



Universidad de Sonora

**División de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Investigación en Física (DIFUS)**

MODELACIÓN, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS

Tesis para obtener el Grado de
Doctor en Ciencias (Física) que presenta:

RAMÓN ALEXIS ÁLVAREZ BAYONA

Director
Humberto Arizpe Chávez

Hermosillo (2019)

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

PRODUCTOS OBTENIDOS

Artículos publicados:

- **Ramón A.B. Alvarez**, Cortez-Valadez M, Bueno L. O. N, Hurtado R. B, Rocha-Rocha O, Delgado-Beleño Y, Flores-Acosta M. Vibrational properties of gold nanoparticles obtained by green synthesis. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 84, 2016, 191-195.
- **Ramón A. Alvarez-Bayona**, M. Cortez-Valadez, F.Martínez-Suárez, J.J.Cruz-Rivera, M. Flores-Acosta. Green synthesis of Au-Li nanoparticles using *Opuntia ficus-indica*, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 108, 2019, 169-173.
- **Ramón A.B. Alvarez**, Cortez-Valadez M., H. Arizpe Chávez, Flores-Acosta M. First-principles calculations of Gold and Silver clusters doped with Lithium atoms. *Physica E*, 109, 2019, 78-83.

Participación en Congresos:

- *Vibrational properties of Ag and Au nanoparticles obtained by green synthesis.* Congreso, IX International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, Mazatlán, Sinaloa (2016).
- *Cálculo de primeros principios de propiedades electrónicas de clusters bimetálicos Au-Li y Ag-Li usando la DFT.* Congreso Nacional de Física. Monterrey, Nuevo León (2017).

AGRADECIMIENTOS

En este presente trabajo agradezco a Dios, por brindarme salud, sabiduría y la oportunidad de lograr ésta meta.

A mí amada esposa, que no ha dejado de motivarme para continuar con mis estudios y sobre todo por su amor.

A mi hijo, que con cada sonrisa me regala un motivo para sacar adelante los proyectos propuestos.

A mis padres: Mario Espejo y gloria Bayona. Siempre estuvieron a mi lado dándome consejos y brindándome su apoyo incondicional.

A mis hermanos que siempre han estado en los momentos difíciles.

A los Doctores: Dr. Mario Flores Acosta y Dr. Manuel Cortez Valadez, Humberto Arizpe. Por permitirme ser parte de su grupo de investigación, su asesoría y su apoyo en esta etapa de mi vida.

Al Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora (DIFUS) por permitirme ser parte de su cuerpo estudiantil.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico otorgado durante mi estadía en México.

A mis compañeros: Ricardo, Roldán, Rocha, Ramiro, Luis Iván, Gregorio, Carlos, Yoli, Nohemí y Patricia, por todos esos momentos compartidos en estos últimos años.

Los experimentos de microscopía electrónica fueron realizados en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de Transmisión de la Universidad de Sonora. ¡Gracias!

RESUMEN

En la actualidad, los campos de estudio de la nanociencia y la nanotecnología están interesados en la fabricación y control de los nanomateriales. En ese sentido, se han logrado avances significativos en la síntesis de diversos nanomateriales (principalmente metálicos y semiconductores) y en la formación de nuevos nanocompuestos (aleaciones nanométricas bi- y tri- metálicas, nanopartículas funcionalizadas con alótropos de carbono, etc.), los cuales han sido aplicados en la prevención y el tratamiento de enfermedades, celdas solares, electrónica, fabricación de dispositivos, nanomateriales que puedan ser útiles en la industria, entre otros. Por tanto, en este trabajo de tesis se planteó un método para la síntesis de nanopartículas de oro (Au), plata (Ag) y nanopartículas bimetálicas de litio-oro (Li-Au) y litio-plata (Li-Ag), las cuales, fueron obtenidas utilizando un método de síntesis verde mediante el extracto de la planta *Opuntia ficus-indica* como agente reductor y estabilizador. Las nanopartículas se sintetizaron en medio coloidal y fueron medidas dimensionalmente empleando el microscopio electrónico de transmisión (TEM). Las propiedades ópticas fueron estudiadas en cada una de las muestras después de la síntesis de nanopartículas, mediante espectroscopia UV/Vis y espectroscopia Raman. Complementariamente (como una segunda parte de la tesis) fueron estudiadas estructuras sub-nanométricas en la modelación de clusters mono y bimetálicos de Ag_n , Au_n , Au_nLi_x y Ag_nLi_x ($n = 2 - 20$ átomos y $x = 1 - 4$ átomos). Se calculó el potencial de ionización vertical, afinidad electrónica vertical, potencial químico, dureza molecular y modos de vibración Raman fueron estudiados, encontrándose con un modo de vibración característico de tipo “respiración radial” con gran intensidad presente en todos los casos estudiados. Cada uno de los cálculos realizados se llevó a cabo haciendo uso del paquete computacional GAUSSIAN 09 y la interfaz gráfica GaussView 5.0. Los resultados teóricos obtenidos fueron realizados empleando la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) con el funcional híbrido B3LYP (Becke’s three-parameter Exchange functional and the gradient corrected functional of Lee, Yang and Parr) en combinación del conjunto base LANL2DZ.

Palabras claves: Clusters, nanopartículas, Raman, síntesis verde.

ABSTRACT

The fields of study of nanoscience and nanotechnology are currently interested in the manufacture and control of nanomaterials. In this sense, significant advances have been achieved in the synthesis of various nanomaterials (mainly metallic and semiconductor), in the formation of new nanocomposites (nanometric alloys, nanoparticles functionalized with carbon allotropes, etc.), which have been applied in the prevention and treatment of diseases, solar cells, electronics, manufacture of devices that may be useful in industry, among others. Therefore, in this thesis work, gold (Au), silver (Ag) and bimetallic lithium-gold (Li-Au) and lithium-silver (Li-Ag) nanoparticles were obtained, which were synthesized using a green synthesis method using the *Opuntia ficus-indica* plant extract as a reducing and stabilizing agent. The nanoparticles were obtained in colloidal medium and measured dimensionally using the transmission electron microscope (TEM). The optical properties were studied in each sample after nanoparticle synthesis, by UV/Vis spectroscopy and Raman spectroscopy. Complementarily (as a second part of the thesis) sub-nanometric structures were studied in the modeling of mono and bi-metallic clusters of Ag_n , Au_n , Au_nLi_x and Ag_nLi_x ($n=2-20$ atoms and $x=1-4$ atoms), where the potential of vertical ionization, vertical electronic affinity, chemical potential, molecular hardness and Raman vibration modes were calculated, finding a characteristic vibration mode of "radial respiration" type with great intensity present in all the studied cases. Each of the calculations was carried out using the GAUSSIAN 09 software and the GaussView 5.0 graphical interface. The theoretical results were obtained using the density functional theory (DFT) with the functional hybrid B3LYP (Becke's three-parameter Exchange functional and the gradient corrected functional of Lee, Yang and Parr) in combination with the base set LANL2DZ.

Keywords: Clusters, Nanoparticles, Raman and Green Synthesis.

CONTENIDO

1. Introducción	1
Referencias	3
2. Antecedentes	8
2.1 Métodos de síntesis usados para obtener nanopartículas	10
2.2 Clusters Metálicos	13
2.3 Técnicas de Caracterización	15
2.3.1 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	15
2.3.2 Espectroscopia Raman	17
2.3.3 Espectroscopia de la luz Ultravioleta-visible	19
Referencias	21
3. Metodología y Marco Teórico	25
3.1 Metodología Computacional	25
3.1.1 Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT)	26
3.1.2 Potencial Químico, Dureza y Blandura	41
3.2 Metodología Experimental	45
Referencias	46
4. Resultados	48
4.1 Resultados Experimentales	48
4.2 Resultados Teóricos	56
4.2.1 Estructuras moleculares objetos de estudio	57
4.2.2 Estructuras moleculares de Au-Li objetos de estudio	60
4.2.2.1 Propiedades electrónicas de los cluster Au-Li	62
4.2.2.2 Afinidad electrónica vertical	63
4.2.2.3 Potencial de ionización vertical	65
4.2.2.4 Dureza química	68
4.2.2.5 Potencial químico	70
4.2.2.6 Segunda diferencia de energía	72
4.2.2.7 Cálculos vibracionales de clusters por DFT	74
4.2.3 Estructuras moleculares de Ag-Li objetos de estudio	78
4.2.3.1 Propiedades electrónicas de los clusters Ag-Li	79
4.2.3.2 Afinidad electrónica vertical	81
4.2.3.3 Potencial de ionización vertical	83
4.2.3.4 Dureza química	85
4.2.3.5 Potencial químico	87
4.2.3.6 Segunda diferencia de energía	89
5. Conclusiones	91
Referencias	92
Apéndice 1	97
Apéndice 2	99

LISTA DE TABLAS

No.	Nombre	Pág.
4.1	Clusters metálicos de Li_n , Au_n y Ag_n ($n = 2-20$) modelados con DFT en el nivel aproximación B3LYP conjunto de bases con la LANL2DZ	59
4.2	Clusters metálicos de Au_nLi_x y ($n = 1-19$ y $x=1-4$) modelados con DFT en el nivel aproximación B3LYP conjunto de bases con la LANL2DZ	61
4.3	Energías neutra, catión y anión de los clusters Au_n y Au_nLi_x y ($n = 1-19$ y $x=1-4$)	63
4.4	Afinidad electrónica de cluster (eV) Au_n y $Au_{n-x}Li_x$ ($n=2-20$, $x=1-4$)	64
4.5	Potencial de ionización vertical de los clusters (eV) Au_n y $Au_{n-x}Li_x$ ($n=2-20$, $x=1-4$)	66
4.6	Dureza de los clusters (eV) Au_n y Au_nLi_x ($n=2-20$, $x=1-4$)	69
4.7	Potencial químico de los clusters (eV) Au_n y Au_nLi_x ($n=2-20$, $x=1-4$)	71
4.8	Segunda diferencia de energía de los clusters (eV) Au_n y Au_nLi_x ($n=2-20$, $x=1-4$)	73
4.9	Ubicación e intensidad de los RBM en los Au clusters predicho por DFT al nivel B3LYP	75
4.10	Ubicación, intensidad de los RBM y energía en los clusters de Au_nLi_x predicho por DFT al nivel B3LYP	78
4.11	Clusters metálicos de Ag_nLi_x y ($n = 1-19$ y $x=1-4$) modelados con DFT en el nivel aproximación B3LYP con el conjunto base LANL2DZ	79
4.12	Energías neutras. Catión y anión de los clusters Ag_n y Ag_nLi_x y ($n = 1-19$ y $x=1-4$)	81
4.13	Afinidad electrónica de los clusters (eV) Ag_n y Ag_nLi_x ($n=2-20$, $x=1-4$)	82
4.14	Potencial de ionización vertical de los clusters (eV) Ag_n y Ag_nLi_x ($n=2-20$, $x=1-4$)	84
4.15	Dureza química de los clusters (eV) Ag_n y Ag_nLi_x ($n=2-20$, $x=1-4$)	86
4.16	Potencial químico de los clusters (eV) Ag_n y Ag_nLi_x ($n=2-20$, $x=1-4$)	88
4.17	Segunda diferencia de energía de los clusters (eV) Ag_n y Ag_nLi_x ($n=2-20$, $x=1-4$)	89

