como en el análisis de Bader de los isómeros  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9$  (Sección 4.3). A cada ligando  $\text{Ag}(\text{SCH}_3)_3$  le asigna una carga cercana a  $1.1 e$ , un total de  $4.4 e$  por los cuatro ligandos. Realizando un procedimiento análogo al que se hizo para  $[\text{Ag}_7(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4]^{1-}$  (Sección 4.1), restamos la carga extra  $3-$  del cúmulo  $[\text{Ag}_{17}(\text{SCH}_3)_{12}]^{3-}$  a la carga total de los ligandos. El resultado ( $1.4 e$ ) indica que el core transfiere a cada ligando una carga de casi  $0.35 e$ ,  $0.05 e$  mayor que lo que este mismo método de análisis asignó a los ligandos de tipo grapa de los cúmulos  $\text{Ag}_{15}(\text{SCH}_3)_{11}$  y  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9$  (I y II).

#### 4.5. $[\text{Ag}_{18}(\text{SCH}_3)_{12}]^{2-}$

Para la fórmula molecular  $[\text{Ag}_{18}(\text{SCH}_3)_{12}]^{2-}$  se diseñó un cúmulo tratando de incorporar características de los cúmulos analizados previamente y aquellas propuestas por un lado, en el modelo del superátomo, y por el otro, en el gran modelo unificado. El nanocúmulo  $[\text{Ag}_{18}(\text{SCH}_3)_{12}]^{2-}$  estable obtenido no presenta simetría (es quiral) y se compone por un core  $\text{Ag}_{12}$  icosaedro-hueco (falta el átomo central) y seis ligandos  $\text{SCH}_3(\text{AgCH}_3\text{S})$  (Figura 4.5.1).

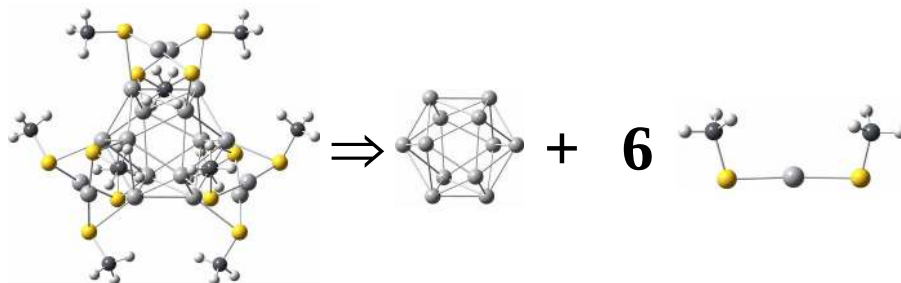


Figura 4.5.1. Nanocúmulo de fórmula molecular  $[\text{Ag}_{18}(\text{SCH}_3)_{12}]^{2-}$  diseñado tomando en cuenta características tanto de los cúmulos previamente analizados como del modelo del superátomo complejo y del gran modelo unificado. Se compone por un core  $\text{Ag}_{12}$  icosaedro-hueco (falta el átomo central) y seis ligandos  $\text{SCH}_3(\text{AgCH}_3\text{S})$ . Átomos de plata en gris claro, de azufre en amarillo, de carbono en gris oscuro y de hidrógeno en blanco.

En el contexto del superátomo complejo (Sección 1.3.1), el core  $\text{Ag}_{12}$  no es compacto porque el hueco en su centro supone una mayor separación y menor coordinación entre sus átomos. De nuevo elegimos un core icosaedro, pese a que falta el átomo central, porque el core de los nanocúmulos previamente analizados favorece dicha geometría, así como en muchos de los cúmulos analizados mediante los modelos del superátomo y gran unificado en la literatura. No obstante, tras optimización geométrica, el core  $\text{Ag}_{12}$  es quiral, pero da indicios de una simetría cercana a la icosaedro ( $I_h$ ). La fórmula molecular  $[\text{Ag}_{18}(\text{SCH}_3)_{12}]^{2-}$  se eligió porque satisface la regla del superátomo ( $n^* = 18 - 12 + 2 = 8$  es un número mágico). Dado que cada ligando  $\text{SCH}_3(\text{AgCH}_3\text{S})$  forma dos enlaces  $\text{Ag—S}$  con átomos del core (sin repetir) a través de sus átomos de azufre y puesto que se distribuyen sobre toda la superficie del core, ofrecen una completa protección estérica (ver Figura 4.5.1).

En lo que concierne al gran modelo unificado (Sección 1.3.2), el core  $\text{Ag}_{12}$  de  $[\text{Ag}_{18}(\text{SCH}_3)_{12}]^{2-}$  se describe como cuatro bloques triangulares,  $\text{Ag}_3$ . Según el modelo, este core debe transferir a cada ligando  $\text{SCH}_3(\text{AgCH}_3\text{S})$  una carga  $1 e$  ( $0.5 e$  por átomo de azufre) para separarse efectivamente de ellos, un total de  $6 e$  considerando a los seis. Como se mencionó, cada ligando  $\text{SCH}_3(\text{AgCH}_3\text{S})$  forma dos enlaces  $\text{Ag—S}$  con átomos del core (sin repetir) a través de sus átomos de azufre. Así, cada átomo del core debe transferir una carga de  $0.5 e$  a los ligandos. Tras la separación cada átomo del core adquiere el estado de valencia *middle* ( $0.5 e$ ). Por tanto se asigna el estado de valencia  $\Delta_5$  a los bloques  $\text{Ag}_3$  (Figura 4.5.2).

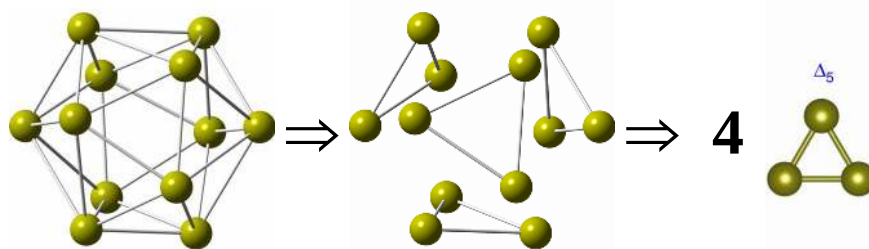


Figura 4.5.2. El core  $\text{Ag}_{12}$  del nanocúmulo  $[\text{Ag}_{18}(\text{SCH}_3)_{12}]^{2-}$  se describe como dos bloques triangulares. Se representa a  $\text{Ag}_{12}$  después de separarlo de los ligandos  $\text{SCH}_3(\text{AgCH}_3\text{S})$ . Cada bloque  $\text{Ag}_3$  adquiere el estado de valencia  $\Delta_5$ . El color amarillo oscuro indica que los átomos están en estado de valencia *middle*.

La Tabla 4.5.1 contiene distancias y ángulos de enlace promedio relevantes de  $[\text{Ag}_{18}(\text{SCH}_3)_{12}]^{2-}$ , se clasifican según si los átomos involucrados se encuentran en el core, los ligandos o la interface.

Tabla 4.5.1. Distancias y ángulos de enlace promedio relevantes del nanocúmulo $[\text{Ag}_{18}(\text{SCH}_3)_{12}]^{2-}$ (con su respectiva desviación estándar). Se clasifican según si los átomos involucrados se encuentran en el core, los ligandos o la interface.				
Clasificación	Distancia	(Å)	Ángulo	(°)
Core	Ag—Ag	$2.953 \pm 0.096$	Ag—Ag—Ag	$60.000 \pm 2.470$
Interface	Ag—Ag	$3.063 \pm 0.027$	Ag—S—Ag	$73.546 \pm 1.139$
	Ag—S	$2.668 \pm 0.018$	Ag—S—C	$101.732 \pm 1.916$
Ligando	Ag—S	$2.439 \pm 0.004$	S—Ag—S	$172.700 \pm 0.066$
	S—C	$1.852 \pm 0.001$	Ag—S—C	$103.095 \pm 1.194$
	C—H	$1.098 \pm 0.001$	S—C—H	$109.795 \pm 1.498$

Al igual que con los cúmulos previamente analizados (Secciones 4.1-4.4), la distancia  $\text{Ag—S}$  en la interface core-ligando ( $2.7 \text{ \AA}$ ) es mayor que en los ligandos ( $2.4 \text{ \AA}$ ). Asimismo, la distancia  $\text{Ag—Ag}$  en la interface ( $3 \text{ \AA}$ ) es un poco mayor que en el core ( $2.95 \text{ \AA}$ ); que como ya se mencionó, permite distinguir entre átomos del core y los que no lo son. Como también se vio, el ángulo  $\text{Ag—S—C}$  coincide en ambos, core e interface, con un valor de alrededor de  $103^\circ$ . Asimismo, las distancias  $\text{S—C}$  y  $\text{C—H}$  mantienen su valor base (Sección 3.6.2).

Como se recordará, TD-DFT tiene problemas para simular el espectro de absorción uv-vis de cúmulos con estado de carga mayor o igual a 1-. Según lo previsto, para obtener energías negativas se añadieron dos contracaciones de sodio ( $\text{Na}^+$ ) a una distancia de 3 Å del core de  $[\text{Ag}_{18}(\text{SCH}_3)_{12}]^{2-}$  y se simuló su espectro de absorción uv-vis con carga cero mediante TD-DFT. Estos contracaciones se ubicaron, en posiciones opuestas, buscando su interacción con el HOMO de  $[\text{Ag}_{18}(\text{SCH}_3)_{12}]^{2-}$ , aunque su distancia al core es más bien estimada. Cabe aclarar que la fórmula molecular  $\text{Na}_2\text{Ag}_{18}(\text{SCH}_3)_{12}$  ya no satisface la regla del superátomo porque incluye a los dos cationes de sodio.

En la Figura 4.5.3 se muestra el espectro de absorción uv-vis (simulado mediante TD-DFT) para  $\text{Na}_3\text{Ag}_{18}(\text{SCH}_3)_{12}$ , las transiciones electrónicas que más contribuyen a sus características y los orbitales moleculares involucrados.

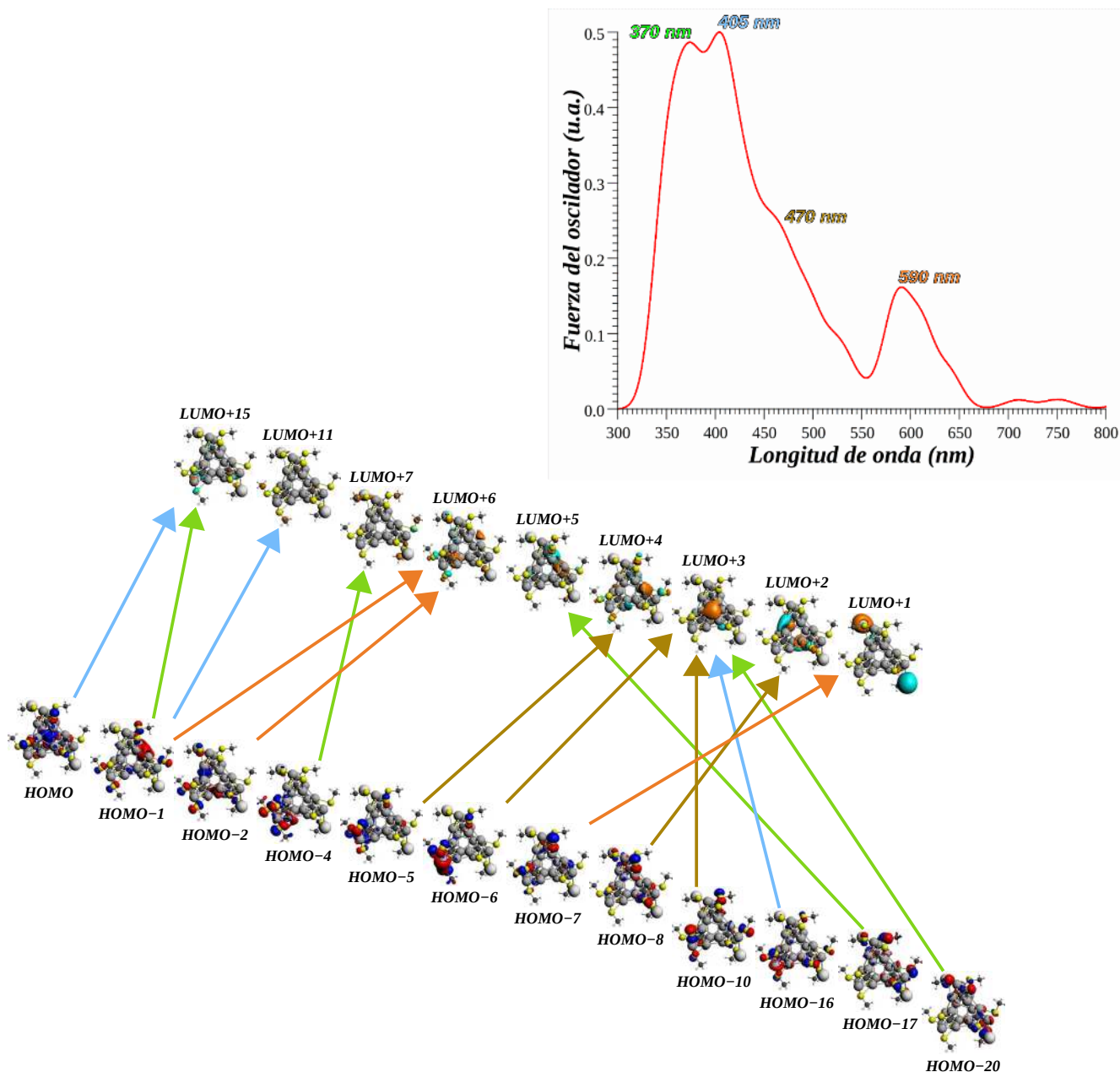


Figura 4.5.3. Espectro de absorción uv-vis (simulado mediante TD-DFT) del nanocúmulo  $\text{Na}_2\text{Ag}_{18}(\text{SCH}_3)_{12}$ . Se muestran las transiciones electrónicas que más contribuyen a sus características y los orbitales moleculares involucrados. En verde las transiciones asociadas al pico en 370 nm, en azul al pico 405 nm, en amarillo al pico en 470 nm y en rojo al pico en 590 nm.