LISTA DE FIGURAS

No.	Nombre	Pág.
2.1	a) material 2D b) material en 1D y c) material en 0D pozo cuántico	9
2.2	Algunas formas geométricas que presentan las nanopartículas metálicas y bimetálicas	10
2.3	Diagrama esquemático del método coloidal en la síntesis de nanopartículas	11
2.4	Diagrama esquemático de la reducción fotoquímica [Colloids and Surfaces B, 148, 2016, 317-323]	11
2.5	Diagrama esquemático de la irradiación por microondas [RSC Adv., 2015, 5, 44756-44763]	12
2.6	Diagrama esquemático del método de Sol-Gel en la síntesis de nanomateriales	12
2.7	Diagrama esquemático del método de síntesis verde para la obtención de nanomateriales	13
2.8	Evolución de la dispersión vs el número de átomos de partícula	14
2.9	Evolución del HOMO-LUMO con el número de átomos de una partícula	15
2.10	Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL JEM2010F. De la Universidad de Sonora	17
2.11	Diagrama de la dispersión Raman, mecanismos de los efectos Stokes y anti-Stokes	18
2.12	Espectrómetro Raman Olympus BX41 de Olympus	19
2.13	Ilustración esquemática de la resonancia del plasmón de superficie [Catal. Sci. Technol., 2016,6, 320]	20
2.14	Espectrómetro Perkin Elmer Lambda 19 UV/VIS/NIR	21
3.1	Ciclo autoconsistente para obtener las ecuaciones de Kohn-Sham	37
3.2	Formas típicas para los orbitales de “todos los electrones” y los “pseudo-orbitales”	41
3.3	Diagrama del proceso de síntesis verde para obtener nanopartículas	45
3.4	Diagrama del proceso de síntesis verde para obtener nanopartículas bimetálicas	46
4.1	Imágenes TEM de nanopartículas de oro sintetizadas usando el extracto de la planta <i>opuntia ficus indica</i>	48
4.2	Imágenes TEM de nanopartículas de plata sintetizadas usando el extracto de la planta <i>opuntia ficus indica</i>	49
4.3	Imágenes TEM de nanopartículas bimetálicas de Ag-Li (a) y Au-Li (b) sintetizadas usando el extracto de la planta <i>opuntia ficus indica</i>	50
4.4	Espectro de Absorción Óptica de nanopartículas de Au	51
4.5	Espectro de Absorción Óptica de nanopartículas de Ag	52
4.6	Espectro de Absorción Óptica de Nanopartículas de Au-Li (a) y Ag-Li (b) en extracto de <i>Opuntia ficus-indica</i>	53
4.7	Espectro Raman de nanopartículas de Au en extracto de <i>Ofi</i>	54
4.8	Espectro Raman de nanopartículas de Au-Li en extracto de <i>Ofi</i>	55
4.9	Afinidad electrónica con el tamaño del Cluster	65
4.10	Potencial de ionización con el tamaño del cluster	67
4.11	Dureza química con el tamaño del cluster	70
4.12	Potencial químico con el tamaño del cluster	72
4.13	1 Segunda diferencia de energía de Au_n y Au_nLi_x ($n=2-20$, $x=1-4$)	74
4.14	cálculos de vibración a nivel DFT/B3LYP aproximación de los modos de respiración radial (RMB) en pequeños grupos de Au_n ($n = 2-20$ átomos)	75
4.15	DFT cálculos de vibración a nivel DFT/B3LYP aproximación de los modos de respiración radial (RMB) en clusters de Au_nLi_x ($n=1-19$, $x=1-4$)	77
4.16	Afinidad electrónica con el tamaño del Cluster	83
4.17	Potencial de ionización con el tamaño del Cluster	85
4.18	Dureza química con el tamaño del Cluster	87
4.19	Potencial químico con el tamaño del Cluster	88
4.20	Segunda diferencia de energía de Ag_n y Ag_nLi_x ($n=2-20$, $x=1-4$)	90

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la síntesis y estabilización de nanopartículas representa un gran reto para la comunidad científica en las áreas de ciencias de los materiales e ingeniería. Las aplicaciones y las propiedades físicas de las nanopartículas cambian significativamente con relación a su tamaño, forma o matriz que las contenga [1,2]. Varios métodos de síntesis químicos y físicos, como sol-gel [3-4], reducción química [5], ablación láser [6], termólisis [7], entre otros, se utilizan en la fabricación de diferentes tipos de nanopartículas [8-11]. Entre los metales más estudiados en la síntesis de nanomateriales, se encuentran las nanopartículas de oro (AuNPs) y las nanopartículas de plata (AgNPs). Las AuNPs son usadas ampliamente en biomedicina [12]. Por ejemplo, se reporta el uso de nanopartículas metálicas en terapias fototérmicas para la destrucción de células cancerígenas, encontrando que en ausencia de las AuNPs se cuadruplica la energía necesaria para matar las células malignas [13], El-Sayed y colaboradores, utilizan nanopartículas de oro como biosensores que podrían ser útiles para el diagnóstico de células cancerosas vivas epiteliales orales *in vivo* e *in vitro* [14]. Además, nanopartículas de oro con fármacos o genes ofrecen la posibilidad de un mayor control y una mayor eficacia terapéutica [15]. Por otro lado, las AgNPs son comúnmente aplicadas en la eliminación de bacterias debido a sus propiedades antibacterianas [16] y, de igual manera que las AuNPs, se han utilizado para el tratamiento en contra de células cancerosas [17]. Tanto las AuNPs como las AgNPs se han utilizado recientemente en aplicaciones catalíticas [18-20]. Las AuNPs muestran buena actividad catalítica para la oxidación de CO [21], también se reporta que las AgNPs formadas *in situ*, son un catalizador activo para compuestos nitro aromáticos a aminas en medio acuoso [22], así como también, se han utilizado catalizadores para la oxidación selectiva del estireno en fase gaseosa. [23]. Por otra parte, muchos métodos de síntesis son usados para la obtención de nanopartículas. Por ejemplo, sol gel, ablación láser, molienda de alta energía, síntesis solvotermal, síntesis verde, entre otros. En este trabajo de tesis, se utilizó éste último. La síntesis verde, es uno de los métodos más atractivos utilizados en la actualidad, por ser un método económico, eficaz y amigable con el medio ambiente [24-27]. Mediante este método ha sido posible obtener nanopartículas monometálicas, bimetálicas y semiconductoras [28-30], con aplicaciones en electrónica, en

catálisis, en biomedicina, antimicrobianas, en tratamientos de fototerapia para el tratamiento de tumores, etc. [31-35]. Se utilizó el extracto de la planta nopal *Opuntia ficus-indica* (*ofi*) usado como agente reductor y estabilizador de las nanopartículas. Se usaron las técnicas de caracterización convencionales conocidas, absorción óptica, espectroscopia Raman y el microscopio electrónico de transmisión (TEM).

Por otro lado, el estudio de estructuras sub-nanométricas o pequeños clusters ha tomado gran importancia en las últimas décadas. Se ha reportado que, además de presentar una dependencia con relación al tamaño y al cambio de sus propiedades, también presentan cambios con la adición de uno o más átomos a la estructura [36-43]. Entre los diferentes tipos de clusters, se encuentran los monometálicos, bimetálicos, iónicos, moleculares, semiconductores, fullerenos, etc. Por ejemplo, se reporta experimentalmente pequeños clusters de oro con 8 átomos con una actividad catalítica [44]. También, se han obtenido de clusters de 2 hasta 12 átomos de renio [45]. Además, utilizando la espectroscopia de disociación múltiple de fotones IR (FIR-MPD) se encontró un pico para Au₂₀ en 148 cm⁻¹. En esta tesis, se estudia, usando una modelación computacional de estructuras LiX (con X=Au, Ag). En el caso de sistemas bimetálicos analizados teóricamente, se encuentran reportes de optimización de clusters de Ag-Pd, Ag-Au y Pd-Pt [46-49], nanoaleaciones de Cu-Au, con hasta 56 átomos, modelados por el potencial de Gupta de muchos cuerpos [50], así como nanoestructuras de Ag-Au con posibles aplicaciones catalíticas y plasmónicas [51]. El estudio de la adsorción de metales de baja densidad (litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y francio) en superficies metálicas de cristal es un campo muy estudiado en la física de superficie para comprender los efectos que tienen éstos alcalinos para modificar la superficie del metal, además de otras aplicaciones tecnológicas, como reacciones catalíticas [52, 53]. En nuestro caso, se estudian los sistemas bimetálicos de Au-Li y Ag-Li. Son escasos los reportes encontrados de clusters de oro y plata dopados con átomos de litio. Ewald J. y colaboradores, reportan una investigación teórica y experimental clusters de germanio dopado con litio neutro y catiónico, Ge_nLi_m (n=5-10; m=1-4) mediante cálculos de DFT [54]. C. Sporea, reporta un estudio estructural y electrónico de grupos mixtos de silicio y litio Si_nLi_p⁺ (n=1-6, p=1-2) neutros y cargados individualmente usando la teoría de la densidad

funcional (DFT) con el funcional B3LYP [55]. La modelación y diseño de clusters, se caracteriza por buscar una configuración estructural más estable que ayude predictivamente a la creación de nuevos nanomateriales [56-58]. Así pues, en este trabajo, se optimizaron clusters de Au y Ag. También, se realizó un estudio de las propiedades vibracionales para clusters bimetalicos de Au-Li utilizando la DFT con el funcional hibrido B3LYP (3-parameter, Lee-Yang-Parr) en combinación con el conjunto base LANL2DZ (Los Álamos National Laboratory and double-zeta). Adicionalmente, se analizan los parámetros de estabilidad estructural para cada configuración, como: potencial de ionización vertical, afinidad electrónica vertical, dureza molecular y potencial químico.

REFERENCIAS

- [1] Gómez-Pérez, J., Dobó, D. G., Juhász, K. L., Sápi, A., Haspel, H., Kukovecz, Á., & Kónya, Z. (2017). Photoelectrical response of mesoporous nickel oxide decorated with size controlled platinum nanoparticles under argon and oxygen gas. *Catalysis Today*, 284, 37-43.
- [2] Vasile, A., Scurtu, M., Munteanu, C., Teodorescu, M., Anastasescu, M., & Balint, I. (2016). Synthesis of well-defined Pt nanoparticles with controlled morphology in the presence of new types of thermosensitive polymers. *Process Safety and Environmental Protection*.
- [3] Liu, R., Xie, Z. M., Fang, Q. F., Zhang, T., Wang, X. P., Hao, T., ... & Dai, Y. (2016). Nanostructured yttria dispersion-strengthened tungsten synthesized by sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 657, 73-80
- [4] Guo, L., Feng, W., Liu, X., Lin, C., Li, B., & Qiang, Y. (2015). Sol-gel synthesis of antibacterial hybrid coatings on titanium. *Materials Letters*, 160, 448-451.
- [5] Wang, H., Qiao, X., Chen, J., & Ding, S. (2005). Preparation of silver nanoparticles by chemical reduction method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 256(2-3), 111-115.
- [6] Ganjali, M., Vahdatkhah, P., & Marashi, S. M. B. (2015). Synthesis of Ni Nanoparticles by Pulsed Laser Ablation Method in Liquid Phase. *Procedia Materials Science*, 11, 359-363.
- [7] Pottier, A., Chanéac, C., Tronc, E., Mazerolles, L., & Jolivet, J. P. (2001). Synthesis of brookite TiO₂ nanoparticles by thermolysis of TiCl₄ in strongly acidic aqueous media. *Journal of Materials Chemistry*, 11(4), 1116-1121.