Hacemos hincapié en que (hasta donde sabemos) para el espectro de este nanocúmulo no hay un antecedente experimental en la literatura, pero nuestro espectro estará disponible para comparación en el momento que se sintetice. La característica más notable es un pico intenso en 590 nm. Otras características a resaltar son los picos en 370 y 405 nm y un hombro en 470 nm.

En cuanto a los orbitales de la Figura 4.5.3, HOMO, HOMO-1 y HOMO-2 se localizan principalmente sobre el core y parte en los ligandos, mostrando el carácter *p* de sus átomos de azufre. En particular, el HOMO es semejante a un orbital superatómico *P*. En cambio, los orbitales inferiores se localizan prácticamente sobre los ligandos, sobresaliendo el carácter *p* de los átomos de azufre y en menor grado un carácter *pd* híbrido, que involucra a los átomos de plata en los ligandos. Hay que notar que el LUMO se localiza sobre los cationes de sodio, mientras que los orbitales del LUMO+2 al LUMO+6 se localizan sobre el core mostrando el carácter *s* de los átomos de plata. Los otros orbitales de mayor energía se localizan sobre el core y los ligandos. No se observan orbitales superatómicos debido a que los cationes de sodio interactúan con el cúmulo deformándolos. Dado lo anterior, es claro que se requiere un escaneo más amplio de las posibles posiciones que podrían ocupar los contraiones para determinar la forma en que modifican las propiedades del cúmulo.

En la Tabla 4.5.2 se muestra la energía, fuerza del oscilador y participación de cada transición electrónica en el espectro de absorción uv-vis de  $\text{Na}_2\text{Ag}_{18}(\text{SCH}_3)_{12}$  y representadas en la Figura 4.5.3, se agrupan según la característica del espectro a la que contribuyen.

Tabla 4.5.2. Energía, fuerza del oscilador, *f*, y participación de las transiciones electrónicas que más contribuyen al espectro de absorción uv-vis del cúmulo  $\text{Na}_2\text{Ag}_{18}(\text{SCH}_3)_{12}$  según la característica del espectro a la que contribuyen. Se usa la notación P(x) (letra H para el hombro) para etiquetar al pico con longitud de onda *x*.

Característica	Energía (nm)	Energía (eV)	<i>f</i>	Transición electrónica	Participación (%)
P(370 nm)	378.162	3.279	0.068	HOMO-4 $\Rightarrow$ LUMO+7	58.7
	374.994	3.306	0.078	HOMO-1 $\Rightarrow$ LUMO+15	25.1
	372.314	3.330	0.045	HOMO-20 $\Rightarrow$ LUMO+3	24.6
	364.263	3.404	0.048	HOMO-17 $\Rightarrow$ LUMO+5	45.2
P(405 nm)	410.884	3.018	0.021	HOMO-1 $\Rightarrow$ LUMO+11	27.7
	407.240	3.045	0.080	HOMO $\Rightarrow$ LUMO+15	22.0
	404.081	3.068	0.082	HOMO-16 $\Rightarrow$ LUMO+3	28.2
	401.868	3.085	0.031	HOMO-16 $\Rightarrow$ LUMO+3	30.9
H(470 nm)	486.461	2.549	0.029	HOMO-6 $\Rightarrow$ LUMO+3	40.3
	475.144	2.609	0.047	HOMO-8 $\Rightarrow$ LUMO+2	42.4
	465.266	2.665	0.021	HOMO-5 $\Rightarrow$ LUMO+4	54.5
	458.233	2.706	0.034	HOMO-10 $\Rightarrow$ LUMO+3	34.9
P(590 nm)	610.279	2.032	0.069	HOMO-7 $\Rightarrow$ LUMO+1	36.8
	590.936	2.098	0.072	HOMO-2 $\Rightarrow$ LUMO+6	57.6
	582.906	2.127	0.067	HOMO-1 $\Rightarrow$ LUMO+6	31.9

El análisis de la Figura 4.5.3 indica que, a excepción del HOMO, la mayoría de los orbitales de partida se localizan principalmente en los ligandos, mientras que la mayoría de los orbitales de destino se localizan en el core. Es así que los tres picos y el hombro tienen su origen en transiciones ligando-metal, de manera particular el pico en 590 nm se origina de una transición de los ligandos a los cationes de sodio (el LUMO+1 se localiza sobre los cationes de sodio).

La Figura 4.5.4 muestra la carga que asigna el análisis poblacional de Bader a cada átomo del nanocúmulo  $[\text{Ag}_{18}(\text{SCH}_3)_{12}]^{2-}$ .

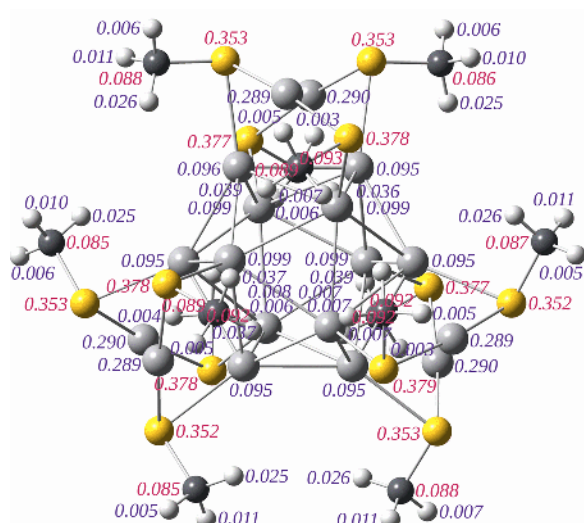


Figura 4.5.4. Carga que asigna el análisis poblacional de Bader a cada átomo del nanocúmulo  $[\text{Ag}_{18}(\text{SCH}_3)_{12}]^{2-}$ . En gris claro átomos de plata, en amarillo de azufre, en gris oscuro de carbono y en blanco de hidrógeno. El color rojo indica que el átomo tiene carga negativa y el azul positiva.

El análisis de Bader asigna carga positiva a los átomos del core y a cada ligando  $\text{SCH}_3(\text{AgCH}_3\text{S})$  una carga de casi  $0.8 e$ , un total de  $4.8 e$  por los seis ligandos. Realizando un procedimiento análogo al que se hizo para  $[\text{Ag}_7(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4]^{1-}$  (Sección 4.1), restamos la carga extra  $2-$  del cúmulo  $[\text{Ag}_{18}(\text{SCH}_3)_{12}]^{2-}$  a la carga total de los ligandos. El resultado ( $2.8 e$ ) indica que el core transfiere a cada ligando una carga de casi  $0.5 e$ , alrededor de  $0.2 e$  mayor que lo que este mismo método de análisis asignó a los ligandos de tipo grapa de los cúmulo  $\text{Ag}_{15}(\text{SCH}_3)_{11}$  y de los isómeros  $\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9$ .



---

## Conclusiones

---

• El uso del ligando metanotiol, SCH<sub>3</sub>, condujo a resultados satisfactorios: obtuvimos nanocúmulos estables de fórmula molecular [Ag<sub>7</sub>(SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S)<sub>4</sub>]<sup>1-</sup>, Ag<sub>15</sub>(SCH<sub>3</sub>)<sub>11</sub> y [Ag<sub>17</sub>(SCH<sub>3</sub>)<sub>12</sub>]<sup>3-</sup> que reproducen las características estructurales de los nanocúmulos [Ag<sub>7</sub>(DMSA)<sub>4</sub>]<sup>1-</sup>, Ag<sub>15</sub>(SCH<sub>3</sub>)<sub>11</sub> y [Ag<sub>17</sub>(TBBT)<sub>12</sub>]<sup>3-</sup>, obtenidos con la metodología computacional de las referencias [36], [40] y [46]. La descripción de estos tres cúmulos en términos del gran modelo unificado fue complicada, pero finalmente se logró describir su core como una combinación de bloques tetraedrales con estado de valencia T<sub>10</sub> y bloques triangulares con estado Δ<sub>7</sub> de la siguiente manera: el core de [Ag<sub>7</sub>(SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S)<sub>4</sub>]<sup>1-</sup> como 2 T<sub>10</sub>, el de Ag<sub>15</sub>(SCH<sub>3</sub>)<sub>11</sub> como 2 T<sub>10</sub> y un Δ<sub>7</sub> y el de [Ag<sub>17</sub>(SCH<sub>3</sub>)<sub>12</sub>]<sup>3-</sup> como 2 T<sub>10</sub> y 2 Δ<sub>7</sub>.

• El tipo de ligando que se usó para [Ag<sub>7</sub>(SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S)<sub>4</sub>]<sup>1-</sup>, SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S, y el que se usó para [Ag<sub>17</sub>(SCH<sub>3</sub>)<sub>12</sub>]<sup>3-</sup>, Ag(SCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, no están contemplados por el gran modelo unificado, pero proponemos que ambos se pueden tratar como una combinación de ligandos tipo grapa y/o el ligando SCH<sub>3</sub>.

• Puesto que logramos una descripción satisfactoria de los tres cúmulos antes mencionados a partir del modelo unificado, con base en este último, para Ag<sub>16</sub>(SCH<sub>3</sub>)<sub>9</sub> se diseñó un core derivado del icosaedro Ag<sub>13</sub> (muy común en nanocúmulos de gran estabilidad), que condujo no solo a uno, sino a dos isómeros estables. A este resultado se suma que el espectro de absorción uv-vis de nuestros cúmulos está en buen acuerdo con el experimental, por lo que es muy probable que el cúmulo real posea un core de tipo icosaedro y ligandos de tipo grapa SCH<sub>3</sub>(AgCH<sub>3</sub>S).

• La geometría icosaedro del core dio buenos resultados en los cúmulos Ag<sub>16</sub>(SCH<sub>3</sub>)<sub>9</sub> propuestos, razón por la cual la usamos para diseñar el core de nuestro cúmulo [Ag<sub>18</sub>(SCH<sub>3</sub>)<sub>12</sub>]<sup>2-</sup>, obteniendo un cúmulo estable. Si bien dicho core posee un hueco en su centro aún fue posible describirlo en términos del gran modelo unificado como cuatro bloques triangulares con estado de valencia Δ<sub>5</sub>.

• Haciendo un seguimiento de las propiedades estructurales de cada uno de los cúmulos calculados, concluimos que, en general, la distancia Ag—S en la interface es mayor que en los ligandos. A su vez, el ángulo Ag—S—Ag en la interface es menor que en los ligandos, debido a que los átomos de plata en los ligandos tienden a formar una estructura compacta con los átomos del core. Por otra parte, el ángulo Ag—S—C se mantiene constante en todos los casos.

• Dada la semejanza entre nuestros espectros de absorción uv-vis simulados y los experimentales, confirmamos que el espectro de absorción experimental, en conjunto con cálculos DFT y TD-DFT, es una técnica útil para determinar la estructura de nanocúmulos de plata funcionalizados.

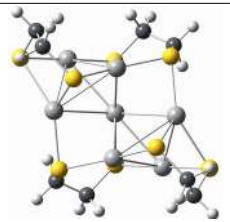
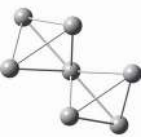

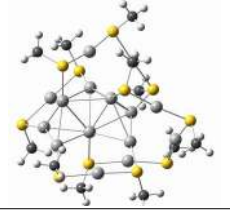

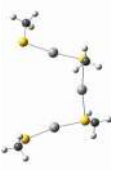
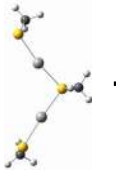

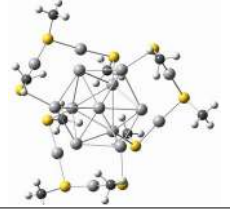


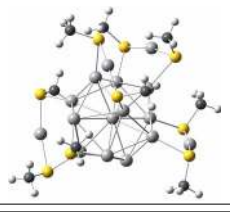

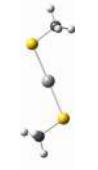

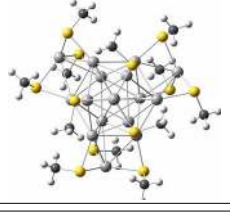


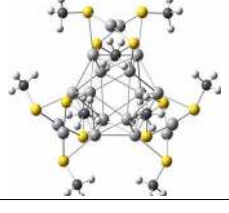


• Los resultados del análisis de Bader muestran que en cada cúmulo la transferencia de carga se lleva a cabo del core a los ligandos. Al respecto, se obtuvo que la carga transferida por cada ligando se encuentra entre 0.3 y 0.5 *e*, pero su valor depende del número de átomos de azufre y de plata en el ligando. Al mismo tiempo, las gráficas moleculares obtenidas a partir del análisis de Bader confirmaron los enlaces entre los átomos de azufre en los ligandos y los átomos de plata en el core tal como se representaron, así como que los átomos de plata en los ligandos no interactúan directamente con los átomos de plata en el core. No obstante, algunas de las gráficas exhiben que los enlaces que se observan a partir de representaciones geométricas, no siempre ocurren, por lo que concluimos que el análisis de Bader puede ser una herramienta útil en la descripción de una muestra más amplia de cúmulos de plata tiolados dentro del marco del gran modelo unificado.