- [8] Molina, J., Fernández, J., Del Rio, A. I., Bonastre, J., & Cases, F. (2014). Synthesis of Pt nanoparticles on electrochemically reduced graphene oxide by potentiostatic and alternate current methods. *Materials Characterization*, 89, 56-68.
- [9] Zhang, Z., & Zhu, W. (2015). Controllable synthesis and sintering of silver nanoparticles for inkjet-printed flexible electronics. *Journal of Alloys and Compounds*, 649, 687-693.
- [10] Leyva-Porras, C., Toxqui-Teran, A., Vega-Becerra, O., Miki-Yoshida, M., Rojas-Villalobos, M., García-Guaderrama, M., & Aguilar-Martínez, J. A. (2015). Low-temperature synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanoparticles by an acid assisted sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 647, 627-636.
- [11] Nakamoto, M., Kashiwagi, Y., & Yamamoto, M. (2005). Synthesis and size regulation of gold nanoparticles by controlled thermolysis of ammonium gold (I) thiolate in the absence or presence of amines. *Inorganica chimica acta*, 358(14), 4229-4236.
- [12] Min Hu, Jingyi Chen, Zhi-Yuan Li, Leslie Au, Gregory V. Hartland, Xingde Li d, Manuel Marquez e and Younan Xia. Gold nanostructures: engineering their plasmonic properties for biomedical applications. *Chem. Soc. Rev.*, 2006, 35, 1084-1094
- [13] Ivan H. El-Sayed, Xiaohua Huang, Mostafa A. El-Sayed. Selective laser photo-thermal therapy of epithelial carcinoma using anti-EGFR antibody conjugated gold nanoparticles. *Cancer Letters*, 239, 11, 2006, 129-135.
- [14] Ivan H. El-Sayed, Xiaohua Huang, and Mostafa A. El-Sayed. Surface Plasmon Resonance Scattering and Absorption of anti-EGFR Antibody Conjugated Gold Nanoparticles in Cancer Diagnostics: Applications in Oral Cancer. *Nano Lett.*, 2005, 5 (5), pp 829-834.
- [15] Dakrong Pissuwan, Takuro Niidome, Michael B. Cortie. The forthcoming applications of gold nanoparticles in drug and gene delivery systems. *Journal of Controlled Release*, 149, 1, 2011, 65-71.
- [16] Jose Ruben Morones, Jose Luis Elechiguerra, Alejandra Camacho, Katherine Holt, Juan B Kouri, Jose Tapia Ramirez and Miguel Jose Yacaman. The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology*, 2005, 16, 2346.
- [17] Petrov, P. D., Yoncheva, K., Gancheva, V., Konstantinov, S., & Trzebicka, B. (2016). Multifunctional block copolymer nanocarriers for co-delivery of silver nanoparticles and curcumin: Synthesis and enhanced efficacy against tumor cells. *European Polymer Journal*, 81, 24-33.
- [18] R. Meyer, C. Lemire, Sh. K. Shaikhutdinov, H. -J. Freund. Surface chemistry of catalysis by gold. *Gold Bulletin*, 2004, 37, 1-2, 72-124.
- [19] José Yacamán, Fuentes, J.M. Dominguez, The effect of shape and crystal structure of small particles on their catalytic activity. *Surface Science*, 106, , 1981, 472-477.
- [20] Claude R. Henry. Catalytic activity of supported nanometer-sized metal clusters. *Applied Surface Science*, 164, 2000, 252-259.

- [21] N Lopez, T.V.W Janssens, B.S Clausen, Y Xu, M Mavrikakis, T Bligaard, J.KNørskov. On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low-temperature CO oxidation. *Journal of Catalysis*, 223, 2004, 232-235.
- [22] Narayan Pradhan, Anjali Pal, Tarasankar Pal. Silver nanoparticle catalyzed reduction of aromatic nitro compounds. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 196, 2002, 247-257.
- [23] *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 196, 2002, 247-257
- [24] Machado, S., Pacheco, J. G., Nouws, H. P. A., Albergaria, J. T., & Delerue-Matos, C. (2015). Characterization of green zero-valent iron nanoparticles produced with tree leaf extracts. *Science of The Total Environment*, 533, 76-81.
- [25] Wang, Z., Xu, C., Li, X., & Liu, Z. (2015). In situ green synthesis of Ag nanoparticles on tea polyphenols-modified graphene and their catalytic reduction activity of 4-nitrophenol. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 485, 102-110.
- [26] Ramírez-Rodríguez, L. P., Cortez-Valadez, M., Bocarando-Chacon, J. G., Arizpe-Chávez, H., Flores-Acosta, M., Velumani, S., & Ramírez-Bon, R. (2014). Plasmon resonance and Raman modes in Pb nanoparticles obtained in extract of *Opuntia ficus-indica* plant. *Nano*, 9(06), 1450070.
- [27] Gardea-Torresdey, J. L., Parsons, J. G., Gomez, E., Peralta-Videa, J., Troiani, H. E., Santiago, P., & Yacaman, M. J. (2002). Formation and growth of Au nanoparticles inside live alfalfa plants. *Nano letters*, 2(4), 397-401.
- [28] Gautam, R. K., Rawat, V., Banerjee, S., Sanroman, M. A., Soni, S., Singh, S. K., & Chattopadhyaya, M. C. (2015). Synthesis of bimetallic Fe–Zn nanoparticles and its application towards adsorptive removal of carcinogenic dye malachite green and Congo red in water. *Journal of Molecular Liquids*, 212, 227-236.
- [29] Thema, F. T., Manikandan, E., Dhlamini, M. S., & Maaza, M. (2015). Green synthesis of ZnO nanoparticles via *Agathosma betulina* natural extract. *Materials Letters*, 161, 124-127.
- [30] Rahnama, A., & Gharagozlou, M. (2012). Preparation and properties of semiconductor CuO nanoparticles via a simple precipitation method at different reaction temperatures. *Optical and Quantum Electronics*, 44(6), 313-322.
- [31] Nayak, D., Ashe, S., Rauta, P. R., Kumari, M., & Nayak, B. (2016). Bark extract mediated green synthesis of silver nanoparticles: evaluation of antimicrobial activity and antiproliferative response against osteosarcoma. *Materials Science and Engineering: C*, 58, 44-52.
- [32] Ghaedi, M., Yousefinejad, M., Safarpour, M., Khafri, H. Z., & Purkait, M. K. (2015). *Rosmarinus officinalis* leaf extract mediated green synthesis of silver nanoparticles and investigation of its antimicrobial properties. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 31, 167-172.
- [33] Li, J., Rao, J., & Pu, K. (2018). Recent progress on semiconducting polymer nanoparticles for molecular imaging and cancer phototherapy. *Biomaterials*, 155, 217-235.

- [34] Duong, T., Li, X., Yang, B., Schumann, C., Albarqi, H. A., Taratula, O., & Taratula, O. (2017). Phototheranostic nanoplatform based on a single cyanine dye for image-guided combinatorial phototherapy. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 13(3), 955-963.
- [35] Jain, P. K., Huang, X., El-Sayed, I. H., & El-Sayed, M. A. (2008). Noble metals on the nanoscale: optical and photothermal properties and some applications in imaging, sensing, biology, and medicine. *Accounts of chemical research*, 41(12), 1578-1586.
- [36] Yasuda, H., & Mori, H. (1994). Cluster-size dependence of alloying behavior in gold clusters. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 31(1), 131-134.
- [37] Yasuda, H., & Mori, H. (1996). Effect of cluster size on the chemical ordering in nanometer-sized Au-75at% Cu alloy clusters. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 37(2), 181-186.
- [38] Haruta, M. (1997). Size-and support-dependency in the catalysis of gold. *Catalysis today*, 36(1), 153-166.
- [39] Haruta, M., Kobayashi, T., Sano, H., & Yamada, N. (1987). Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 C. *Chemistry Letters*, 16(2), 405-408.
- [40] Wallace, W. T., & Whetten, R. L. (2002). Coadsorption of CO and O₂ on selected gold clusters: Evidence for efficient room-temperature CO₂ generation. *Journal of the American Chemical Society*, 124(25), 7499-7505.
- [41] Kim, Y., Johnson, R. C., & Hupp, J. T. (2001). Gold nanoparticle-based sensing of "spectroscopically silent" heavy metal ions. *Nano Letters*, 1(4), 165-167.
- [42] Johnston, R. L. (2002). *Atomic and molecular clusters*. CRC Press.
- [43] Desgranges, C., & Delhommelle, J. (2009). Molecular simulation of the nucleation and growth of gold nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(9), 3607-3611.
- [44] Sanchez, A., Abbet, S., Heiz, U., Schneider, W. D., Häkkinen, H., Barnett, R. N., & Landman, U. (1999). When gold is not noble: nanoscale gold catalysts. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(48), 9573-9578.
- [45] Miramontes, O., Bonafé, F., Santiago, U., Larios-Rodriguez, E., Velázquez-Salazar, J. J., Mariscal, M. M., & Yacaman, M. J. (2015). Ultra-small rhenium clusters supported on graphene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(12), 7898-7906.
- [46] Giulia Rossi, Riccardo Ferrando, Arnaldo Rapallo, Global optimization of bimetallic cluster structures. (2005). II. Size-matched Ag-Pd, Ag-Au, and Pd-Pt systems. *J. Chem. Phys.* 122, 194309.
- [47] Lauro Oliver Paz-Borbón, Roy L. Johnston, Giovanni Barcaro, and Alessandro Fortunelli. A Mixed Structural Motif in 34-Atom Pd-Pt Clusters. (2007). *J. Phys. Chem. C*, 111 (7), 2936–2941.
- [48] Francesca Baletto and Riccardo Ferrando. (2005). Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. *Rev. Mod. Phys.* 77, 371.

- [49] Lauro Oliver Paz-Borbón, Roy L. Johnston, Giovanni Barcaro, and Alessandro Fortunelli. (2008). Structural motifs, mixing, and segregation effects in 38-atom binary clusters. *J. Chem. Phys.* 128, 134517.
- [50] Sarah Darby, Thomas V. Mortimer-Jones, Roy L. Johnston y Christopher Roberts. Estudio teórico de agrupaciones de nanoaleaciones de Cu-Au utilizando un algoritmo genético. *J. Chem. Fis.* 116 , 1536 (2002).
- [51] Anna L. Gould, Kevin Rossi, C. Richard A. Catlow, Francesca Baletto, and Andrew J. Logsdail. (2016). Controlling Structural Transitions in AuAg Nanoparticles through Precise Compositional Design. *J. Phys. Chem. Lett.*, 7 (21), 4414–4419.
- [52] Renee D. Diehl a Rónán McGrath. (1996). Structural studies of alkali metal adsorption and coadsorption on metal surfaces. *Surface Science Reports*, 23, 5, 43-17.
- [53] Patricio Fuentealba, Luis padilla-campos. (2005). Electronic properties of small bimetallic Li_nCu_m ($n, m \leq 4$) clusters. A comparison with Li_n and Cu_n clusters. *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol 102, 498–505.
- [54] Jorg De Haeck, Truong Ba Tai, Soumen Bhattacharyya, Hai Thuy Le, Ewald Janssens, Minh Nguyen Tho B y Peter Lievens. (2013). Structures and ionization energies of small lithium doped germanium clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 5151-5162.
- [55] C. Sporea, F. Rabilloud, X. Cosson, A. R. Allouche, and M. Aubert-Frécon. (2006). Theoretical Study of Mixed Silicon–Lithium Clusters $\text{Si}_n\text{Li}_p(+)$ ($n = 1-6$, $p = 1-2$). *J. Phys. Chem. A*, 110 (18), pp 6032–6038.
- [56] Wang, Y., Teitel, S., & Dellago, C. (2004). Melting and equilibrium shape of icosahedral gold nanoparticles. *Chemical Physics Letters*, 394(4-6), 257-261.
- [57] Koga, K., & Sugawara, K. I. (2003). Population statistics of gold nanoparticle morphologies: direct determination by HREM observations. *Surface science*, 529 (1-2), 23-35.
- [58] Gruene, P., Rayner, D. M., Redlich, B., van der Meer, A. F., Lyon, J. T., Meijer, G., & Fielicke, A. (2008). Structures of neutral Au_7 , Au_{19} , and Au_{20} clusters in the gas phase. *Science*, 321(5889), 674-676.

2. ANTECEDENTES

La nanociencia se dedica al estudio de los materiales orgánicos e inorgánicos a escala nanométrica (Las dimensiones que generalmente se usan para considerar nanopartículas de un material depende de los efectos de confinamiento cuántico, los cuales están ligados al tamaño y forma del material). Un aspecto importante de este campo de la ciencia, desde el punto de vista aplicativo, se refiere al uso de nanopartículas de metales de transición en procesos catalíticos, tanto en condiciones homogéneas [1] como heterogéneas [2-3].