• Las transiciones electrónicas que más contribuyen al espectro de nuestros cúmulos tienen lugar en su mayoría de los ligandos al core (transiciones ligando-metal). En cada cúmulo, los orbitales más próximos al HOMO y al LUMO (incluidos) tienden a parecerse a los orbitales superatómicos *S*, *P* y *D*.

• Finalmente, los resultados obtenidos indican que los modelos del superátomo complejo y el gran modelo unificado son herramientas útiles cuando se trata de proponer una estructura para la fórmula molecular

de nanocúmulos de plata tiolados cuya estructura no ha sido identificada, y en particular cuando se conoce su espectro de absorción uv-vis. Asimismo han demostrado ser apropiados cuando se usan para describir la estructura conocida de algunos nanocúmulos de este tipo. A pesar de esto, el que se hayan observado ligandos de tipo montura exclusivos de la plata, y debido a la menor estabilidad observada para los nanocúmulos de plata frente a los de oro, se requieren correcciones a estos modelos para integrar y/o corregir tales diferencias para su uso a futuro. En lo sucesivo, se debe analizar una población mayor de cúmulos de plata tiolados más diverso y con ligandos más complejos y variados que permitan resolver preguntas como: ¿qué relación existe entre estos modelos y la carga asignada a cada átomo de nuestros cúmulos?

A manera de resumen se muestran los seis nanocúmulos aquí simulados, ordenados por tamaño, así como su core y tipo de ligando que los recubre.

Nanocúmulo	Estructura	Core	Ligandos
$[\text{Ag}_7(\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})_4]^{1-}$			<b>4</b> 
$\text{Ag}_{15}(\text{SCH}_3)_{11}$			 +  + <b>2</b> 
$\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-I}$			<b>3</b> 
$\text{Ag}_{16}(\text{SCH}_3)_9\text{-II}$			<b>4</b>  + 
$[\text{Ag}_{17}(\text{SCH}_3)_{12}]^{3-}$			<b>4</b> 
$[\text{Ag}_{18}(\text{SCH}_3)_{12}]^{2-}$			<b>6</b> 

---

## Anexo A. Principio de mínima energía

---

Sean  $\Psi_{n=0, 1, 2, \dots, N-1}$  los  $N$  estados propios de menor energía de la ecuación de Schrödinger de un sistema molecular de  $N$  electrones y sea  $E[\Psi_n]$  el funcional de la energía asociado a cada uno de ellos. En particular, el estado base  $\Psi_0$  es el de menor energía ( $E[\Psi_n] \geq E[\Psi_0]$ ). Con esto en mente, el principio de mínima energía (“cualquier estado tiene una energía mayor o igual que el estado base”) surge tras evaluar el funcional de la energía de un estado arbitrario  $\Psi$  expresado como una combinación lineal normalizada de estos estados propios (Ecuación A.1).<sup>[61]</sup>

$$\Psi = \sum_{n=0}^{N-1} c_n \Psi_n \Rightarrow E[\Psi] = \int \Psi^* \mathbf{H} \Psi d\mathbf{x}^N = \int \left( \sum_{n=0}^{N-1} \Psi_n^* c_n^* \right) \mathbf{H} \left( \sum_{n=0}^{N-1} c_n \Psi_n \right) d\mathbf{x}^N$$

Usando la condición de ortonormalidad  $\int \Psi_i^* \Psi_j d\mathbf{x} = \delta_{ij}$ , con  $\delta_{ij} = 0$  si  $i \neq j$  y  $\delta_{ij} = 1$  si  $i = j$ ,

$$E[\Psi] = \sum_{n=0}^{N-1} |c_n|^2 E[\Psi_n] \text{ con coeficientes complejos } c_n.$$

$$\text{luego } E[\Psi] = \sum_{n=0}^{N-1} |c_n|^2 E[\Psi_n] \geq \sum_{n=0}^{N-1} |c_n|^2 E[\Psi_0] = E[\Psi_0] \sum_{n=0}^{N-1} |c_n|^2 \text{ siendo } \sum_{n=0}^{N-1} |c_n|^2 = 1$$

$$\text{Por lo tanto } E[\Psi] \geq E[\Psi_0] \tag{A.1}$$

---

## Anexo B. $V_{en}$ como un funcional de la densidad electrónica

---

El operador de la interacción entre electrones y núcleos,  $V_{en}$ , es la suma de  $N$  operadores mono-electrónicos  $\mathbf{v}(\mathbf{r}_i, t)$ , uno por cada electrón del sistema (Ecuación B.1), que tratan la interacción entre los  $S$  núcleos del sistema y el electrón de posición  $\mathbf{r}_i$ .<sup>[61]</sup>

$$\mathbf{V}_{en} = \sum_{i=1}^N \mathbf{v}(\mathbf{r}_i, t) \tag{B.1}$$

$$\Rightarrow V_{ne}[\Psi] = \int \Psi^* \left( \sum_{i=1}^N \mathbf{v}(\mathbf{r}_i, t) \right) \Psi d\mathbf{x}^N = \sum_{i=1}^N \int \mathbf{v}(\mathbf{r}_i, t) \Psi^* \Psi d\mathbf{x}^N$$

siendo  $\mathbf{v}(\mathbf{r}_i, t)$  el valor propio del operador  $\mathbf{v}(\mathbf{r}_i, t)$ .

$$\Rightarrow V_{ne}[\Psi] = \sum_{i=1}^N \int \mathbf{v}(\mathbf{r}_i, t) \left( \int \Psi^* \Psi d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_i \dots d\mathbf{x}_N \right) d\mathbf{r}_i \text{ con } d\mathbf{x} = d\mathbf{r} d\mathbf{s}$$

$\Rightarrow V_{ne}[\Psi] = N \int v(\mathbf{r}_1, t) \left( \int \dots \int \Psi^* \Psi ds_1 dx_2 \dots dx_N \right) d\mathbf{r}_1$  ya que los electrones son indistinguibles. Se sabe que  $\rho(\mathbf{r}, t) = N \int \dots \int \Psi^* \Psi ds dx_2 dx_3 \dots dx_N$

$$\text{Por lo tanto } V_{ne}[\Psi] = \int v(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (\text{B.2})$$

## Anexo C. Primer Teorema de Hohenberg y Kohn

El potencial externo de un electrón,  $v(\mathbf{r})$ , asociado a un sistema molecular de  $N$  electrones, fija completamente su Hamiltoniano,  $\mathbf{H}$ . De este modo,  $N$  y  $v(\mathbf{r})$  determinan las propiedades del sistema, en particular, de su estado base.<sup>[61]</sup> Con base en esto, sean  $v(\mathbf{r})$  y  $\tilde{v}(\mathbf{r})$  dos potenciales externos de un electrón que difieren por más que una constante aditiva trivial. El estado base,  $\Psi_0$ , del sistema y su energía,  $E_0$ , cambian según el potencial elegido:  $\mathbf{H}_v \neq \mathbf{H}_{\tilde{v}}$  ( $\Psi_{0,v} \neq \Psi_{0,\tilde{v}}$  y  $E_{0,v} \neq E_{0,\tilde{v}}$ ). No obstante, la densidad electrónica,  $\rho_0$ , es la misma para ambos estados.

Se puede tomar  $\Psi_{0,v}$  como función de prueba para  $\mathbf{H}_{\tilde{v}}$  y recurrir al principio de mínima energía.

$$E_{0,\tilde{v}} < \langle \Psi_{0,v} | \mathbf{H}_{\tilde{v}} | \Psi_{0,v} \rangle = \langle \Psi_{0,v} | \mathbf{H}_v | \Psi_{0,v} \rangle + \langle \Psi_{0,v} | \mathbf{H}_{\tilde{v}} - \mathbf{H}_v | \Psi_{0,v} \rangle$$

Tomando en cuentas las identidades

$$E[\Psi] = \int \Psi^* \mathbf{H} \Psi d\mathbf{x}^N \quad (\text{C.1})$$

$$E[\Psi] = T_e[\Psi] + V_{ee}[\Psi] + \int v(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} + cte \quad (\text{C.2})$$

los Hamiltonianos solo difieren por el potencial externo elegido

$$\Rightarrow E_{0,\tilde{v}} < E_{0,v} + \int [\tilde{v}(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{C.3})$$

Se obtiene un resultado similar con el intercambio de los potenciales (Ecuación C.4).

$$E_{0,v} < E_{0,\tilde{v}} - \int [\tilde{v}(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{C.4})$$

Tras sumar las ecuaciones C.3 y C.4 surge una contradicción,  $E_{0,\tilde{v}} + E_{0,v} < E_{0,v} + E_{0,\tilde{v}}$ . Por lo tanto, el potencial externo es uno a uno con la densidad electrónica y, ya que  $N$  es un funcional de la misma,  $\rho$  determina por completo al estado base y sus propiedades.

## Anexo D. Ecuación de Euler

El primer teorema de Hohenberg y Kohn nos permitió reescribir la energía como un funcional únicamente de la densidad electrónica del sistema (Ecuación D.1).

$$E[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + cte \quad (\text{D.1})$$

Esta expresión de la energía satisface el principio estacionario, a través del método de multiplicadores de Lagrange, con la restricción de que el número de electrones del sistema,  $N$ , es un funcional de la densidad (Ecuación D.2).<sup>[61, 63]</sup>

$$\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N \quad (\text{D.2})$$

$$\Rightarrow \frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} \left[ E[\rho] - \beta \left( \int \rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' - N \right) \right] = 0 \quad \text{donde } \beta \text{ es un multiplicador de Lagrange}$$

$$\Rightarrow \frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} \left[ T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int v(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' + cte - \beta \left( \int \rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' - N \right) \right] = 0$$

$$\Rightarrow \frac{\partial T_e[\rho]}{\partial\rho(\mathbf{r})} + \frac{\partial V_{ee}[\rho]}{\partial\rho(\mathbf{r})} + \int v(\mathbf{r}') \frac{\delta\rho(\mathbf{r}')}{\delta\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r}' - \beta \int \frac{\delta\rho(\mathbf{r}')}{\delta\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r}' = 0$$

Aquí  $\frac{\delta\rho(\mathbf{r}')}{\delta\rho(\mathbf{r})} = \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r})$  es la delta de Dirac, que es 1 si  $\mathbf{r}' = \mathbf{r}$  y 0 si es lo contrario.

$$\text{Por lo tanto } \beta = v(\mathbf{r}) + \frac{\partial T_e[\rho]}{\partial\rho(\mathbf{r})} + \frac{\partial V_{ee}[\rho]}{\partial\rho(\mathbf{r})} \quad (\text{D.3})$$

## Anexo E. Densidad electrónica del sistema de Kohn y Sham

La densidad electrónica se define a través de la función de onda del sistema (Ecuación E.1).

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \dots \int \Psi^* \Psi ds dx_2 dx_3 \dots dx_N \quad (\text{E.1})$$

La función de onda determinante de Slater se da en términos de los orbitales de espín (Ecuación E.2).

$$\Psi_{KS}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\alpha} (-1)^{\alpha} P_{\alpha} [\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N] \quad (\text{E.2})$$

Aquí la suma corre sobre todas las permutaciones,  $P_{\alpha}$ , posibles de los subíndices 1, 2, 3, ...,  $N$  de los orbitales y no el de su variable,  $\mathbf{x}$ . Se substituye esta función de onda en la definición de la densidad para obtener una en términos de los orbitales (Ecuación E.3).

$$\rho(\mathbf{r}) = [(N-1)!]^{-1} \sum_{\beta} \sum_{\alpha} (-1)^{\beta+\alpha} \int \dots \int [\psi_N^* \dots \psi_2^* \psi_1^*] P_{\beta} P_{\alpha} [\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N] ds dx_2 dx_3 \dots dx_N \quad (\text{E.3})$$

Solo son diferentes de cero las integrales en que  $\beta = \alpha$ , pues la condición de ortonormalización sobre los orbitales impone un cierto orden de los índices (Ecuación E.4).

$$\rho(\mathbf{r}) = [(N-1)!]^{-1} \sum_{\alpha} \int \dots \int^{N-1} [\psi_N^* \dots \psi_2^* \psi_1^*] P_{\alpha} P_{\alpha} [\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N] ds dx_2 dx_3 \dots dx_N \quad (\text{E.4})$$

Aquí hay  $(N-1)!$  integrales anidadas y todas son iguales a  $|\psi_i(\mathbf{x})|^2$  porque no hay integración sobre  $\mathbf{x}_1 = \mathbf{x} = (\mathbf{r}, s)$ , para cada  $i = 1, 2, \dots, N$ ; se tiene que considerar que el orden de los índices se invierte cuando la permutación se aplica a los orbitales conjugados, por lo que siempre coincide con el índice del orbital no conjugado (al igual que coinciden siempre las variables  $\mathbf{x}_i$ ).