Los primeros trabajos con nanopartículas fueron en el siglo V A.C., donde los artesanos chinos y egipcios utilizaban coloides de oro de manera empírica para darle color a los cristales y las cerámicas [4]. El trabajo más reconocido, es el realizado por los romanos en el siglo IV, la copa de Licurgo, la cual presenta la característica de que, se obtiene un color verde si la luz con la que se observa es reflejada y, si la luz es transmitida a través de ella, entonces es roja [5]. El primer estudio de nanopartículas de manera rigurosa fue hecho en el año de 1857 por Michael Faraday, donde presentó un estudio de la síntesis y propiedades de coloides de oro [6].

Por otra parte, se considera el padre de la nanotecnología al premio Nobel de Física Richard Feynman, quien propuso fabricar productos en escalas más pequeñas en el discurso que dio en el Instituto Tecnológico de California el 29 de diciembre de 1959 titulado “*there’s plenty of room at the bottom*” [7]. Actualmente, se ve cómo se materializa la idea de Feynman en distintas ramas de investigación por mejorar y controlar las estructuras a nivel molecular, desde los procesos de síntesis, el cambio de propiedades y la aplicación de cada uno de los nanomateriales (metales, semiconductores, cerámicos, polímeros entre otros). En los nanomateriales a medida que se modifica el tamaño, sus propiedades también cambian, esto contrasta cuando el material se tiene como un cristal en bulto. Un material puede considerarse nanoestructurado cuando:

- a) Una de sus dimensiones es nanométrica: el material estaría en 2D que se considera (pozo cuántico).

- b) Cuando dos de sus dimensiones son nanométricas: el material estaría en 1D que se considera (alambre Cuántico)
- c) Cuando sus tres dimensiones están en escalas nanométricas: el material estaría en '0D' que se considera (punto cuántico) nanopartícula. En la figura 2.1 se ilustran las distintas dimensiones de los materiales nanométricos.

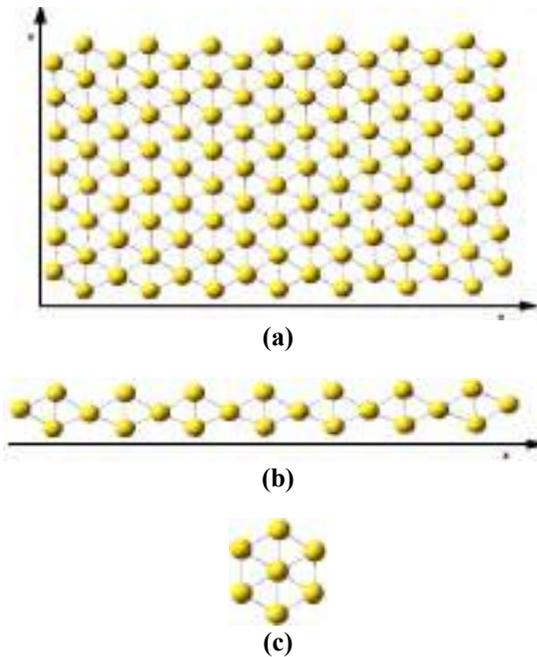


Figura 2.1. a) Material 2D b) material en 1D y c) material en 0D pozo cuántico

Para el estudio teórico de nanopartículas, generalmente se usan con una geometría esféricas, pero experimentalmente se encuentran de muchas formas: cúbica, rectangular, plana, cilíndrica, etc. [8]. Por otro lado, las nanoaleaciones han ganado gran interés por las mejoras que podrían presentar en las aplicaciones donde se usan las NPs. Por ejemplo, mejorando sus propiedades catalíticas. A. Wang y colaboradores, reportan que catalizadores bimetalicos de Au-Ag, Au-Cu, Au-Bm, presentan una mayor capacidad de ajuste y composición química que favorecen la actividad catalizadora y estabilidad [9]. Charlton van der Horst, reporta un nanosensor de bismuto-plata, el cual, es más sensible y práctico para la determinación de trazas de Pt, Pd y Rh en polvo y muestras de suelo en carretera [10]. En cuanto a sus formas geométricas, pueden variar dependiendo de los procesos de síntesis, en icosaedros, decaedros, octaedros, tipo núcleo-coraza (core-shell), tipo Janus, etc. (figura 2.2).

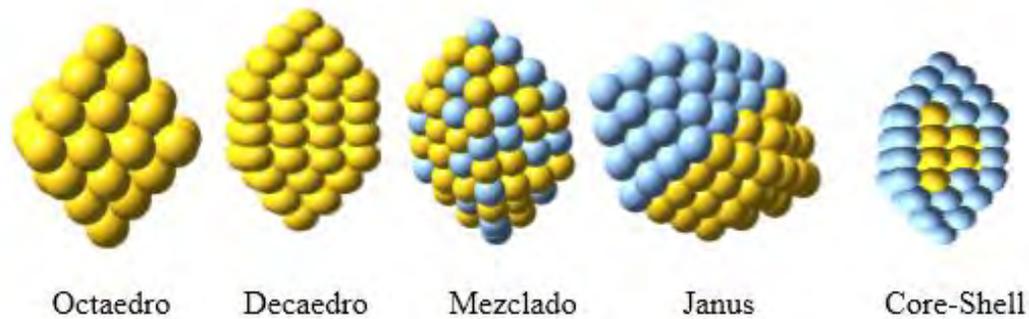


Figura 2.2. Algunas formas geométricas que presentan las nanopartículas metálicas y bimetalicas

2.1 Métodos de síntesis usados para obtener nanopartículas

El interés por la síntesis de nanomateriales mono- y bi- metálicos ha llevado a la creación de diferentes métodos para obtener nanomateriales, los cuales, se pueden agrupar en dos tipos de síntesis, los métodos *Top-Down* y los métodos *Bottom-Up*. El *Top-Down*, es un método que consiste en tomar un material en grano y reducirlo a tamaños más pequeños, hasta llegar a escalas nanométricas, involucra métodos físicos. Entre los más populares se encuentra, la litografía [11], la molienda [12], la ablación laser [13]. El *Bottom-Up*, es un método que consiste en tomar materiales en escala atómica y, mediante la nucleación obtener un material nanoestructurado. Entre los métodos más conocidos se tienen, la reducción química [14-16], la reducción fotoquímica [17], la reducción electroquímica [18] y de plantillas [19] y los métodos térmicos [20, 21]. Existen varios métodos que utilizan el enfoque *Bottom-Up* para la síntesis de nanopartículas, los más empleados son aquellos que utilizan procedimientos químicos. Por lo general, inician con la reducción de los iones metálicos a átomos metálicos, seguido por la agregación controlada de estos átomos. El método químico es el más conveniente para la obtención de nanopartículas uniformes y pequeñas [22]. A continuación, se da una descripción breve de los métodos comúnmente usados.

- **El método coloidal:** los coloides son partículas individuales, que son más grandes que las dimensiones atómicas, pero lo suficientemente pequeñas como para exhibir movimiento browniano. Si las partículas son lo suficientemente grandes, su comportamiento dinámico en suspensión en función del tiempo se regirá por las fuerzas de la gravedad y se dará el fenómeno de sedimentación, si son lo suficientemente pequeñas para ser coloides, entonces su movimiento será browniano [23].

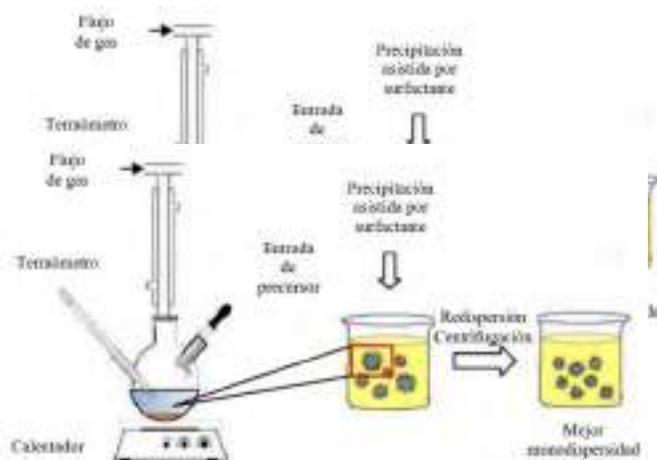


Figura 2.3. Diagrama esquemático del método coloidal en la síntesis de nanopartículas

- **La reducción fotoquímica:** este método induce reacciones químicas por absorción directa de radiación electromagnética de alta energía, modificando el sistema químico utilizando altas energías asociada con la generación de reductores fuertes altamente activos, como electrones [23].

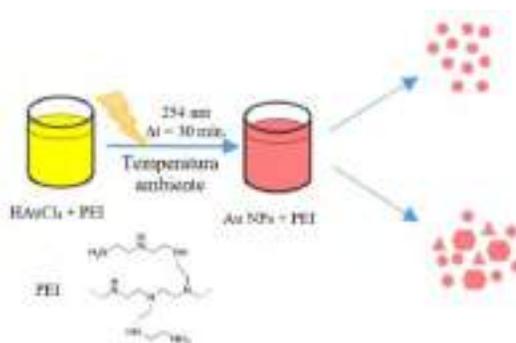


Figura 2.4. Diagrama esquemático de la reducción fotoquímica [Coll. and Surf. B, 148, 2016, 317-323]

- **Irradiación con microondas:** este método se basa en el calentamiento eficiente de los materiales [24], con ventaja sobre los métodos convencionales el tiempo de reacción es muy corto y las nanopartículas tienen un tamaño pequeño, puro y una distribución homogénea [25, 26]. Las microondas actúan como campos eléctricos de alta frecuencia, capaces de calentar cualquier material conteniendo cargas eléctricas como las moléculas polares en un disolvente o iones conductores en un sólido.

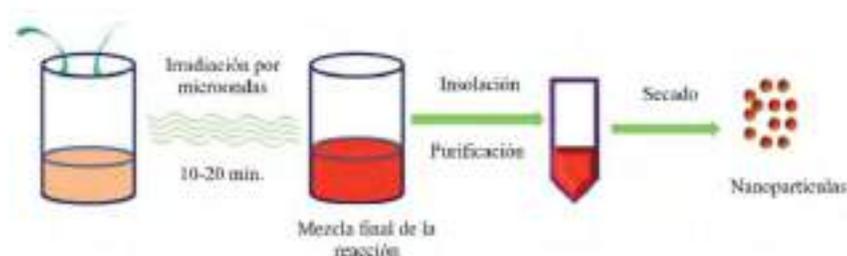


Figura 2.5. Diagrama esquemático de la irradiación por microondas [RSC Adv., 2015, 5, 44756-44763]

- **Método sol-gel:** Este método se basa principalmente en la hidrólisis y policondensación de un alcóxido metálico, que finalmente produce hidróxido u óxido bajo ciertas condiciones [27] entre sus ventajas tiene un buen control estequiométrico y la producción de partículas ultra finas [28].

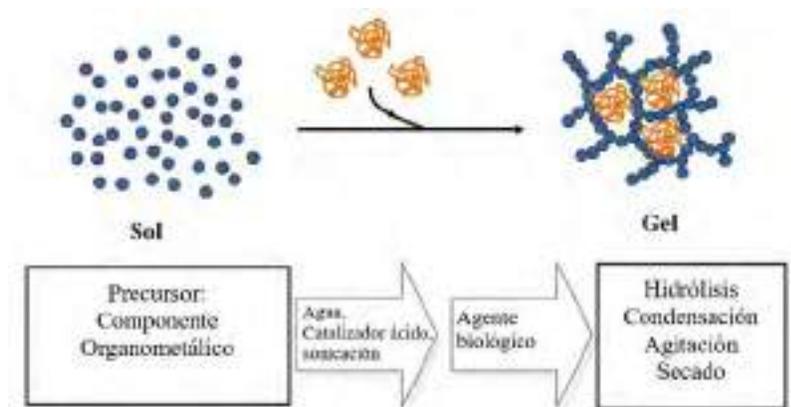


Figura 2.6. Diagrama esquemático del método de Sol-Gel en la síntesis de nanomateriales

- **El método de síntesis verde:** es un método simple de trabajar, de bajo costo y ecológico para obtener nanopartículas metálicas y semiconductoras. Este método

utiliza antioxidantes naturales presentes en las plantas que nos ofrecen una adecuada reducción y estabilización de los iones metálicos para la formación de nanoestructuras, posiblemente por la presencia de proteínas, almidones y ácidos hidroxilos. Este método es usado en nuestra tesis usando el extracto de los cladodios del nopal.



Figura 2.7. Diagrama esquemático del método de síntesis verde para la obtención de nanomateriales

2.2 Clusters Metálicos

Un material lo podemos encontrar constituido por un solo átomo, clusters, nanopartículas y material a granel. Definiremos a un cluster como el agrupamiento de unos cuantos átomos. Los clusters han adquirido gran relevancia en las investigaciones en la actualidad, debido a las diferentes propiedades que presentan en comparación con las nanopartículas y el material en bulto [29]. Entre los diferentes tipos de clusters se tienen clusters metálicos, clusters iónicos, clusters moleculares, fullerenos, clusters semiconductores, entre otros. Emil Roduner, reporta la dependencia de las propiedades de las estructuras con el número de átomos donde la fracción de átomos en la superficie se denomina dispersión y es proporcional al área superficial dividida por el volumen, lo que hace que sea inversamente proporcional a $N^{1/3}$ como se observa en figura 2.8 [30]. Lo cual indica que, las propiedades dependerán de como varíe ésta dispersión.

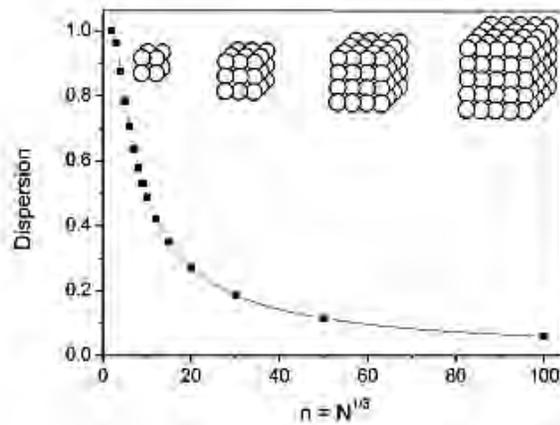


Figura 2.8. Evolución de la dispersión vs el número de átomos de partícula

Las propiedades electrónicas y ópticas de las nanoestructuras dependen de la densidad de estados (DOS, por sus siglas en inglés Density of States). Es una cantidad que contiene información importante del sistema, por tanto, se pueden calcular promedios de cualquier cantidad física que se pueda expresar como función de la energía [31]. En estado sólido los niveles de energía se pueden representar como un continuo, pero en el caso de los clusters, los niveles de energía son discretos [32], la DOS dentro de una banda es básicamente proporcional al número de átomos que lo conforman.

Se alcanza un umbral importante cuando la brecha entre el estado ocupado más alto y el desocupado más bajo (gap) es igual a la energía térmica [33]. Cuando los electrones se excitan térmicamente a través del espacio gap, un aislante de baja temperatura se convierte en semiconductor y, a temperaturas más altas, en un metal. También las propiedades magnéticas de pequeños grupos pueden cambiar drásticamente. Esta transición no metálica a metal puede tener lugar dentro de una única banda llena incompletamente, o cuando dos bandas comienzan a solaparse debido al ensanchamiento de la banda. El desarrollo del DOS con el tamaño del cluster se ilustra en la figura 2.9.

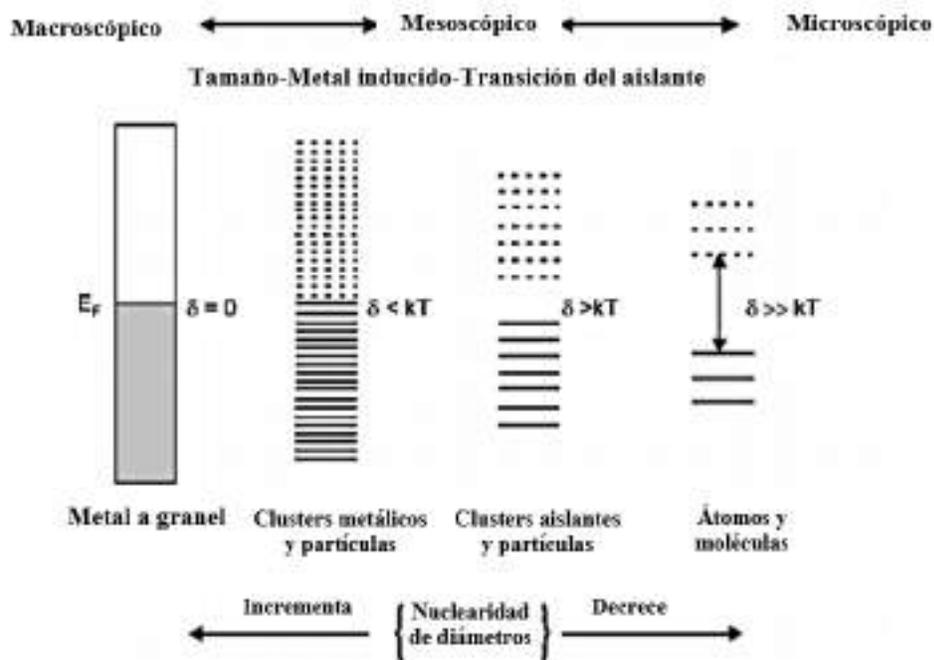


Figura 2.9. Evolución del HOMO-LUMO con el número de átomos de una partícula

2.3 Técnicas de Caracterización

Las técnicas de caracterización de las nanopartículas nos ayudan a identificar el material que está bajo investigación y, permiten conocer las características fisicoquímicas de la nanoestructura. En esta tesis, se utilizan las técnicas de caracterización comúnmente usadas en la física de materiales, para obtener un análisis completo de la muestra. A continuación se hará una breve descripción de las características más importantes de estos métodos.

2.3.1 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopia óptica se encontró con el límite de resolución para $\lambda = 220nm$, siendo esta la longitud más baja que se puede obtener con el espectro visible. Pero con la demostración de Louis de Broglie abrió una oportunidad para superar este límite que se tenía con la microscopia óptica. De Broglie demostró en su tesis doctoral que un haz de electrones acelerados posee una longitud de onda asociada, a esto se le conoció como la dualidad onda-partícula [34].

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (2.1)$$

La energía cinética que adquieren los electrones, cuando estos son acelerados con una diferencia de potencial V es:

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = eV \quad (2.2)$$

Despejando el mv de la ecuación (2.2), se tiene:

$$mv = (2eVm)^{1/2} \quad (2.3)$$

Remplazando la ecuación (2.3) en la ecuación (2.1):

$$\lambda = \frac{h}{(2eVm)^{1/2}} \quad (2.4)$$

Dándole los valores a las constantes:

$$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J/s}; \quad m = 9.10 \times 10^{-31} \text{ kg}; \quad e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$$

Se obtiene:

$$\lambda = 0.1 \left(\frac{150}{V} \right)^{1/2} \quad (2.5)$$

Analizando la ecuación (2.5), se puede observar que para un haz de electrones acelerados podemos conseguir longitudes de ondas mucho más pequeñas que las de la luz visible, debido a este principio se supera el límite que se tenía con el microscopio óptico.

La Microscopía electrónica de transmisión se basa en un haz de electrones que manejado a través de lentes electromagnéticas se proyecta sobre una muestra muy delgada situada en una columna de alto vacío. Los electrones atraviesan la muestra hasta chocar con un átomo, la información que recibimos de la estructura es según las pérdidas de los electrones del haz, el conjunto de electrones que atraviesan la muestra son proyectados sobre una pantalla fluorescente formando una imagen visible o sobre una placa fotográfica registrando una imagen latente. Lo característico de este microscopio electrónico de transmisión es el uso de

una muestra muy fina y que la imagen se obtenga de los electrones que atraviesan el objeto de muestra. Los electrones provienen del cañón de electrones emitidos por un filamento instalado en la parte más alta del TEM, los electrones emitidos son acelerados en el tubo de aceleración al aplicar un potencial negativo y luego pasan a través del sistema de lentes condensadores, entonces, se hacen incidir sobre la muestra. Para esto, toda la columna se mantiene a alto vacío, para evitar que los electrones sean desviados por las moléculas de aire en su trayectoria a través de la columna. Después de que el haz electrones son transmitidos, éstos forman la imagen mediante la apropiada acción del sistema de lentes objetivas.



Figura 2.10. Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL JEM2010F. De la Universidad de Sonora

2.3.2 Espectroscopia Raman

El efecto Raman fue descrito por el físico indio Chandrasekhara Venkata Raman en el año de 1928 en la revista *Nature*, en el que describe un nuevo tipo de radiación secundaria [35]. Obtuvo el premio Nobel de Física en 1930. La luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente, solo una pequeña fracción de luz dispersada muestra un cambio en la frecuencia, la luz dispersada que conserva la frecuencia de la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y ésta no aporta información sobre la composición de la muestra que se

está analizando. La luz dispersada por la muestra genera frecuencias distintas a la luz incidente, a este tipo de radiación dispersada se le conoce como la dispersión Raman [36]. La cual se da de dos tipos dependiendo de la frecuencia: si la luz dispersada tiene menor frecuencia que la luz incidente el efecto se llama dispersión Raman Stokes, en el otro caso si la luz dispersada tiene mayor frecuencia que la luz incidente el efecto se llama dispersión Raman Anti-Stokes [37]. Lo que hace la dispersión Raman es cambiar el estado de vibración de la molécula figura 2.11 [38], dado que la luz incidente no es suficiente para excitar la molécula a un nivel electrónico de mayor energía.

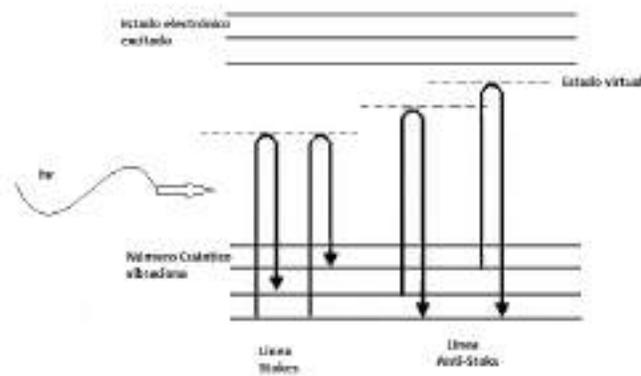


Figura 2.11. Diagrama de la dispersión Raman, mecanismos de los efectos Stokes y anti-Stokes

Últimamente la espectroscopia Raman ha tomado gran importancia en la caracterización de materiales, dado a que, en poco tiempo da información química y estructural de la muestra bajo análisis. Es una técnica no destructiva y los equipos de espectroscopia tienen un costo relativamente bajo en comparación con otras técnicas de caracterización.



Figura 2.12. Espectrómetro Raman Olympus BX41 de Olympus

Los espectros Raman de las muestras fueron medidos a temperatura ambiente con el espectrómetro Raman Olympus BX41 de Olympus usando una longitud de onda de 532 nm comprendido entre $90 - 500 \text{ cm}^{-1}$ figura 2.12.