$$\text{Por lo tanto } \rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2 \quad (\text{E.5})$$

## Anexo F. Energía cinética del sistema de Kohn y Sham

El operador de energía cinética electrónica del sistema se define por la Ecuación F.1.<sup>[61]</sup>

$$\mathbf{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (\text{F.1})$$

La función de onda determinante de Slater se da en términos de los orbitales de espín (Ecuación F.2)

$$\Psi_{KS}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\alpha} (-1)^{\alpha} P_{\alpha} [\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N] \quad (\text{F.2})$$

$$\Rightarrow T[\Psi_{KS}] = \int \dots \int^N \Psi_{KS}^* \mathbf{T}_e \Psi_{KS} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N$$

$$\Rightarrow T[\Psi_{KS}] = -\frac{\hbar^2}{2mN!} \sum_{\beta} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} \int \dots \int^N [\psi_N^* \dots \psi_2^* \psi_1^*] P_{\beta} \nabla_i^2 P_{\alpha} [\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N$$

El operador de permutación conmuta con todos los operadores.

$$\Rightarrow T[\Psi_{KS}] = -\frac{\hbar^2}{2mN!} \sum_{\beta} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} \int \dots \int^N [\psi_N^* \dots \psi_2^* \psi_1^*] P_{\beta} P_{\alpha} [\psi_1 \dots \nabla_i^2 \psi_i \dots \psi_N] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N$$

La condición de ortonormalización impuesta a los orbitales exige que sea  $\beta = \alpha$ . Nótese que el orden de los índices se invierte cuando la permutación se aplica a los orbitales conjugados, por lo que siempre coincide con el índice del orbital no conjugado al efectuar los productos (al igual que coinciden siempre las variables  $\mathbf{x}_i$ ). Esto da lugar a  $N!$  integrales iguales.

$$\text{Por lo tanto } T[\Psi_{KS}] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{x}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (\text{F.3})$$

---

## Anexo G. Ecuación de Schrödinger mono-electrónica de Kohn y Sham

---

La búsqueda del mínimo del funcional de la energía,  $E[\rho]$ , en el espacio de orbitales, a través del método de multiplicadores de Lagrange, está restringida por la condición de ortonormalización sobre los orbitales (Ecuación G.1).

$$\int \psi_i^*(\mathbf{x}) \psi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \delta_{ij} \quad (\text{G.1})$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} \left\{ E[\rho] - \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \varepsilon_{jk} \left[ \sum_{\acute{s}} \int \psi_j^*(\acute{\mathbf{r}}, \acute{s}) \psi_k(\acute{\mathbf{r}}, \acute{s}) d\acute{\mathbf{r}} d\acute{s} - \delta_{jk} \right] \right\} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{\partial E[\rho]}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} - \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \varepsilon_{jk} \left\{ \sum_{\acute{s}} \int \frac{\partial}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} [\psi_j^*(\acute{\mathbf{r}}, \acute{s}) \psi_k(\acute{\mathbf{r}}, \acute{s})] d\acute{\mathbf{r}} d\acute{s} \right\} = 0 \quad (\text{G.2})$$

Aquí  $\varepsilon_{jk}$  son multiplicadores de Lagrange.

- $\frac{\partial E[\rho]}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} = \frac{\partial T_{KS}[\rho]}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} + \frac{\partial V_{clás}[\rho]}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} + \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} + \frac{\partial}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} \left[ \int v(\acute{\mathbf{r}}) \rho(\acute{\mathbf{r}}) d\acute{\mathbf{r}} \right]$

Se sabe que  $\frac{\partial \psi_j^*(\acute{\mathbf{r}}, \acute{s})}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} = \left[ \frac{\partial \psi_j(\acute{\mathbf{r}}, \acute{s})}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} \right]^* = [\delta_{ij} \delta(\acute{\mathbf{r}} - \mathbf{r}) \delta(\acute{s} - s)]^* = \delta_{ij} \delta(\acute{\mathbf{r}} - \mathbf{r}) \delta(\acute{s} - s)$  (G.3)

- $\frac{\partial T_{KS}[\rho]}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \sum_{\acute{s}} \int \frac{\partial}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} [\psi_j^*(\acute{\mathbf{r}}, \acute{s}) \nabla^2 \psi_j(\acute{\mathbf{r}}, \acute{s})] d\acute{\mathbf{r}} d\acute{s}$   
 $= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \sum_{\acute{s}} \delta_{ij} \delta(\acute{s} - s) \int [\delta(\acute{\mathbf{r}} - \mathbf{r}) \nabla^2 \psi_j(\acute{\mathbf{r}}, \acute{s}) + \psi_j^*(\acute{\mathbf{r}}, \acute{s}) \nabla^2 \delta(\acute{\mathbf{r}} - \mathbf{r})] d\acute{\mathbf{r}}$

Se sabe que  $\int \psi_j^*(\acute{\mathbf{r}}, \acute{s}) \nabla^2 \delta(\acute{\mathbf{r}} - \mathbf{r}) d\acute{\mathbf{r}} = \nabla^2 \psi_j^*(\mathbf{r}, \acute{s})$

$$\Rightarrow \frac{\partial T_{KS}[\rho]}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 [\psi_i(\mathbf{r}, s) + \psi_i^*(\mathbf{r}, s)] \quad (\text{G.4})$$

- $\frac{\partial V_{clás}[\rho]}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} = \frac{1}{2} \iint \frac{\partial}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} \left[ \frac{\rho(\acute{\mathbf{r}}) \rho(\acute{\mathbf{r}})}{|\acute{\mathbf{r}} - \mathbf{r}|} \right] d\acute{\mathbf{r}} d\acute{\mathbf{r}}$   
 $= \frac{1}{2} \iint \frac{\partial \rho(\acute{\mathbf{r}})}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} \frac{\rho(\acute{\mathbf{r}})}{|\acute{\mathbf{r}} - \mathbf{r}|} d\acute{\mathbf{r}} d\acute{\mathbf{r}} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\acute{\mathbf{r}})}{|\acute{\mathbf{r}} - \mathbf{r}|} \frac{\partial \rho(\acute{\mathbf{r}})}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} d\acute{\mathbf{r}} d\acute{\mathbf{r}}$ , donde  $\acute{\mathbf{r}}$  y  $\acute{\mathbf{r}}$  son variables mudas

Se sabe que  $\frac{\delta \rho(\acute{\mathbf{r}})}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} = \sum_{j=1}^N \sum_{\acute{s}} \left[ \frac{\partial \psi_j^*(\acute{\mathbf{r}}, \acute{s})}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} \psi_j(\acute{\mathbf{r}}, \acute{s}) + \psi_j^*(\acute{\mathbf{r}}, \acute{s}) \frac{\partial \psi_j(\acute{\mathbf{r}}, \acute{s})}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} \right]$

$$\begin{aligned}
\Rightarrow \frac{\partial V_{clás}[\rho]}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} &= \sum_{j=1}^N \sum_s \iint \left[ \frac{\partial \psi_j^*(\check{\mathbf{r}}, \check{s})}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} \psi_j(\check{\mathbf{r}}, \check{s}) + \psi_j^*(\check{\mathbf{r}}, \check{s}) \frac{\partial \psi_j(\check{\mathbf{r}}, \check{s})}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} \right] \frac{\rho(\check{\mathbf{r}})}{|\check{\mathbf{r}} - \mathbf{r}|} d\check{\mathbf{r}} d\check{s} \\
&= \sum_{j=1}^N \sum_s \delta_{ij} \delta(s-s) \iint \delta(\check{\mathbf{r}} - \mathbf{r}) [\psi_j(\check{\mathbf{r}}, \check{s}) + \psi_j^*(\check{\mathbf{r}}, \check{s})] \frac{\rho(\check{\mathbf{r}})}{|\check{\mathbf{r}} - \mathbf{r}|} d\check{\mathbf{r}} d\check{s} \\
\Rightarrow \frac{\partial V_{clás}[\rho]}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} &= \int \frac{\rho(\check{\mathbf{r}})}{|\check{\mathbf{r}} - \mathbf{r}|} d\check{\mathbf{r}} [\psi_i(\mathbf{r}, s) + \psi_i^*(\mathbf{r}, s)] \tag{G.5}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\bullet \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} &= \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} \\
&= \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \left\{ \sum_{j=1}^N \sum_s \left[ \frac{\partial \psi_j^*(\check{\mathbf{r}}, \check{s})}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} \psi_j(\check{\mathbf{r}}, \check{s}) + \psi_j^*(\check{\mathbf{r}}, \check{s}) \frac{\partial \psi_j(\check{\mathbf{r}}, \check{s})}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} \right] \right\} \\
&= \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \left\{ \sum_{j=1}^N \sum_s \delta_{ij} \delta(\check{\mathbf{r}} - \mathbf{r}) \delta(\check{s} - s) [\psi_j(\check{\mathbf{r}}, \check{s}) + \psi_j^*(\check{\mathbf{r}}, \check{s})] \right\} \\
\Rightarrow \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} &= \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} [\psi_i(\mathbf{r}, s) + \psi_i^*(\mathbf{r}, s)] \tag{G.6}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\bullet \frac{\partial}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} \left[ \int v(\check{\mathbf{r}}) \rho(\check{\mathbf{r}}) d\check{\mathbf{r}} \right] &= \int v(\check{\mathbf{r}}) \frac{\partial \rho(\check{\mathbf{r}})}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} d\check{\mathbf{r}} \\
&= \int v(\check{\mathbf{r}}) \left\{ \sum_{j=1}^N \sum_s \left[ \frac{\partial \psi_j^*(\check{\mathbf{r}}, \check{s})}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} \psi_j(\check{\mathbf{r}}, \check{s}) + \psi_j^*(\check{\mathbf{r}}, \check{s}) \frac{\partial \psi_j(\check{\mathbf{r}}, \check{s})}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} \right] \right\} d\check{\mathbf{r}} \\
&= \int v(\check{\mathbf{r}}) \left\{ \sum_{j=1}^N \sum_s \delta_{ij} \delta(\check{\mathbf{r}} - \mathbf{r}) \delta(\check{s} - s) [\psi_j(\check{\mathbf{r}}, \check{s}) + \psi_j^*(\check{\mathbf{r}}, \check{s})] \right\} d\check{\mathbf{r}} \\
\Rightarrow \frac{\partial}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} \left[ \int v(\check{\mathbf{r}}) \rho(\check{\mathbf{r}}) d\check{\mathbf{r}} \right] &= v(\mathbf{r}) [\psi_i(\mathbf{r}, s) + \psi_i^*(\mathbf{r}, s)] \tag{G.7}
\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial E[\rho]}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \int \frac{\rho(\check{\mathbf{r}})}{|\check{\mathbf{r}} - \mathbf{r}|} d\check{\mathbf{r}} + \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) \right] [\psi_i(\mathbf{r}, s) + \psi_i^*(\mathbf{r}, s)] \tag{G.8}$$

Donde  $v_{KS}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\check{\mathbf{r}})}{|\check{\mathbf{r}} - \mathbf{r}|} d\check{\mathbf{r}} + \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r})$  es el potencial de Kohn y Sham.

$$\text{Finalmente } \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \varepsilon_{jk} \left\{ \sum_s \int \frac{\partial}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} [\psi_j^*(\check{\mathbf{r}}, \check{s}) \psi_k(\check{\mathbf{r}}, \check{s})] d\check{\mathbf{r}} d\check{s} \right\} =$$



$$\begin{aligned}
&= \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \varepsilon_{jk} \sum_{\acute{s}} \int \left[ \frac{\partial \psi_j^*(\acute{\mathbf{r}}, \acute{s})}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} \psi_k(\acute{\mathbf{r}}, \acute{s}) + \psi_j^*(\acute{\mathbf{r}}, \acute{s}) \frac{\partial \psi_k(\acute{\mathbf{r}}, \acute{s})}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} \right] d\acute{\mathbf{r}} d\acute{s} \\
&= \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \varepsilon_{jk} \sum_{\acute{s}} \delta(\acute{s}-s) \int [\delta_{ij} \psi_k(\acute{\mathbf{r}}, \acute{s}) + \delta_{ik} \psi_j^*(\acute{\mathbf{r}}, \acute{s})] \delta(\acute{\mathbf{r}}-\mathbf{r}) d\acute{\mathbf{r}} d\acute{s}, \quad \text{donde } k \text{ y } j \text{ son índices mudos} \\
\Rightarrow \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \varepsilon_{jk} \left\{ \sum_{\acute{s}} \int \frac{\partial}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s)} [\psi_j^*(\acute{\mathbf{r}}, \acute{s}) \psi_k(\acute{\mathbf{r}}, \acute{s})] d\acute{\mathbf{r}} d\acute{s} \right\} &= \sum_{k=1}^N [\varepsilon_{ik} \psi_k(\mathbf{r}, s) + \varepsilon_{ki} \psi_k^*(\mathbf{r}, s)] \quad (\text{G.9})
\end{aligned}$$

Ya que la condición de ortonormalidad es simétrica, también lo son los multiplicadores  $\varepsilon_{ik}$ .

$$\delta_{kj} = \sum_s \int \psi_k^* \psi_j d\mathbf{r} ds = \sum_s \int \psi_j^* \psi_k d\mathbf{r} ds = \delta_{jk} \Rightarrow \varepsilon_{kj} = \varepsilon_{jk} \quad (\text{G.10})$$

Por lo tanto, combinando las Ecuaciones G.2, G.8, G.9 y G.10

$$\mathbf{H}_{KS}[\psi_i + \psi_i^*] = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{KS}(\mathbf{r}) \right] [\psi_i + \psi_i^*] = \sum_{k=1}^N \varepsilon_{ik} [\psi_k + \psi_k^*] \quad (\text{G.11})$$

El Hamiltoniano de Kohn y Sham,  $\mathbf{H}_{KS}$ , es un operador hermitiano. Así ( $\varepsilon_{ik}$ ) es una matriz hermitiana y puede ser diagonalizada mediante una transformación unitaria de los orbitales. Tal transformación deja invariante al determinante de  $\Psi_{KS}$ , a la densidad y al mismo  $\mathbf{H}_{KS}$ . Por otra parte, es posible separar la parte del conjugado del orbital  $\psi_i$  porque  $\mathbf{H}_{KS}$  es un operador lineal. El resultado es la ecuación de Schrödinger mono-electrónica de Kohn y Sham (Ecuación G.12).

$$\mathbf{H}_{KS} \psi_i = \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (\text{G.12})$$

---

## Anexo H. El Hamiltoniano de Kohn y Sham no es relativista

---

Las Ecuaciones H.1 son las transformaciones de Lorentz de un sistema de referencia  $(x, y, z, t)$  a uno  $(\acute{x}, \acute{y}, \acute{z}, \acute{t})$ , donde el punto arriba no indica derivación con respecto al tiempo.

$$\acute{x} = \gamma(x - v \cdot t), \quad \acute{y} = y, \quad \acute{z} = z, \quad \acute{t} = \gamma(t - v \cdot x \cdot c^{-2}) \quad \text{con } \gamma = (1 - v^2 \cdot c^{-2})^{-1/2} \quad (\text{H.1})$$

Es inmediato que se cumplen las igualdades de la Ecuación H.2.

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial \acute{y}}, \quad \text{y} \quad \frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial \acute{z}} \Rightarrow \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{\partial^2}{\partial \acute{y}^2} \quad \text{y} \quad \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{\partial^2}{\partial \acute{z}^2} \quad (\text{H.2})$$

Sin embargo, con las variables  $x$  y  $t$  es diferente (Ecuación H.3).

- $\frac{\partial}{\partial a} = \frac{\partial}{\partial \dot{x}} \frac{\partial \dot{x}}{\partial a} + \frac{\partial}{\partial \dot{y}} \frac{\partial \dot{y}}{\partial a} + \frac{\partial}{\partial \dot{z}} \frac{\partial \dot{z}}{\partial a} + \frac{\partial}{\partial \dot{t}} \frac{\partial \dot{t}}{\partial a}$  con  $a = x$  ó  $t$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial}{\partial x} \right) = \gamma^2 \left[ \frac{\partial^2}{\partial \dot{x}^2} - 2v \cdot c^{-2} \frac{\partial^2}{\partial \dot{x} \partial \dot{t}} + v^2 \cdot c^{-4} \frac{\partial^2}{\partial \dot{t}^2} \right] \text{ y } \frac{\partial}{\partial t} = \gamma \left( \frac{\partial}{\partial \dot{t}} - v \frac{\partial}{\partial \dot{x}} \right) \quad (\text{H.3})$$

Es claro que la Ecuaciones H.3 no dejan invariante a la primera parcial con respecto a  $t$  (que aparece en el Hamiltoniano dependiente del tiempo) y a la segunda parcial con respecto a  $x$  (que aparece tanto en el caso dependiente del tiempo como en el independiente) bajo transformaciones de Lorentz. En este punto es innecesario demostrar que el potencial de Kohn y Sham  $v_{KS}$  es invariante.

## Anexo I. Separación del Hamiltoniano de Dirac

El Hamiltoniano de Dirac con el potencial externo de Kohn y Sham es<sup>[58]</sup>

$$\mathbf{H}_D = c \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \boldsymbol{\beta} mc^2 + v_{KS}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.1})$$

En el cual las matrices  $\boldsymbol{\alpha}$  y  $\boldsymbol{\beta}$  se definen por

$$\boldsymbol{\alpha} = (\boldsymbol{\alpha}_x, \boldsymbol{\alpha}_y, \boldsymbol{\alpha}_z) \text{ con } \boldsymbol{\alpha}_j = \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \boldsymbol{\sigma}_j \\ \boldsymbol{\sigma}_j & \mathbf{0} \end{bmatrix} \text{ para } j = x, y \text{ ó } z \quad (\text{I.2})$$

$$\boldsymbol{\beta} = \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -2\mathbf{I} \end{bmatrix} \text{ con } \mathbf{I} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \text{ y } \mathbf{0} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{I.3})$$

$$\Rightarrow \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} = \left( \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \boldsymbol{\sigma}_x \\ \boldsymbol{\sigma}_x & \mathbf{0} \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \boldsymbol{\sigma}_y \\ \boldsymbol{\sigma}_y & \mathbf{0} \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \boldsymbol{\sigma}_z \\ \boldsymbol{\sigma}_z & \mathbf{0} \end{bmatrix} \right) \cdot (p_x, p_y, p_z) = \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \\ \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} & \mathbf{0} \end{bmatrix}$$

$$\Rightarrow \mathbf{H}_D = c \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \\ \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} & \mathbf{0} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -2\mathbf{I} \end{bmatrix} mc^2 + v_{KS}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.4})$$

Hay que multiplicar  $\mathbf{H}_D$  por el orbital  $\psi$  (se trata como una matriz de 2x1 para simplificar el cálculo)

$$\mathbf{H}_D \begin{bmatrix} \psi_G \\ \psi_P \end{bmatrix} = \left\{ c \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \\ \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} & \mathbf{0} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -2\mathbf{I} \end{bmatrix} mc^2 + v_{KS}(\mathbf{r}) \right\} \begin{bmatrix} \psi_G \\ \psi_P \end{bmatrix}$$

$$\Rightarrow c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\psi_P + v_{KS}(\mathbf{r})\psi_G = E\psi_G \text{ y } c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\psi_G + [v_{KS}(\mathbf{r}) - 2\mathbf{I}mc^2]\psi_P = E\psi_P \quad (\text{I.5})$$

Con  $E$  como la energía instantánea.

---

## Anexo J. Primer teorema de Runge y Gross

---

Sean  $\mathbf{v}(\mathbf{r},t)$  y  $\tilde{\mathbf{v}}(\mathbf{r},t)$  dos potenciales externos de un electrón continuos, suaves, que no presentan singularidades y expansibles en series de Taylor alrededor del tiempo inicial,  $t = 0$ , durante un intervalo de tiempo finito (Ecuación J.1).<sup>[68]</sup>

$$\mathbf{v}(\mathbf{r},t) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{t^k}{k!} \mathbf{v}_k(\mathbf{r}) \quad \text{y} \quad \tilde{\mathbf{v}}(\mathbf{r},t) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{t^k}{k!} \tilde{\mathbf{v}}_k(\mathbf{r}) \quad (\text{J.1})$$

Estos potenciales difieren por más que una función dependiente del tiempo, que equivale a la existencia de un entero  $k \geq 0$  que cumple la condición de la Ecuación J.2.

$$\mathbf{v}_k(\mathbf{r}) - \tilde{\mathbf{v}}_k(\mathbf{r}) = \left. \frac{\partial^k}{\partial t^k} [\mathbf{v}(\mathbf{r},t) - \tilde{\mathbf{v}}(\mathbf{r},t)] \right|_{t=0} \neq cte \quad (\text{J.2})$$

En caso contrario, sus funciones de onda asociadas solo difieren por un factor de fase puramente dependiente del tiempo y con ello su densidad electrónica es idéntica.

Sean  $\mathbf{H}_v(t)$  y  $\Psi_v(t)$  el Hamiltoniano y la función de onda generados por  $\mathbf{v}(\mathbf{r},t)$ , y  $\mathbf{H}_{\tilde{v}}(t)$  y  $\Psi_{\tilde{v}}(t)$  los generados por  $\tilde{\mathbf{v}}(\mathbf{r},t)$ ; tal que  $\Psi_v(t)$  y  $\Psi_{\tilde{v}}(t)$  evolucionan desde el mismo estado inicial,  $\Psi(0)$ . A continuación se demuestra que la densidad de corriente generada por  $\mathbf{v}(\mathbf{r},t)$  a partir del operador densidad de corriente (Ecuación J.3) es diferente de la generada por  $\tilde{\mathbf{v}}(\mathbf{r},t)$ .

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{2mi} \sum_{i=1}^N [\nabla_i \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) + \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) \nabla_i] \quad (\text{J.3})$$

La ecuación de movimiento de Heisenberg describe la evolución temporal de este operador bajo cualquiera de los potenciales (Ecuación J.4).

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \Psi_v | \mathbf{j}(\mathbf{r}) | \Psi_v \rangle = -i \langle \Psi_v | [\mathbf{j}(\mathbf{r}), \mathbf{H}_v(t)] | \Psi_v \rangle \quad (\text{J.4})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \Psi_{\tilde{v}} | \mathbf{j}(\mathbf{r}) | \Psi_{\tilde{v}} \rangle = -i \langle \Psi_{\tilde{v}} | [\mathbf{j}(\mathbf{r}), \mathbf{H}_{\tilde{v}}(t)] | \Psi_{\tilde{v}} \rangle$$

Se resta a la segunda ecuación J.4 de la primera y se evaluá esta diferencia en el estado inicial (Ecuación J.5),  $\Psi_v$  y  $\Psi_{\tilde{v}}$  evolucionan desde el mismo estado inicial.

$$\left. \frac{\partial}{\partial t} [\langle \Psi_v | \mathbf{j}(\mathbf{r}) | \Psi_v \rangle - \langle \Psi_{\tilde{v}} | \mathbf{j}(\mathbf{r}) | \Psi_{\tilde{v}} \rangle] \right|_{t=0} = -i \langle \Psi_0 | [\mathbf{j}(\mathbf{r}), \mathbf{H}_v(t) - \mathbf{H}_{\tilde{v}}(t)] | \Psi_0 \rangle \quad (\text{J.5})$$

Se toma en cuenta que los Hamiltonianos solo difieren en el potencial externo (Ecuación J.6).

$$\mathbf{H}_v(0) - \mathbf{H}_{\tilde{v}}(0) = \mathbf{v}(\mathbf{r},0) - \tilde{\mathbf{v}}(\mathbf{r},0) = \mathbf{w}_k(\mathbf{r}) \quad (\text{J.6})$$

$$\Rightarrow [\mathbf{j}(\mathbf{r}), \mathbf{w}_k(\mathbf{r})] = \frac{\hbar}{2mi} \sum_{i=1}^N \{ [\nabla_i \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i), \mathbf{w}_k(\mathbf{r})] + [\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) \nabla_i, \mathbf{w}_k(\mathbf{r})] \}$$

- $[\nabla_i \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i), \mathbf{w}_k(\mathbf{r})] = \nabla_i \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) \mathbf{w}_k(\mathbf{r}) + \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) \nabla_i \mathbf{w}_k(\mathbf{r}) - \mathbf{w}_k(\mathbf{r}) \nabla_i \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)$
- $[\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) \nabla_i, \mathbf{w}_k(\mathbf{r})] = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) \nabla_i \mathbf{w}_k(\mathbf{r}) - \mathbf{w}_k(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) \nabla_i$

$$\begin{aligned} \Rightarrow i \langle \Psi_0 | [\mathbf{j}(\mathbf{r}), \mathbf{w}_k(\mathbf{r})] | \Psi_0 \rangle &= \frac{\hbar}{2m} \sum_{i=1}^N [\langle \Psi_0 | \nabla_i \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) \mathbf{w}_k(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle + 2 \langle \Psi_0 | \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) \nabla_i \mathbf{w}_k(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle \\ &+ 2 \langle \Psi_0 | \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) \mathbf{w}_k(\mathbf{r}) \nabla_i | \Psi_0 \rangle - \langle \Psi_0 | \mathbf{w}_k(\mathbf{r}) \nabla_i \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) | \Psi_0 \rangle - 2 \langle \Psi_0 | \mathbf{w}_k(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) \nabla_i | \Psi_0 \rangle \end{aligned}$$

Algunos términos se anulan por causa de la definición de la delta de dirac (Ecuación J.7)

$$\langle \Psi_0 | \nabla_i \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) \mathbf{w}_k(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle = -H_i[\mathbf{w}_k(\mathbf{r})] = \langle \Psi_0 | \mathbf{w}_k(\mathbf{r}) \nabla_i \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) | \Psi_0 \rangle$$

$$\langle \Psi_0 | \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) \mathbf{w}_k(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle = H_i[\mathbf{w}_k(\mathbf{r})] = \langle \Psi_0 | \mathbf{w}_k(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) | \Psi_0 \rangle \quad (\text{J.7})$$

$$\text{Con } H_i[\mathbf{w}_k(\mathbf{r})] = \int \overset{N-1}{\dots} \Psi_0^* \nabla \mathbf{w}_k(\mathbf{r}) \Psi_0 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots ds_i \dots d\mathbf{x}_N$$

$$\Rightarrow i \langle \Psi_0 | [\mathbf{j}(\mathbf{r}), \mathbf{w}_k(\mathbf{r})] | \Psi_0 \rangle = \frac{\hbar}{m} \sum_{i=1}^N \langle \Psi_0 | \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) \nabla_i \mathbf{w}_k(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle = \frac{\hbar}{m} \sum_{i=1}^N H_i[\mathbf{w}_k(\mathbf{r})]$$

$$\Rightarrow i \langle \Psi_0 | [\mathbf{j}(\mathbf{r}), \mathbf{w}_k(\mathbf{r})] | \Psi_0 \rangle = \frac{\hbar}{m} \sum_{i=1}^N \left( \int \overset{N-1}{\dots} \Psi^* \Psi d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots ds_i \dots d\mathbf{x}_N \right) \nabla \mathbf{w}_k(\mathbf{r})$$

Aquí  $\nabla \mathbf{w}_k(\mathbf{r})$  es el valor propio y no el operador. Ya que los electrones son indistinguibles

$$\Rightarrow \sum_{i=1}^N \int \overset{N-1}{\dots} \Psi^* \Psi d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots ds_i \dots d\mathbf{x}_N = N \left( \int \overset{N-1}{\dots} \Psi^* \Psi ds d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N \right) = \rho_0(\mathbf{r}) \quad (\text{J.8})$$

con  $\rho_0(\mathbf{r})$  la densidad electrónica del estado inicial.

$$\Rightarrow i \langle \Psi_0 | [\mathbf{j}, \mathbf{w}_k(\mathbf{r})] | \Psi_0 \rangle = \frac{\hbar}{m} \rho_0(\mathbf{r}) \nabla \mathbf{w}_k(\mathbf{r}) \quad (\text{J.9})$$

Por lo tanto, cuando se combinan las Ecuaciones J.5 y J.9 se llega a una expresión en términos de la densidad electrónica (Ecuación J.10).