2.3.3 Espectroscopia de la luz Ultravioleta-visible

Es uno de los métodos más usados a la hora de caracterizar un material, debido a que, es una técnica sencilla y no destructiva. La espectroscopia UV-Vis se basa en el proceso de absorción de la radiación. La interacción de la radiación electromagnética y la materia se describe mediante la ley de Beer-Lambert-Bouguer, la cual fue trabajada por estos tres investigadores, donde cada uno realizo un aporte. Inicialmente Pierre Bouguer en su trabajo "*Essai d'optique sur la gradation de la lumière*" [39]. Donde describe la cantidad de luz que se pierde al pasar por un punto dado de la atmosfera. El segundo aporte lo realiza por Johann Heinrich Lambert en su trabajo "*Photogrammetria, seu de mensura et gradibus luminis colorum et umbras*" [40]. Donde define la cantidad de luz absorbida por un objeto depende directamente de la trayectoria recorrida del haz de luz a través del material absorbente. Hasta que en 1852 queda definida esta ley con el aporte que realiza August Beer en su trabajo llamado "*Bestimmung der absorption des rothen lichts in farbigen flussigkeiten*" [41] donde

propone que, a una longitud constante, la cantidad de luz absorbida por un cuerpo depende de la concentración.

Otro fenómeno que sucede al hacer incidir luz a una muestra es que los electrones de conducción en la superficie de un metal excitados por el campo electromagnético de la luz oscilen con la misma frecuencia que la de la radiación incidente, produciendo un fenómeno que se conoce como resonancia del plasmón superficial, que es una propiedad óptica de las nanoestructuras metálicas. Esta propiedad es una de las más distintivas de las nanopartículas, se genera cuando el campo eléctrico de la luz interactúa con las nanopartículas, al tener éstas un diámetro d mucho menor que la longitud de onda λ , $d \ll \lambda$ (figura 2.13), hace que los electrones vean un único campo eléctrico que es homogéneo dentro de la partícula [42], lo que conlleva a que los electrones libres en la superficie de la nanopartícula se muevan en dirección contraria al campo eléctrico, pero al estar confinados en la nanopartículas no pueden salir de ella, de tal manera que empezaran a oscilar de manera colectiva.

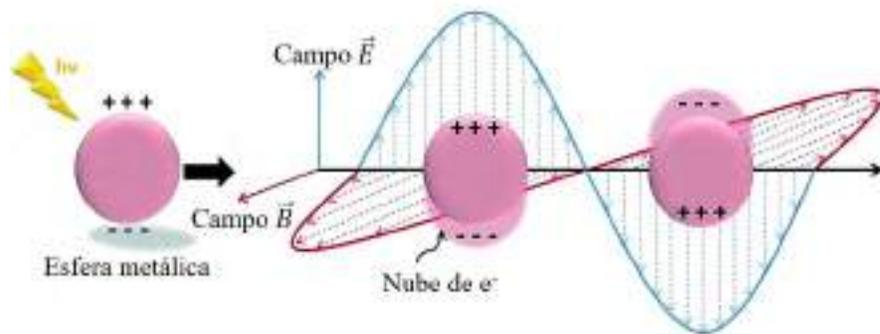


Figura 2.13. Ilustración esquemática de la resonancia del plasmón de superficie [Catal. Sci. Technol., 2016,6, 320]

Las muestras fueron medidas y analizadas en el equipo Perkin Elmer Lambda 19 UV/VIS/NIR spectrometer, el cual tiene una resolución de 0.05 nm - 5.00 nm (UV y VIS), 0.2 nm - 20 nm (NIR) (figura 2.14).



Figura 2.14. Espectrómetro Perkin Elmer Lambda 19 UV/VIS/NIR

REFERENCIAS

- [1] Panigrahi, S., Basu, S., Prahara, S., Pande, S., Jana, S., Pal, A. & Pal, T. (2007). Synthesis and size-selective catalysis by supported gold nanoparticles: study on heterogeneous and homogeneous catalytic process. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(12), 4596-4605.
- [2] Huang, J., Jiang, T., Gao, H., Han, B., Liu, Z., Wu, W., & Zhao, G. (2004). Pd nanoparticles immobilized on molecular sieves by ionic liquids: Heterogeneous catalysts for solvent-free hydrogenation. *Angewandte Chemie*, 116(11), 1421-1423.
- [3] Gniewek, A., Ziółkowski, J. J., Trzeciak, A. M., Zawadzki, M., Grabowska, H., & Wrzyszczyk, J. (2008). Palladium nanoparticles supported on alumina-based oxides as heterogeneous catalysts of the Suzuki–Miyaura reaction. *Journal of Catalysis*, 254(1), 121-130.
- [4] Daniel, M. C., & Astruc, D. (2004). Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chemical reviews*, 104(1), 293-346.
- [5]. Freestone, I., Meeks, N., Sax, M., & Higgitt, C. (2007). The Lycurgus cup—a roman nanotechnology. *Gold bulletin*, 40(4), 270-277.
- [6] Gutiérrez Wing, Claudia. Las Nanopartículas: pequeñas estructuras con gran potencial ¿por qué el interés en estos materiales? ¿Qué aplicación tienen?. *El ININ hoy*. P25.
- [7] FEYMAN, R. P. (1960) “There’s plenty of room at the bottom: An invitation to enter in a new field of physics”. *Caltech Eng. And Sci.*
- [8] Oberdörster, G., Maynard, A., Donaldson, K., Castranova, V., Fitzpatrick, J., Ausman, K., & Olin, S. (2005). Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: elements of a screening strategy. *Particle and fibre toxicology*, 2(1), 8.
- [9] Wang, A., Liu, X. Y., Mou, C. Y., & Zhang, T. (2013). Understanding the synergistic effects of gold bimetallic catalysts. *Journal of catalysis*, 308, 258-271.

- [10] van der Horst, C., Silwana, B., Iwuoha, E., & Somerset, V. (2015). Bismuth–silver bimetallic nanosensor application for the voltammetric analysis of dust and soil samples. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 752, 1-11.
- [11] Choi, W. K., Liew, T. H., Dawood, M. K., Smith, H. I., Thompson, C. V., & Hong, M. H. (2008). Synthesis of silicon nanowires and nanofin arrays using interference lithography and catalytic etching. *Nano letters*, 8(11), 3799-3802.
- [12] Wang, Y., Li, Y., Rong, C., & Liu, J. P. (2007). Sm–Co hard magnetic nanoparticles prepared by surfactant-assisted ball milling. *Nanotechnology*, 18(46), 465701.
- [13] Chen, YH, y Yeh, CS (2002). Método de ablación por láser: uso de surfactantes para formar las nanopartículas de Ag dispersas. *Coloides y superficies A: aspectos fisicoquímicos y de ingeniería*, 197 (1-3), 133-139.
- [14] Chen S H, Carroll D L. (2002). Synthesis and characterization of truncated triangular silver nanoplates. *Nano Lett*, 2: 1003-1007.
- [15] Metraux G S, Mirkin C A. (2005). Rapid thermal synthesis of silver nanoprisms with chemically tailorable thickness. *Adv Mater*, 17: 412-415.
- [16] Sau T K, Murphy C J. (2004). Room temperature, high-yield synthesis of multiple shapes of gold nanoparticles in aqueous solution. *J Am Chem Soc*, 126:8648-8649.
- [17] Jin R C, Cao Y C, Hao E C, (2003). Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation. *Nature*, 425: 487-490
- [18] Yin B S, Ma H Y, Wang S Y. (2003). Electrochemical synthesis of silver nanoparticles under protection of poly(N-vinylpyrrolidone). *J Phys Chem B*, 107: 8898-8904.
- [19] Foss C A Jr, Hornyak G L, Stockert J A, et al. (1994). Template-synthesized nanoscopic gold particles: Optical spectra and the effects of particle size and shape. *J phys Chem*, 98: 2963-2971.
- [20] Jin R, Egusa S, Scherer N F. (2004). Thermally-induced formation of atomic Au cluster and conversion into nanocubes. *J Am Chem Soc*, 126: 9900-9901.
- [21] Sun Y G, Xia Y N. (2002). Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. *Science*, 298: 2176-2179.
- [22] Rodolfo Zanella; Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño; www.mundonano.unam.mx, Vol. 5, No. 1, enero-junio, 2012, Artículos, Mundo Nano.
- [23] Katz, E., Shipway, A. N., Willner, I., & Schmid, G. (2004). Nanoparticles from theory to application.
- [24] Bilecka, I., & Niederberger, M. (2010). Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. *Nanoscale*, 2(8), 1358-1374.

- [25] Zhu, H. T., Zhang, C. Y., & Yin, Y. S. (2004). Rapid synthesis of copper nanoparticles by sodium hypophosphite reduction in ethylene glycol under microwave irradiation. *Journal of Crystal Growth*, 270(3-4), 722-728.
- [26] Liang, J., Deng, Z., Jiang, X., Li, F., & Li, Y. (2002). Photoluminescence of tetragonal ZrO₂ nanoparticles synthesized by microwave irradiation. *Inorganic chemistry*, 41(14), 3602-3604.
- [27] Li, Z., Hou, B., Xu, Y., Wu, D., Sun, Y., Hu, W., & Deng, F. (2005). Comparative study of sol-gel-hydrothermal and sol-gel synthesis of titania-silica composite nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry*, 178(5), 1395-1405.
- [28] Chen, D. H., & He, X. R. (2001). Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method. *Materials Research Bulletin*, 36(7-8), 1369-1377.
- [29] Roduner E. *Nanophase materials (size dependent phenomena)*. 2006 - Cambridge: RSC Publishing.
- [30] Roduner, E. (2006). Size matters: why nanomaterials are different. *Chemical Society Reviews*, 35 (7), 583-592.
- [31] Economou, E. N. (1983). *Green's functions in quantum physics (Vol. 3)*. New York: Springer.
- [32] Schmid, G. (1992). Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state. *Chemical Reviews*, 92 (8), 1709-1727.
- [33] Bose, S., Raychaudhuri, P., Banerjee, R., & Ayyub, P. (2006). Upper critical field in nanostructured Nb: Competing effects of the reduction in density of states and the mean free path. *Physical Review B*, 74(22), 224502.
- [34] De Broglie, L. (1924). *Recherches sur la théorie des quanta (Doctoral dissertation, Migration-université en cours d'affectation)*.
- [35] Raman, C. V., & Krishnan, K. S. (1928). A new type of secondary radiation. *Nature*, 121(3048), 501.
- [36] Guineau B., *L'étude des pigments par les moyens de la Microspectrométrie Raman*, *Spectrochimica Acta Part A* 53, 2159-79, 1997
- [37] Chantry, G. W., & Gebbie, H. A. (1964). Interferometric Raman spectroscopy using infra-red excitation. *Nature*, 203, 1052-1053.
- [38] Hirschfeld, T., & Chase, B. (1986). FT-Raman spectroscopy: development and justification. *Applied spectroscopy*, 40(2), 133-137.
- [39] Bouguer, P. (1729). *Essai d'optique sur la gradation de la lumière*. chez Claude Jombert, rue S. Jacques, au coin de la rue des Mathurins, à l'Image Notre-Dame.
- [40] Lambert, J. H. (1760). *JH Lambert, Photometria, sive de Mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae. sumptibus viduae E. Klett.*

[41] Beer, A. (1852). Bestimmung der absorption des rothen lichts in farbigen flussigkeiten. Ann. Physik, 162, 78-88.

[42] García, M. A. (2011). Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications. Journal of Physics D: Applied Physics, 44 (28), 283001.