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial}{\partial t} [\langle \Psi_v | \mathbf{j}(\mathbf{r}) | \Psi_v \rangle - \langle \Psi_{\check{v}} | \mathbf{j}(\mathbf{r}) | \Psi_{\check{v}} \rangle] \right|_{t=0} = -\frac{\hbar}{m} \rho_0(\mathbf{r}) \nabla \mathbf{w}_k(\mathbf{r}), \quad (\text{J.10})$$

Si la condición de la Ecuación J.2 se satisface, para  $k = 0$  no se anula el lado derecho de la Ecuación J.10. Esto indica que la densidad de corriente es diferente para diferentes potenciales externos. Si  $k$  es mayor que cero, se deriva la Ecuación J.10  $k$  veces con respecto al tiempo para que el miembro derecho de esta ecuación coincida con la condición de la Ecuación J.2 (Ecuación J.11).

$$\frac{\partial^{k+1}}{\partial t^{k+1}} [\langle \Psi_v | \mathbf{j} | \Psi_v \rangle - \langle \Psi_{\check{v}} | \mathbf{j} | \Psi_{\check{v}} \rangle] = -\frac{\hbar}{m} \rho_0(\mathbf{r}) \nabla \mathbf{w}_k(\mathbf{r}) \neq 0, \quad (\text{J.11})$$

En cuyo caso se da la generalización inmediata de  $\nabla w_k(\mathbf{r})$  (Ecuación J.12).

$$w_k(\mathbf{r}) = \frac{\partial^k}{\partial t^k} [\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) - \tilde{\mathbf{v}}(\mathbf{r}, t)] \Big|_{t=0} \quad (\text{J.12})$$

El lado derecho de la Ecuación J.11 se anula más allá de  $t = 0$ . Esto prueba que densidades de corriente que evolucionan desde el mismo estado inicial a partir de potenciales externos distintos, difieren.

La ecuación de continuidad describe la evolución temporal de la densidad electrónica en términos de la densidad de corriente (Ecuación J.13).

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \langle \Psi | \mathbf{j} | \Psi \rangle \quad (\text{J.13})$$

De las Ecuaciones J.11 y J.13 surge una expresión de la densidad y de  $\nabla w_k(\mathbf{r})$  (Ecuación J.14).

$$\frac{\partial^{k+2}}{\partial t^{k+2}} [\rho_v(\mathbf{r}, t) - \rho_{\tilde{v}}(\mathbf{r}, t)] \Big|_{t=0} = \nabla \cdot [\rho_0(\mathbf{r}) \nabla w_k(\mathbf{r})] \quad (\text{J.14})$$

Ahora se considera la identidad vectorial de la Ecuación J.15.

$$\int w_k(\mathbf{r}) \nabla \cdot [\rho_0(\mathbf{r}) \nabla w_k(\mathbf{r})] d\mathbf{r} = \int \nabla \cdot [w_k(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}) \nabla w_k(\mathbf{r})] d\mathbf{r} - \int \rho_0(\mathbf{r}) [\nabla w_k(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r} \quad (\text{J.15})$$

El teorema de la divergencia actúa sobre el primer término del lado derecho de esta identidad.

$$\int \nabla \cdot [w_k(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}) \nabla w_k(\mathbf{r})] d\mathbf{r} = \oint [\rho_0(\mathbf{r}) w_k(\mathbf{r}) \nabla w_k(\mathbf{r})] \cdot d\mathbf{S} \quad (\text{J.16})$$

Puesto que el potencial externo es realista, es decir, se genera a partir de una densidad de cargas nucleares, los coeficientes  $v_k(\mathbf{r})$  de la expansión de Taylor de los potenciales (Ecuación J.1), y entonces  $w_k(\mathbf{r})$ , decaen asintóticamente como  $1/r$ . Con ello se anula la integral de superficie en la Ecuación J.16. El término restante en el lado derecho de la Ecuación J.16 es estrictamente positivo, por ello la integral en el lado izquierdo no es cero. De ahí que el término  $\nabla \cdot [\rho_0(\mathbf{r}) \nabla w_k(\mathbf{r})]$  en las Ecuaciones J.15 y J.14 no es cero. Por lo tanto, densidades electrónicas que evolucionan desde el mismo estado inicial bajo influencia de potenciales externos distintos difieren por más de una función dependiente del tiempo.

---

## Anexo K. La acción de Frenkel y Dirac no es estacionaria

---

La variación de la acción,  $A$ , inducida por una variación  $\delta\Psi(t)$  de la función de onda es

$$\delta A[\Psi(t), \Psi(0)] = \int_0^t \left[ \langle \delta\Psi(\tau) | \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \mathbf{H} \right) | \Psi(\tau) \rangle \right] d\tau + \int_0^t \left[ \langle \Psi(\tau) | \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \mathbf{H} \right) | \delta\Psi(\tau) \rangle \right] d\tau$$

El segundo término del lado derecho puede ser integrado por partes (Ecuación K.1).

$$\int_0^t \left[ \langle \Psi(\tau) | \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \mathbf{H} \right) | \delta\Psi(\tau) \rangle \right] d\tau = \int_0^t \left[ \langle \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \mathbf{H} \right) \Psi(\tau) | \delta\Psi(\tau) \rangle \right] d\tau + i \langle \Psi(\tau) | \delta\Psi(\tau) \rangle \Big|_{\tau=0}^{\tau=t} \quad (\text{K.1})$$

Los dos primeros términos de la ecuación K.1 desaparecen en virtud de que  $(i\partial_t - \mathbf{H})\Psi(t) = 0$  en cualquier tiempo, mientras que el último término del lado derecho no desaparece a causa de la condición  $\delta\Psi(t) \neq 0$ . Por lo tanto, la formulación correcta del principio variacional para la densidad no es  $\delta A = 0$  (Ecuación K.2).

$$\delta A[\Psi(t), \Psi(0)] = i \langle \Psi(t) | \delta\Psi(t) \rangle \quad (\text{K.2})$$

---

## Anexo L. Hamiltoniano de Kohn y Sham dependiente del tiempo

---

Como en el caso estacionario, se introduce al problema los conceptos de orbitales de espín y sistema de Kohn y Sham. La búsqueda del mínimo de la acción en el espacio de los orbitales a través del principio estacionario de Frenkel y Dirac (Ecuación L.1) es directa.

$$\frac{\delta A[\Psi(t), \Psi(0)]}{\delta \psi(\mathbf{x}, t)} = \frac{\delta}{\delta \psi(\mathbf{x}, t)} \left\{ \int_0^t \left[ \langle \Psi(\tau) | \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial \tau} \right) | \Psi(\tau) \rangle - \langle \Psi(\tau) | \mathbf{H} | \Psi(\tau) \rangle \right] d\tau \right\} = 0 \quad (\text{L.1})$$

El funcional de la energía sustituye a la energía instantánea. En consecuencia, la demostración del anexo G es válida para la parte que involucra el Hamiltoniano (u operador de la energía), pues solo introduce la dependencia en el tiempo sobre los orbitales y el potencial de Kohn y Sham, y así sobre la densidad, que puede ser manejada fácilmente mediante una delta de Dirac (Ecuación L.2).

$$\frac{\delta}{\delta \psi_i(\mathbf{x}, t)} \left\{ \int_0^t \left[ \langle \Psi(\tau) | \mathbf{H} | \Psi(\tau) \rangle \right] d\tau \right\} = \int_0^t \delta(\tau - t) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{KS}(\mathbf{r}, \tau) \right] [\psi_i + \psi_i^*] d\tau \quad (\text{L.2})$$

Esta delta de Dirac tiene su origen en que  $t$  es una variable arbitraria, pero fija, mientras que la variable de integración  $\tau$  es completamente arbitraria (Ecuación L.3).

$$\frac{\partial \psi_j(\mathbf{r}, \acute{s}, \tau)}{\partial \psi_i(\mathbf{r}, s, t)} = \delta_{ij} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}) \delta(\acute{s} - s) \delta(\tau - t) \quad (\text{L.3})$$

Entretanto, la parte de la Ecuación L.1 que comprende al operador derivada temporal se resuelve de la misma forma que se resolvió el operador de la energía cinética en el anexo F (Ecuación L.4).

$$\langle \Psi(t) | \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) | \Psi(t) \rangle = i\hbar \int \psi_j^*(\mathbf{x}, t) \frac{\partial}{\partial t} \psi_j(\mathbf{x}, t) d\mathbf{x} \quad (\text{L.4})$$

$$\Rightarrow \frac{\delta}{\delta \psi_i(\mathbf{x}, t)} \left\{ i\hbar \int_0^t \langle \Psi(\tau) | \frac{\partial}{\partial \tau} | \Psi(\tau) \rangle d\tau \right\} = \frac{\delta}{\delta \psi_i(\mathbf{x}, t)} \left\{ i\hbar \int_0^t \int \psi_j^*(\mathbf{x}, \tau) \frac{\partial}{\partial \tau} \psi_j(\mathbf{x}, \tau) d\mathbf{x} d\tau \right\}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{\delta}{\delta\psi_i(\mathbf{x},t)} \left\{ i\hbar \int_0^t \langle \Psi(\tau) | \frac{\partial}{\partial t} | \Psi(\tau) \rangle d\tau \right\} &= i\hbar \int_0^t \int \frac{\delta}{\delta\psi_i(\mathbf{x},t)} \left[ \psi_j^*(\mathbf{x},\tau) \frac{\partial}{\partial \tau} \psi_j(\mathbf{x},\tau) \right] d\mathbf{x} d\tau \\ &= i\hbar \sum_s \delta_{ij} \delta(\acute{s}-s) \int_0^t \int \left[ \delta(\tau-t) \delta(\acute{\mathbf{r}}-\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \tau} \psi_j(\acute{\mathbf{r}},\acute{s},\tau) + \psi_j^*(\acute{\mathbf{r}},\acute{s},\tau) \delta(\acute{\mathbf{r}}-\mathbf{r}) \frac{d}{d\tau} \delta(\tau-t) \right] d\acute{\mathbf{r}} d\tau \end{aligned}$$

Se sabe que  $\int_0^t \psi_j^*(\mathbf{r},\acute{s},\tau) \frac{d}{d\tau} \delta(\tau-t) d\tau = -\frac{\partial}{\partial t} \psi_j^*(\mathbf{r},\acute{s},t)$

$$\Rightarrow \frac{\delta}{\delta\psi_i(\mathbf{x},t)} \left\{ i\hbar \int_0^t \langle \Psi(\tau) | \frac{\partial}{\partial t} | \Psi(\tau) \rangle d\tau \right\} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [\psi_i - \psi_i^*] \quad (\text{L.5})$$

Aquí se puede separar la contribución de  $\psi$  de la de  $\psi^*$  dada la linealidad del operador. Por lo tanto, combinando las Ecuaciones L.2 y L.5, el principio variacional de Frenkel y Dirac da lugar a una ecuación de Schödinger dependiente del tiempo mono-electrónica (Ecuación L.6)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\mathbf{x},t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \mathbf{v}_{KS}(\mathbf{r},t) \right] \psi_i(\mathbf{x},t) = \mathbf{H}_{KS} \psi_i(\mathbf{x},t) \quad (\text{L.6})$$

## Anexo M. Densidad electrónica en términos del potencial perturbador

Primero se define a la densidad electrónica (Ecuación M.1).

$$\rho(\mathbf{r},t) = \langle \Psi(t) | \rho(\mathbf{r}) | \Psi(t) \rangle = \int \dots \int \Psi^*(t) \rho(\mathbf{r}) \Psi(t) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N \quad (\text{M.1})$$

Aquí  $\rho(\mathbf{r})$  es el operador densidad electrónica (Ecuación M.2).

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \quad \text{con } \mathbf{r}_i \text{ la posición del } i\text{-ésimo electrón del sistema} \quad (\text{M.2})$$

Se evaluá el integrando de la Ecuación M.1 con la función de onda del potencial perturbador  $\xi_H$ .

$$\begin{aligned} \Psi^*(t) \rho(\mathbf{r}) \Psi(t) &= \left( \Psi_0^* e^{iHt/\hbar} + i\hbar^{-1} \Psi_0^* B[\xi] e^{iHt/\hbar} \right) \rho(\mathbf{r}) \left( e^{-iHt/\hbar} \Psi_0 - i\hbar^{-1} e^{-iHt/\hbar} B[\xi] \Psi_0 \right) \\ &= \Psi_0^* \rho(\mathbf{r}) \Psi_0 - i\hbar^{-1} \Psi_0^* \rho_H(\mathbf{r},t) B[\xi] \Psi_0 \\ &\quad + B[\xi] \rho_H(\mathbf{r},t) \Psi_0 + \hbar^{-2} \Psi_0^* B[\xi] \rho_H(\mathbf{r},t) B[\xi] \Psi_0 \end{aligned} \quad (\text{M.3})$$

Aquí se usa la representación de Heisenberg del operador densidad electrónica (Ecuación M.4)

$$\rho_H(\mathbf{r},t) = e^{iHt/\hbar} \rho(\mathbf{r}) e^{-iHt/\hbar} \quad (\text{M.4})$$

$$\Rightarrow \Psi_0^* [\rho_H(\mathbf{r}, t) B[\xi] \Psi_0 + B[\xi] \rho_H(\mathbf{r}, t)] \Psi_0 = \int_{-\infty}^t \Psi_0^* [\xi_H(\mathbf{r}, \tau), \rho_H(\mathbf{r}, t)] \Psi_0 d\tau \quad (\text{M.5})$$

El término  $\Psi_0^* B[\xi] \rho_H(\mathbf{r}, t) B[\xi] \Psi_0$  es de segundo orden sobre  $\xi$ , por lo que se anula en el régimen de respuesta lineal. Tras combinar las ecuaciones M.1, M.3, y M.5 se obtiene una expresión de la densidad electrónica en términos de  $\xi$  (Ecuación M.6).

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \langle \Psi_0 | \rho(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle + i\hbar^{-1} \int_{-\infty}^t \langle \Psi_0 | [\xi_H(\mathbf{r}, \tau), \rho_H(\mathbf{r}, t)] | \Psi_0 \rangle d\tau \quad (\text{M.6})$$

Aquí  $\langle \Psi_0 | \rho(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle$  es la densidad electrónica del estado base del sistema,  $\rho_0(\mathbf{r})$ .

---

## Anexo N. Transformada de Fourier de la respuesta lineal de la densidad

---

Se sabe que el operador de evolución temporal commuta con cualquier otro operador.

$$\Rightarrow [\rho_H(\hat{\mathbf{r}}, \tau), \rho_H(\mathbf{r}, t)] = e^{i\mathbf{H}\tau/\hbar} \rho(\hat{\mathbf{r}}) e^{-i\mathbf{H}\tau/\hbar} e^{i\mathbf{H}t/\hbar} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} - e^{i\mathbf{H}t/\hbar} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} e^{i\mathbf{H}\tau/\hbar} \rho(\hat{\mathbf{r}}) e^{-i\mathbf{H}\tau/\hbar}$$

$$\Rightarrow [\rho_H(\hat{\mathbf{r}}, \tau), \rho_H(\mathbf{r}, t)] = \rho(\hat{\mathbf{r}}) e^{-i\mathbf{H}\tau/\hbar} e^{i\mathbf{H}t/\hbar} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} e^{i\mathbf{H}\tau/\hbar} - e^{-i\mathbf{H}\tau/\hbar} e^{i\mathbf{H}t/\hbar} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} e^{i\mathbf{H}\tau/\hbar} \rho(\hat{\mathbf{r}})$$

$$\Rightarrow [\rho_H(\hat{\mathbf{r}}, \tau), \rho_H(\mathbf{r}, t)] = \rho(\hat{\mathbf{r}}) e^{i\mathbf{H}(t-\tau)/\hbar} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{H}(t-\tau)/\hbar} - e^{i\mathbf{H}(t-\tau)/\hbar} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{H}(t-\tau)/\hbar} \rho(\hat{\mathbf{r}})$$

$$\Rightarrow [\rho_H(\hat{\mathbf{r}}, \tau), \rho_H(\mathbf{r}, t)] = [\rho_H(\hat{\mathbf{r}}, 0), \rho_H(\mathbf{r}, t-\tau)]$$

Ahora es posible reescribir la función de respuesta de la siguiente manera

$$\chi(\mathbf{r}, t; \hat{\mathbf{r}}, \tau) = i\hbar^{-1} \theta(t-\tau) \langle \Psi_0 | [\rho_H(\hat{\mathbf{r}}, 0), \rho_H(\mathbf{r}, t-\tau)] | \Psi_0 \rangle = \chi(\mathbf{r}; \hat{\mathbf{r}}, t-\tau) \quad (\text{M.1})$$

De este modo el cambio en la densidad es una convolución del potencial escalar,  $u$ , y de la función de respuesta,  $\chi$ , con respecto al tiempo (Ecuación M.2).

$$\delta\rho(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} u(\hat{\mathbf{r}}, \tau) \chi(\mathbf{r}; \hat{\mathbf{r}}, t-\tau) d\hat{\mathbf{r}} d\tau \quad (\text{M.2})$$

El teorema de convolución establece que la transformada de Fourier de una convolución es el producto de las transformadas de las funciones que convolucionan. Por lo tanto, la transformada de Fourier del cambio de la densidad es igual al producto de la transformada de Fourier de  $u$  por la transformada de Fourier de  $\chi$  (Ecuación M.3).

$$\delta\rho(\mathbf{r}, t) = \int u(\hat{\mathbf{r}}, \omega) \chi(\mathbf{r}; \hat{\mathbf{r}}, \omega) d\hat{\mathbf{r}} \quad (\text{M.3})$$



## Anexo Ñ. Script usado para el cálculo de optimización geométrica, frecuencias de vibración, el análisis de Bader y el espectro de absorción

En la Tabla Ñ.1 se muestran el código usado por el software ADF/2013 para el cálculo de optimización geométrica, de frecuencias de vibración, el análisis de Bader y el espectro de absorción uv-vis de nuestros cúmulos.<sup>[79]</sup>

Líneas de código	Descripción
<b>INTEGRATION</b> <i>min med máx</i> <small>[A, B, C, D]</small>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Invoca el método de integración numérica de Voronoi con una precisión inicial de <i>med</i> dígitos significativos y conforme converge entre los valores <i>min</i> &lt; <i>med</i> &lt; <i>máx</i>.</li> </ul>
<b>XC</b> <sup>[A, B, C, D]</sup> <b>GGA PBE</b> <sup>[A, B, C, D]</sup> <b>END</b> <sup>[A, B, C, D]</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Define el funcional de intercambio y correlación. <ul style="list-style-type: none"> <li>● Fija el funcional al de Perdew-Burke-Ernzerhof GGA.</li> </ul> </li> <li>● Marca el final del bloque de código.</li> </ul>
<b>BASIS</b> <sup>[A, B, C, D]</sup> <b>Type TZP</b> <sup>[A, B, C, D]</sup> <b>END</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Define la base de orbitales de espín. <ul style="list-style-type: none"> <li>● Fija la base a la TZP.</li> </ul> </li> </ul>
<b>RELATIVISTIC Scalar ZORA</b> <small>[A, B, C, D]</small>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Invoca efectos relativistas a través de la ZORA.</li> </ul>
<b>BADER</b> <sup>[C]</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Invoca el cálculo de las propiedades asociadas al análisis poblacional de Bader.</li> </ul>
<b>GEOMETRY</b> <sup>[A, B, C, D]</sup> <b>Optim cartesian</b> <sup>[A]</sup> <b>Converge E=tol Grad=tol</b> <sup>[A]</sup> <b>Step Rad=máx Angle=máx</b> <sup>[A]</sup> <b>Frecuencias</b> <sup>[B]</sup> <b>END</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Define el procedimiento de optimización de geometría. <ul style="list-style-type: none"> <li>● Indica que la minimización se realiza en coordenadas cartesianas.</li> <li>● Criterio de convergencia para la energía y su gradiente.</li> <li>● Indica el límite superior a cambios en las longitudes y ángulos de enlace.</li> <li>● Invoca el cálculo de las frecuencias de vibración.</li> </ul> </li> </ul>
<b>EXCITATIONS</b> <sup>[D]</sup> <b>ALLOWED</b> <sup>[D]</sup> <b>LOWEST</b> <i>num</i> <sup>[D]</sup> <b>END</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Define el cálculo de las energías de excitación singlete-singlete y singlete-triplete. <ul style="list-style-type: none"> <li>● Solo permite representaciones irreducibles con fuerza del oscilador no cero.</li> <li>● Número de energías de excitación por representación irreducible.</li> </ul> </li> </ul>
<b>SCF</b> <sup>[A, D]</sup> <b>LISTi</b> <b>Iterations 300</b> <sup>[A, D]</sup> <b>END</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Regula el método de campo auto-cosistente. <ul style="list-style-type: none"> <li>● Invoca el método LISTi<sup>[94]</sup> para acelerar la convergencia.</li> <li>● Establece el número máximo de ciclos permitidos.</li> </ul> </li> </ul>
<b>ATOMS</b> <sup>[A, B, C, D]</sup> <b>Atom Coords</b> <b>END</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Define el tipo y posición de cada átomo. <ul style="list-style-type: none"> <li>● Indica el símbolo químico de cada átomo y sus coordenadas.</li> </ul> </li> </ul>
<b>Unrestricted</b> <sup>[A, B, C, D]</sup> <b>CHARGE</b> <i>q</i> <i>σ</i> <sup>[A, B, C, D]</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Invoca un esquema de cálculo para cúmulos con electrones desapareados.</li> <li>● Fija la carga neta y la polarización neta del espín.</li> </ul>

---

## Bibliografía

---

- [1] K. Saha, S. S. Agasti, C. Kim, X. Li & V. M. Rotello. Gold nanoparticles in chemical and biological sensing. *Chem. Rev.* 112 (2012) 2739-2779.
- [2] K. Zheng, X. Yuan, N. Goswami, Q. Zhang & J. Xie. Recent advances in the synthesis, characterization, and biomedical applications of ultrasmall thiolated silver nanoclusters. *RSC Adv.* 4 (2014) 60581-60596.
- [3] M. Cui, Y. Zhao & Q. Song. Synthesis, optical properties and applications of ultra-small luminescent gold nanoclusters. *Trends Anal. Chem.* 57 (2014) 73-82.
- [4] G. Ajnai, A. Chiu, T. Kan, C. C. Cheng, T. H. Tsai & J. Chang. Trends of gold nanoparticle-based drug delivery system in cancer therapy. *J. Exp. Clin. Med.* 6 (2014) 172-178.
- [5] O. S. Adeyemi & F. A. Sulaiman. Evaluation of metal nanoparticles for drug delivery systems. *J. Biomed. Res.* 29 (2015) 145-149.
- [6] Y. Zhang, T. P. Shareena Dasari, H. Deng & H. Yu. Antimicrobial activity of gold nanoparticles and ionic gold. *J. Environ. Sci. Health C* 33 (2015) 286-327.
- [7] H. H. Lara, N. V. Ayala-Nuñez, L. Ixtepan-Turrent & C. Rodriguez-Padilla. Mode of antiviral action of silver nanoparticles against HIV-1. *J. Nanobiotechnology* 8 (2010) 1-10.
- [8] M. C. Bowman, T. E. Ballard, C. J. Ackerson, D. L. Feldheim, D. M. Margolis & C. Melander. Inhibition of HIV fusion with multivalent gold nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 6896-6897.
- [9] J. W. Alexander. History of the medical use of silver. *Surg. Infect.* 10 (2009) 289-292.
- [10] Y. Tao, M. Li, J. Ren & X. Qu. Metal nanoclusters: novel probes for diagnostic and therapeutic applications. *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 8636-8663.
- [11] B. M. Barngrover & C. M. Aikens. Incremental binding energies of gold(I) and silver(I) thiolate clusters. *J. Phys. Chem.* 115 (2011) 11818-11823.
- [12] A. Q. Zhang, L. J. Cai, L. Sui, D. J. Qian & M. Chen. Reducing properties of polymers in the synthesis of noble metal nanoparticles. *Polym. Rev.* 53 (2013) 240-276.
- [13] L. Gell, L. Lehtovaara & H. Häkkinen. Superatomic S<sup>2</sup> silver clusters stabilized by a thiolate-phosphine monolayer: insight into electronic and optical properties of Ag<sub>14</sub>(SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>)<sub>12</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>8</sub> and Ag<sub>16</sub>(SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>)<sub>14</sub>(DPPE)<sub>4</sub>. *J. Phys. Chem A* 118 (2014) 8351-8355.
- [14] Y. Lu & W. Chen. Sub-nanometre sized metal clusters: from synthetic challenges to the unique property discoveries. *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 3594-3623.