3. METODOLOGÍA Y MARCO TEÓRICO

3.1 Metodología Computacional

En la actualidad, el estudio de estructuras moleculares por medio de cálculos computacionales ha aumentado significativamente, debido a que, nos permite predecir con cierto grado de exactitud la existencia y características de un nuevo material que pudiera ser sintetizado. Se usan comúnmente diferentes tipos de software, como: SPARTAN, Hyperchem, ADF (Amsterdam Density Functional), MOPAC, etc., en nuestro caso, se usó el software “GAUSSIAN 09” [1]. Estos programas emplean distintos niveles de aproximación. Los principales métodos usados son los de la mecánica molecular y los de la mecánica cuántica. En el caso de la mecánica cuántica, se usan generalmente los métodos ab initio, semi-empíricos y el funcional de densidad (DFT) [2-3]. Para la modelación de los cálculos de esta tesis, se procedió de la siguiente manera:

1. Diseño de cada uno de los clusters objetos de estudio en este trabajo haciendo uso de la interfaz gráfica GaussView 5.0.8.
2. Selección del modelo con el que se realizaran los cálculos de los clusters, para lo cual trabajamos con la Teoría de los Funcionales de la Densidad junto con el funcional híbrido B3LYP y la base LANL2DZ (Se da una descripción en la sección siguiente sobre el marco teórico de la DFT y del tipo de funcional y base empleados).
3. Luego de tener los diseños de los clusters y el modelo a trabajar, procedemos con los cálculos haciendo uso del programa Gaussian 09. El primer cálculo fue de optimización de las estructuras geométricas y frecuencias vibratorias en busca de un mínimo de energía local, el cual se corrobora al verificar que las frecuencias presentadas en el cálculo no sean negativas.
4. Una vez optimizados los clusters, se procedió con los cálculos de energía iónica y energía catiónica para nuestras estructuras con mínimo de energía.

5. Una vez obtenidas las energías electrónicas (1, 0, -1) se calcularon los potenciales de ionización, afinidad electrónica, la dureza y blandura de cada uno de los clusters estudiados en este trabajo.

3.1.1 Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT)

Históricamente la teoría de los funcionales de la densidad inicia en la segunda década del siglo XX con los siguientes aportes: en 1920, Thomas y Fermi calcularon la energía de un átomo, donde expresan la energía cinética, las interacciones núcleo-núcleo y la interacción electrón-núcleo en términos de la densidad electrónica. Luego en 1928, Dirac añade un funcional de energía de intercambio. La teoría resulta imprecisa para muchas aplicaciones debido a la mala representación de la energía cinética como funcional de la densidad. Después en 1964, las bases teóricas son propuestas por Hohenberg y Kohn, donde formulan y prueban dos teoremas que pusieron las bases sólidas para la DFT de las ideas propuestas por Thomas y Fermi (Ver apéndice 1):

Teorema I: El potencial externo es unívocamente determinado por la densidad electrónica, excepto por una constante aditiva.

Teorema II: sea $\tilde{\rho}(r)$ una densidad no negativa normalizada a N, luego $E_0 < E_v[\tilde{\rho}]$ y $E_v[\tilde{\rho}] = F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(r)v(r)dr$ con $F[\tilde{\rho}] = \langle \Psi[\tilde{\rho}] | \hat{T} + \hat{U} | \Psi[\tilde{\rho}] \rangle$ donde $\Psi[\tilde{\rho}]$ es el estado fundamental que tiene a $\tilde{\rho}(r)$ como su densidad de estado fundamental

Un año después, en 1965, a partir de la teoría del funcional de la densidad, escriben una ecuación auto-consistente para orbitales de una partícula y se obtiene la densidad. Luego en 1970, la DFT es muy popular para cálculos de Física de Estado Sólido. En 1994, Gaussian (Programa de cálculos Estructura electrónica) implementa DFT. Gaussian es el programa más usado a nivel mundial para cálculos moleculares. En 1998, el premio nobel en química fue dividido igualmente entre Walter Kohn y John A Pople, por sus desarrollos de la teoría de la funcional de la densidad y sus desarrollos en los métodos computacionales en química cuántica.

Antes de mencionar la DFT, es importante conocer descripción de un átomo polieletrónico desde la perspectiva de la **ecuación de Schrödinger**. Un átomo polieletrónico está conformado por un núcleo y N electrones a su alrededor. La ecuación de valores propios, que describe el comportamiento mecánico cuántico del sistema, es: $\hat{H}\psi_s = E\psi_s$; donde $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$. \hat{T} es el operador que describe al observable energía cinética del sistema y \hat{V} , el operador que describe al observable energía electrostática de interacción entre los electrones y entre éstos últimos y el núcleo. Entonces se tiene: $\hat{T} = \hat{T}_N + \hat{T}_e$ y $\hat{V} = \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee}$, en donde:

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \vec{\nabla}_N^2 = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_\alpha^2; \quad \hat{T}_{e_i} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{e_i}^2 \Rightarrow \hat{T}_e = -\sum_{i=1}^M \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2;$$

$$\hat{U}_{e_iN} = -\frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 \vec{r}_i} \Rightarrow \hat{U}_{eN} = \sum_{i=1}^M \sum_{\alpha=1}^N \frac{z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha i}}; \quad \hat{U}_{e_i e_j} = \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 \vec{r}_{ij}} \Rightarrow \hat{U}_{ee} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \vec{r}_{ij}}$$

El Hamiltoniano

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^M \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_\alpha^2 - \sum_{i=1}^M \sum_{\alpha=1}^N \frac{z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha i}} + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta \neq \alpha}^N \frac{z_\alpha z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha\beta}} + \sum_{i=1}^M \sum_{j>i}^M \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3.1)$$

Teniendo en cuenta que los núcleos son mucho más pesados que los electrones y considerando que se mueven mucho más rápidamente, se puede considerar el caso en que los núcleos están fijos coincidiendo con el origen de un sistema de coordenadas, entonces $\hat{T}_N = 0$ y la ecuación de Schrödinger que describe el sistema es:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_{e_i}^2 - \sum_i \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 \vec{r}_i} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \vec{r}_{ij}} \right) \psi_s = E\psi_s \quad (3.2)$$

La aproximación que consiste en separar el movimiento electrónico y nuclear se conoce con el nombre de **aproximación de Born-Oppenheimer**.

La ecuación obtenida (3.2), es una ecuación en derivadas parciales donde el último término del Hamiltoniano no nos permite utilizar el método de separación de variables para su solución. Hartree propone expresar este término como una energía electrostática promedio.

Donde considera que el electrón, en vez de tener una carga puntual, tiene su carga distribuida aleatoriamente en una región de su vecindad, con esto Hartree introduce el concepto de “nube electrónica”.

El aporte que hace Hartree es tomar la carga del electrón no como una carga puntual, sino como una nube electrónica a la cual se le puede determinar una densidad de carga.

$$\Rightarrow u_i^{ef}(\vec{r}_i) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \int_{\tau_j} \frac{\phi_j^*(\vec{r}_j)\phi_j(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\tau_j \quad (3.3)$$

La ecuación (3.2), introducidas por Hartree, convierte la ecuación (3.1) en:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_{ei}^2 - \sum_i \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{j>i} \int_{\tau_j} \frac{\phi_j^*(\vec{r}_j)\phi_j(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\tau_j \right) \psi_s^H = E^H \psi_s^H \quad (3.4)$$

La ecuación (3.4) es una ecuación diferencial de segundo orden, la cual sí se pueden resolver utilizando el método de separación de variables. En estas ecuaciones, Ψ_s^H es llamada ecuación de onda espacial de Hartree y E^H es la energía de Hartree, donde:

$$\psi_s^H(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\phi_3(\vec{r}_3) \dots \phi_N(\vec{r}_N) \quad (3.5)$$

En 1930 Fock y Slater indicaron que el método de Hartree no respetaba el principio de antisimetría de la función de onda, pues uso el principio de exclusión de Pauli. El método de HF nos permite calcular los mejores espín-orbitales y sus correspondientes energías, usando el método variacional. En 1951, Roothaan propuso expandir la función espacial de los espín-orbitales como una combinación lineal (infinita en principio).

$$\sum_{\mu=1}^K c_{r\mu} (F_{r\mu} - \epsilon_i S_{r\mu}) = 0 \quad r = 1, 2, \dots, K \quad (3.6)$$

Las ecuaciones (3.6) son conocidas como las “Las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan”, “ecuaciones de Roothaan-Hall” o simplemente “Ecuaciones de Roothaan”, el determinante secular debe ser cero. Es decir:

$$\det(F_{rs} - \epsilon_n S_{rs}) = 0 \quad (3.7)$$

Que escrita en forma explícita es:

$$\begin{vmatrix} F_{11} - \varepsilon_{1n} S_{11} & F_{12} - \varepsilon_{1n} S_{12} & F_{13} - \varepsilon_{1n} S_{13} & \cdots & F_{1b} - \varepsilon_{1n} S_{1b} \\ F_{21} - \varepsilon_{2n} S_{211} & F_{22} - \varepsilon_{2n} S_{22} & F_{23} - \varepsilon_{2n} S_{23} & \cdots & F_{2b} - \varepsilon_{2n} S_{2b} \\ F_{31} - \varepsilon_{3n} S_{31} & F_{32} - \varepsilon_{3n} S_{32} & F_{33} - \varepsilon_{3n} S_{33} & \cdots & F_{3b} - \varepsilon_{3n} S_{3b} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{b1} - \varepsilon_{bn} S_{b1} & F_{b2} - \varepsilon_{bn} S_{b2} & F_{b3} - \varepsilon_{bn} S_{b3} & \cdots & F_{bb} - \varepsilon_{bn} S_{bb} \end{vmatrix} = 0$$

Una forma más eficiente de solucionar la ecuación (3.6) es expresarla en su forma matricial. Sea C una matriz cuadrada de orden b cuyos elementos son los coeficientes C_{ns} ; sea F una matriz cuadrada de orden b cuyos elementos son $F_{rs} = \langle \chi_r | \hat{F}(1) | \chi_s \rangle$; sea S una matriz cuadrada de orden b cuyos elementos son $S_{rs} = \langle \chi_r | \chi_s \rangle$ y sea ε una matriz cuadrada de orden b cuyos elementos de la diagonal principal son las energías orbitales $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots, \varepsilon_b$ y los otros elementos son cero, es decir los elementos de ε están dados por $\varepsilon_{rn} = \delta_{rn} \varepsilon_n$. De esta forma la ecuación (3.6) se transforma en:

$$FC = SC\varepsilon \quad (3.8)$$

Donde F es conocida como la matriz de Fock (es realmente una aproximación matricial del operador Hamiltoniano verdadero del sistema cuántico estudiado, el operador en forma matricial sólo incluye los efectos de repulsión electrón-electrón en una forma promedio. En otras palabras, F da cuenta del efecto del campo medio de todos los electrones sobre cada orbital), C es la matriz de coeficientes, S es la matriz de solapamiento de las funciones base y ε es la matriz de las energías de los orbitales de las funciones base.

Los métodos tradicionales dentro de las teorías de la estructura electrónica de la materia, en particular la teoría de Hartree-Fock y los derivados de este formalismo, se basan en una función de onda multielectrónica. La DFT reformula el problema para ser capaz de obtener, por ejemplo, la energía y la distribución electrónica del estado fundamental, trabajando con el funcional de la densidad electrónica en vez de con la función de ondas. La función de onda

de un sistema de N electrones depende de $3N$ variables, mientras que la densidad electrónica sólo depende de 3 variables.

En el teorema 1, Hohenberg y Kohn demostraron que para moléculas con un estado fundamental no degenerado, la energía molecular del estado fundamental, la función de onda y otras propiedades electrónicas están determinadas unívocamente por la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(x, y, z)$, es decir, demuestran la existencia de un mapeo uno a uno entre la densidad electrónica del estado fundamental y la función de onda del estado fundamental de un sistema de muchas partículas. Se dice entonces que la energía electrónica del estado fundamental E_0 es un funcional de $\rho_0(\vec{r})$, la cual determina el número de electrones K .

$$E_0 = E_0[\rho_0(x, y, z)] \quad (3.9)$$

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn establece que la densidad electrónica del estado fundamental corresponde a un mínimo de la energía electrónica del sistema, la cual puede obtenerse mediante un procedimiento de minimización similar al desarrollado en el método Hartree-Fock. Así, para una función de onda y un Hamiltoniano de prueba, se puede evaluar un valor de energía que será mayor o igual al de la energía del estado fundamental real E_0 .