- [15] J. Yang & R. Jin. New advances in atomically precise silver nanoclusters. *ACS Materials Lett.* 1 (2019) 482–489.
- [16] A. Desireddy, B. E. Conn, J. Guo, B. Yoon, R. N. Barnett, B. M. Monahan, K. Kirschbaum, W. P. Griffith, R. L. Whetten, U. Landman & T. P. Bigioni. Ultrastable silver nanoparticles. *Nature* 501 (2013) 399-402.
- [17] H. Yang, Y. Wang, H. Huang, L. Gell, L. Lehtovaara, S. Malola, H. Häkkinen & N. Zheng. All-thiol-stabilized Ag<sub>44</sub> and Au<sub>12</sub>Ag<sub>32</sub> nanoparticles with single-crystal structures. *Nat. Commun.* 4 (2013) 1-8.
- [18] Z. Wu, E. Lanni, W. Chen, M. E. Bier, D. Ly & R. Jin. High yield, large scale synthesis of thiolate-protected Ag<sub>7</sub> clusters. *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 16672-16674.
- [19] R. Jin. Atomically precise metal nanoclusters: stable sizes and optical properties. *Nanoscale* 7 (2015) 1549-1565.
- [20] C. P. Joshi, M. S. Bootharaju & O. M. Bakr. Tuning properties in silver clusters. *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 3023-3035.
- [21] Z. Ma, P. Wang, L. Xiong & Y. Pei. Thiolate-protected gold nanoclusters: structural prediction and the understandings of electronic stability from first principles simulations. *WIREs Comput Mol Sci* 7 (2017) e1315.
- [22] I. G. Dance. The structural chemistry of metal thiolate complexes. *Polyhedron* 5 (1986) 1037-1104.
- [23] J. A. S. Howell. Structure and bonding in cyclic thiolate complexes of copper, silver and gold. *Polyhedron* 25 (2006) 2993-3005.
- [24] K. A. Kacprzak, O. Lopez-Acevedo, H. Häkkinen & H. Grönbeck. Theoretical characterization of cyclic thiolated copper, silver, and gold clusters. *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 13571-13576.
- [25] H. Grönbeck, M. Walter & H. Häkkinen. Theoretical characterization of cyclic thiolated gold clusters. *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 10268-10275.
- [26] O. M. Bakr, V. Amendola, C. M. Aikens, W. Wenseleers, R. Li, L. D. Negro, G. C. Schatz & F. Stellacci. Silver nanoparticles with broad multiband linear optical absorption. *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 5921-5926.
- [27] C. P. Joshi, M. S. Bootharaju, M. J. Alhilaly & O. M. Bakr. [Ag<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>: the “golden” silver nanoparticle. *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 11578–11581.
- [28] M. Walter, J. Akola, O. Lopez-Acevedo, P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, R. L. Whetten, H. Grönbeck & H. Häkkinen. A unified view of ligand-protected gold clusters as superatom complexes. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 105 (2008) 9157-9162.
- [29] W. W. Xu, B. Zhu, X. C. Zeng & Y. Gao. A grand unified model for liganded gold clusters. *Nat. Commun.* 7 (2016) 1-8.

- [30] L. Pauling. *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell university press 260 (1960) 3175-3187.
- [31] S. N. Khanna & P. Jena. Assembling crystals from clusters. *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992) 1664-1668.
- [32] P. Ball. A new kind of alchemy. *New. Sci.* 186 (2005) 30 –33.
- [33] J. Akola, M. Walter, R. L. Whetten, H. Häkkinen & H. Grönbeck. On the structure of thiolate-protected Au<sub>25</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 3756-3757.
- [34] A. Das & T. Ferbel. *Introducción to nuclear and particle physics*. World Scientific Segunda edición (2003) 313-343.
- [35] M. A. Tofanelli, K. Salorinne, T. W. Ni, S. Malola, B. Newell, B. Phillips, H. Häkkinen & C. J. Ackerson. Jahn–Teller effects in Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>. *Chem. Sci.* 7 (2016) 1882–1890.
- [36] H. Xiang, S. H. Wei & X. Gong. Structures of [Ag<sub>7</sub>(SR)<sub>4</sub>]<sup>−</sup> and [Ag<sub>7</sub>(DMSA)<sub>4</sub>]<sup>−</sup>. *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 7355-7360.
- [37] J. P. Perdew, K. Burke & M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865-3868.
- [38] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953-17979.
- [39] G. Kresse & J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169-11186.
- [40] F. Bertorelle, R. Hamouda, D. Rayane, M. Broyer, R. Antoine, P. Dugourd, L. Gell, A. Kulesza, R. Mitrić & V. Bonačić-Koutecký. Synthesis, characterization and optical properties of low nuclearity liganded silver clusters: Ag<sub>31</sub>(SG)<sub>19</sub> and Ag<sub>15</sub>(SG)<sub>11</sub>. *Nanoscale* 5 (2013) 5637-5643.
- [41] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuß. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements. *Theor. Chim. Acta* 77 (1990), 123-141.
- [42] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098-3100.
- [43] T. Yanai, D. P. Tew b, N. C. Handy. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chem. Phys. Lett.* 393 (2004) 51–57.
- [44] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy & J. J. P. Stewart. AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model. *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902-3909.
- [45] M. S. Kim, M. A. Abbas & J. H. Bang. Ag<sub>16</sub>(SG)<sub>9</sub> nanoclusters as a light harvester for metal-cluster-sensitized solar cells. *Bull. Korean Chem. Soc.* 37 (2016) 791-792.
- [46] S. Wickramasinghe, A. Atnagulov, B. Yoon, R. N. Barnett, W. P. Griffith, U. Landman & T. P. Bigioni. M<sub>3</sub>Ag<sub>17</sub>(SPh)<sub>12</sub> nanoparticles and their structure prediction. *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 11550–11553.

- [47] R. F. W. Bader. A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chem. Rev.* 91 (1991) 893-928.
- [48] G. Kresse & D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758–1775.
- [49] T. H. J. Niedermeyer & M. Strohal. mMass as a software tool for the annotation of cyclic peptide tandem mass spectra. *PLoS One* 9 (2012) e44913.
- [50] W. Tang, E. Sanville & G. Henkelman. A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias. *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 084204.
- [51] J. P. Perdew. In *Electronic Structure of Solids '91*. Akademie Verlag: Berlin (1991) 11-20.
- [52] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh & C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671-6687.
- [53] J. M. Shi, F. M. Peeters, G. Q. Hai & J. T. Devreese. Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B* 48 (1993) 4978.
- [54] M. E. Casida. In *recent advances in density functional methods, Part I*. World Scientific Singapore (1995).
- [55] M. E. Casida. In *recent developments and applications of modern density functional theory*. Elsevier: Amsterdam (1996).
- [56] M. A. L. Marques, A. Castro, G. F. Bertsch & A. Rubio. Octopus: a first-principles tool for excited electron–ion dynamics. *Comput. Phys. Commun.* 151 (2003) 60–78.
- [57] B. H. Bransden & C. J. Joachain. *Quantum Mechanics*. Pearson Prentice Hall Segunda edición (2000) 56-57, 82, 100, 399-402, 492.
- [58] F. Jensen. *Introduction to computational chemistry*. Wiley Segunda edición (2007) 82-86, 92-93, 192-198, 222-225, 277-280, 492-494.
- [59] R. Chang. *Química*. McGraw-Hill Séptima Edición (2013) 41-42.
- [60] M. Born & J. R. Oppenheimer. On the quantum theory of molecules. *Ann. Phys.* 84 (1927) 457-484.
- [61] R. G. Parr & W. Yang. *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford University Press (1989) 5-7, 14-16, 51-53, 142-145.
- [62] D. S. Sholl & J. A. Steckel. *Density functional theory a practical introduction*. Wiley (2009) 10-14.
- [63] L. D. Hoffmann & G. L. Bradley. *Calculus for business, economics, and the social and life sciences*. McGraw Hill Décima edición (2010) 613-614.

- [64] L. J. Norrby. Why is mercury liquid? Or, why do relativistic effects not get into chemistry textbooks? *J. Chem. Educ.* 68 (1991) 110-113.
- [65] H. Schmidbaur, S. Cronje, B. Djordjevic & O. Schuster. Understanding gold chemistry through relativity. *Chem. Phys.* 311 (2005) 151-161.
- [66] C. E. Housecroft & A. G. Sharpe. *Inorganic chemistry*. Pearson Education Cuarta edición (2012) 104-105.
- [67] D. P. Chong. Recent advances in density functional methods. *World Scientific Volumen uno* (1995) 155-192.
- [68] M. A. L. Marques, N. T. Maitra, F. M. S. Nogueira E. K. U. Gross & A. Rubio. *Fundamentals of time-dependent density functional theory*. Springer Science & Business Media Volumen 837 (2012) 57.
- [69] M. E. Casida & M. Huix-Rotllant. Progress in time-dependent density-functional theory. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 63 (2012) 287-323.
- [70] E. Runge & E. K. Gross. (1984). Density-functional theory for time-dependent systems. *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 997-1000.
- [71] P. A. Dirac. Note on exchange phenomena in the Thomas atom. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* 26 (1930) 376-385.
- [72] J. Frenkel. *Wave mechanics; advanced general theory*. Oxford University press (1934) 68-75.
- [73] A. L. Fetter & J. D. Walecka. *Quantum theory of many-particle systems*. McGraw-Hill (1971) 172-175.
- [74] S. J. A. Van Gisbergen, F. Kootstra, P. R. T. Schipper, O. V. Gritsenko, J. G. Snijders & E. J. Baerends. Density-functional-theory response-property calculations with accurate exchange-correlation potentials. *Phys. Rev. A* 57 (1998) 2556-2571.
- [75] A. Castro, H. Appel, M. Oliveira, C. A. Rozzi, X. Andrade, F. Lorenzen, M. A. L. Marques, E. K. U. Gross & A. Rubio. Octopus: a tool for the application of time-dependent density functional theory. *Phys. Stat. Sol.* 243 (2006) 2465 – 2488.
- [76] M. E. Casida, T. A. Wesolowski. Generalization of the Kohn–Sham equations with constrained electron density formalism and its time-dependent response theory formulation. *Int. J. Quantum Chem.* 96 (2004) 577–588.
- [77] D. F. Griffiths & D. J. Higham. *Numerical methods for ordinary differential equations*. Springer (2010) 109-112.
- [78] I. N. Levine. *Química cuántica*. Prentice Hall Quinta edición (2001) 413-415, 495-496.
- [79] *Scientific Computing & Modelling. Amsterdam Density Functional (ADF) Manual*. (2013) 13, 31, 48, 80, 102, 150, 196, 268, 284, 288, 316.

- [80] D. C. Langreth & J. P. Perdew. Theory of nonuniform electronic systems. I. Analysis of the gradient approximation and a generalization that works. *Phys. Rev. B* 21 (1980) 5469-5493.
- [81] D. C. Langreth & M. J. Mehl. Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties. *Phys. Rev. B* 28 (1983) 1809-1834.
- [82] L. Gell, A. Kulesza, J. Petersen, M. I. Röhr, R. Mitrić & V. Bonačić-Koutecký. Tuning structural and optical properties of thiolate-protected silver clusters by formation of a silver core with confined electrons. *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 14824-14831.
- [83] A. Baksi, M. S. Bootharaju, X. Chen, H. Häkkinen & T. Pradeep.  $\text{Ag}_{11}(\text{SG})_7$ : A new cluster identified by mass spectrometry and optical Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 21722–21729.
- [84] H. Grönbeck, A. Curioni & W. Andreoni. Thiols and disulfides on the Au(111) surface: the headgroup-gold interaction. *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 3839-3842.
- [85] G. H. Woehrle, L. O. Brown & J. E. Hutchison. Thiol-functionalized, 1.5-nm gold nanoparticles through ligand exchange reactions: scope and mechanism of ligand exchange. *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 2172-2183.
- [86] R. Balasubramanian, R. Guo, A. J. Mills & R. W. Murray. Reaction of  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{C}_{16}$  with thiols yields thiolate monolayer protected  $\text{Au}_{75}$  clusters. *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 8126-8132.
- [87] Y. Shichibu, Y. Negishi, T. Tsukuda & T. Teranishi. Large-scale synthesis of thiolated  $\text{Au}_{25}$  clusters via ligand exchange reactions of phosphine-stabilized  $\text{Au}_{11}$  clusters. *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 13464-13465.
- [88] J. Guo, S. Kumar, M. Bolan, A. Desireddy, T. P. Bigioni & W. P. Griffith. Mass spectrometric identification of silver nanoparticles: the case of  $\text{Ag}_{32}(\text{SG})_{19}$ . *Anal. Chem.* 84 (2012) 5304–5308.
- [89] M. Colín. Propiedades estructurales y electrónicas de cúmulos subnanométricos de plata (Ag) funcionalizados. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México (2018).
- [90] E. Prince. International tables for crystallography. Volumén C Mathematical, physical and chemical tables. Kluwer Academic Publishers, Tercera edición, (2004) 818-883.
- [91] Æ. Frisch, H. P. Hratchian, R. D. Dennington II, T. A. Keith, J. Millam, A. B. Nielsen, A. J. Holder & J. Hiscocks. GaussView 5 Reference. Gaussian, Inc. & Semichem, Inc. (2009).
- [92] G. Te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. F. Guerra, S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler. Chemistry with ADF. *J. Comput. Chem.* 22 (2001) 931–967.
- [93] C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde & E. J. Baerends. Towards an order-N DFT method. *Theor. Chem. Acc.* 99 (1998) 391-403.
- [94] Y. A. Wang, C. Y. Yam, Y. K. Chen & G. Chen. Communication: Linear-expansion shooting techniques for accelerating self-consistent field convergence. *J. Chem. Phys.* 134 (2011) 241103.