Sin embargo, el teorema no establece la forma de dicho funcional, el cual relaciona la energía con la densidad electrónica. Surge, entonces la pregunta: ¿Cómo depende la energía de la densidad electrónica? Partiendo del Hamiltoniano puramente electrónico encontrado en la aproximación de Born-Oppenheimer, se puede considerar una relación inicial dada por:

$$E_0[\rho_0] \leq E[\rho_0] = \bar{T}_e[\rho_0] + \bar{U}_{ee}[\rho_0] + \bar{U}_{eN}[\rho_0] \quad (3.10)$$

Donde cada uno de estos promedios es un funcional de $\rho_0(\vec{r})$ y donde $\bar{T}_e[\rho_0]$, representa la energía cinética promedio de los electrones $\bar{U}_{ee}[\rho_0]$, representa la energía potencial promedio de interacción entre los electrones y $\bar{U}_{eN}[\rho_0]$, la energía potencial promedio de interacción electrón-núcleo.

La ecuación (3.10) se puede transformar en:

$$E_0[\rho_0] \leq E[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + \bar{U}_{eN}[\rho_0] \quad (3.11)$$

Donde $F_{HK}[\rho_0] \equiv \bar{T}_e[\rho_0] + \bar{U}_{ee}[\rho_0]$ es llamado “funcional universal de Hohenberg-Kohn”, dado que los términos $\bar{T}_e[\rho_0]$ y $\bar{U}_{ee}[\rho_0]$ no dependen del potencial que generan los núcleos sobre los electrones, también llamado potencial externo ($V_{ex}(\vec{r})$) ya que es ajeno al sistema electrónico en sí.

A partir de (3.1) se tiene que:

$$U_{eN} = \sum_{n=1}^K V_{ex}(\vec{r}), \text{ donde } V_{ex}(\vec{r}) = -\sum_{\alpha=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{n\alpha}} \quad (3.12)$$

Dado que para una molécula de K electrones, se considera el valor promedio dado por la expresión:

$$\bar{U}_{eN} = \left\langle \Psi_0 \left| \sum_{n=1}^K V_{ex}(\vec{r}) \right| \Psi_0 \right\rangle = \int \rho_0(\vec{r}) V_{ex}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.13)$$

Donde se ha usado el hecho de que la densidad electrónica es: $\rho_0(\vec{r}) = \sum_{n=1}^K |\Psi_0|^2$, se tiene entonces.

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{ex}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho_0] \quad (3.14)$$

Ecuación que no proporciona un método efectivo y práctico para calcular E_0 a partir de ρ_0 , debido a que se desconoce el término que representa el funcional de Hohenberg-Kohn, F_{HK} . Una solución práctica para la solución de dicho problema la presentan, en 1965, Kohn y Sham cuando proponen un novedoso método para calcular ρ_0 y a partir de dicha densidad, determinar la energía del sistema en su estado fundamental, E_0 .

La aproximación de Kohn-Sham considera un sistema de referencia ficticio s , compuesto por K electrones no interactuantes, descrito por unos orbitales monoeléctricos ortonormales $\phi_n(\vec{r})$ y cuya densidad, ρ_s es igual a la densidad del sistema verdadero ρ_0 , donde los electrones sí interactúan. Siguiendo un procedimiento similar al seguido en la aproximación de Hartree-Fock, se escribe el Hamiltoniano de este sistema y se expande la función de onda como un determinante de Slater, por lo tanto la densidad electrónica, ρ_s , es:

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_{n=1}^K |\phi_n^{KS}(\vec{r})|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (3.15)$$

Donde las funciones ϕ_n^{KS} son llamadas “orbitales de Kohn-Sham”, en analogía con los orbitales de Hartree-Fock. De igual forma, y teniendo en cuenta que los electrones no interactúan en el sistema de referencia s , se construye el Hamiltoniano de dicho sistema:

$$\hat{H}_s = \sum_{n=1}^K \left[-\frac{1}{2} \nabla_n^2 + V_s(\vec{r}_n) \right] = \sum_{n=1}^K \hat{h}_n^{KS} \quad (3.16)$$

Donde $V_s(\vec{r}_n)$ es el potencial externo que se introduce en el sistema de referencia s , que no tiene por qué ser igual al del sistema real $V_{ex}(\vec{r}_n)$. Y donde $\hat{h}_n^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_n^2 + V_s(\vec{r}_n)$, es el

Hamiltoniano para un electrón o de Kohn-Sham. Los orbitales ϕ_n^{KS} se encuentran solucionando las ecuaciones del tipo:

$$\hat{h}_n^{KS} \phi_n^{KS}(\vec{r}_n) = \varepsilon_n^{KS} \phi_n^{KS}(\vec{r}_n) \quad (3.17)$$

Llamadas ecuaciones de Kohn-Sham, donde ε_n^{KS} son las energías orbitales de Kohn-Sham y $\phi_n^{KS}(\vec{r}_n)$, es la parte espacial de la función de onda de Slater. Ecuación que, en principio, podría resolverse por un método iterativo como el descrito en el método de HF, pero recuérdese que el Hamiltoniano unielectrónico de KS \hat{h}_n^{KS} , contiene un término desconocido $V_s(\vec{r}_n)$. Los esfuerzos de Kohn y Sham se centran, entonces, en encontrar una expresión para $V_s(\vec{r}_n)$ que permita obtener, para el sistema de referencia, una densidad electrónica igual a la del sistema real.

Para ello, Kohn y Sham, llaman $\Delta\bar{T}$ a la diferencia de energía entre la energía cinética media verdadera (\bar{T}_e) para el estado fundamental y la del modelo ficticio (\bar{T}_s), y $\Delta\bar{U}_{ee}$ a la parte no clásica de la interacción entre electrones, entonces:

$$\Delta\bar{T}[\rho_0] \equiv \bar{T}_e[\rho_0] - \bar{T}_s[\rho_s] \quad (3.18)$$

$$\Delta\bar{U}_{ee}[\rho_0] \equiv \bar{U}_{ee}(\rho_0) - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\vec{r}_1)\rho_0(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3.19)$$

Donde $r_{12} = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$, es la distancia entre los electrones 1 y 2. El segundo término de la cantidad que representa la expresión (3.19), es la expresión clásica (en u.a.) de la energía de interacción electrostática de repulsión (repulsión Coulombiana clásica) si los electrones están dispuestos en una distribución continua de carga con densidad electrónica ρ_0 . La integración

sobre $d\vec{r}_2$ da la energía de repulsión entre $dQ_1 = -e\rho_0(\vec{r}_1)d\vec{r}_1$ y la distribución de carga; la integración sobre $d\vec{r}_1$ y la multiplicación por $1/2$, da la energía de repulsión total. El multiplicar por $1/2$ evita contar cada repulsión dos veces cuando se permutan los electrones 1 y 2.

De las expresiones (3.18) y (3.19) se define el término $E_{xc}[\rho_0]$, llamado energía de “correlación-intercambio”, como:

$$E_{xc}[\rho_0] = \Delta\bar{T}[\rho_0] + \Delta\bar{U}_{ee}[\rho_0] \quad (3.20)$$

De (3.18), (3.19) y (3.20) se tiene que:

$$\begin{aligned} E_0[\rho_0] &= \int_r \rho_0(\vec{r})V_{ex}(\vec{r})d\vec{r} + \bar{T}_e[\rho_0] + \bar{U}_{ee}[\rho_0] \\ \Rightarrow E_0[\rho_0] &= \int_r \rho_0(\vec{r})V_{ex}(\vec{r})d\vec{r} + \Delta\bar{T}[\rho_0] + \bar{T}_s[\rho_0] + \Delta\bar{U}_{ee}[\rho_0] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\vec{r}_1)\rho_0(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{aligned}$$

Reagrupando términos, se tiene:

$$E_0[\rho_0] = \int_r \rho_0(\vec{r})V_{ex}(\vec{r})d\vec{r} + \bar{T}_s[\rho_0] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\vec{r}_1)\rho_0(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + (\Delta\bar{T}[\rho_0] + \Delta\bar{U}_{ee}[\rho_0])$$

Sustituyendo (3.20) en la expresión anterior, se tiene:

$$E_0[\rho_0] = \int_r \rho_0(\vec{r})V_{ex}(\vec{r})d\vec{r} + \bar{T}_s[\rho_0] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\vec{r}_1)\rho_0(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho_0] \quad (3.21)$$

Expresión buscada para la energía electrónica del estado fundamental en función de la densidad electrónica ρ_0 (el funcional de la energía), en término de cuatro cantidades; las tres primeras fáciles de evaluar (Química Cuántica de Levine, sección 15.20, p. 559) a partir de ρ_0 y que incluyen las principales contribuciones a la energía del estado fundamental; y la cuarta, que corresponde a la energía de intercambio-correlación, $E_{xc}[\rho_0]$, aunque no es fácil de calcular es una cantidad relativamente pequeña y define la precisión de los cálculos KS DFT de propiedades moleculares.

Para evaluar la expresión (3.21) se tiene en cuenta que:

$$\int_r \rho_0(\vec{r}) V_{ex}(\vec{r}) d\vec{r} = - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_0(\vec{r}_1)}{r_{1\alpha}} d\vec{r}_1; \text{ Que representa la energía potencial media de}$$

atracción entre el electrón 1 y los núcleos de la molécula (\bar{U}_{eN}), se puede evaluar fácilmente si se conoce la densidad de probabilidad electrónica para el estado fundamental, ρ_0 , la cual se puede obtener a partir de los orbitales de Kohn-Sham (ϕ_n^{KS}), utilizando la ecuación (3.15).

$\bar{T}_s[\rho_0]$; es la energía cinética electrónica media del sistema de referencia s, su valor se puede obtener a partir de los orbitales de Kohn-Sham (ϕ_n^{KS}), a través de la expresión:

$$\bar{T}_s[\rho_0] = - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{n=1}^K \int_{\vec{r}_1} \phi_n^{KS}(\vec{r}_1)^* \nabla_1^2 \phi_n^{KS}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1$$

$$\frac{1}{2} e^2 \iint \frac{\rho_0(\vec{r}_1)\rho_0(\vec{r}_2)}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2; \text{ Que de ahora en adelante llamaremos } J[\rho_0], \text{ como ya se}$$

explicó antes, es la expresión clásica de la energía de repulsión electrónica que surge de los elementos de carga infinitesimal de una hipotética dispersión de carga de una nube electrónica cuya densidad de probabilidad es $\rho_0(\vec{r}_1)$. Y, finalmente, el último término de la

expresión (3.21), que representa la energía de correlación-intercambio, se define, usando las expresiones (3.18), (3.19) y (3.20), como:

$$E_{xc}[\rho_0] = \bar{T}_e[\rho_0] - \bar{T}_s[\rho_s] + \bar{U}_{ee}(\rho_0) - J[\rho_0]$$

Y donde el potencial externo que se introduce en el sistema ficticio $V_s(\vec{r}_n)$, se define como:

$$V_s(\vec{r}_n) = V_{ex}(\vec{r}_n) + \frac{\partial J(\rho_0)}{\partial \rho_0} + \frac{\partial E_{xc}(\rho_0)}{\partial \rho_0} = V_{ex}(\vec{r}_n) + V_J(\vec{r}_n) + V_{xc}(\vec{r}_n) \quad (3.22)$$

Donde $V_{ex}(\vec{r}_n)$, es el potencial externo del sistema real; $V_J(\vec{r}_n)$ es el potencial generado por la interacción electrostática de los electrones y $V_{xc}(\vec{r}_n)$ es el potencial de correlación-intercambio el cual se calcula a partir de la energía de correlación-intercambio mediante la expresión:

$$V_{xc}(\vec{r}_n) = \frac{\partial E_{xc}(\rho_0)}{\partial \rho_0} \quad (3.23)$$

A partir de (3.16) y (3.22), la expresión (3.17) puede reescribirse como:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_n^2 + V_{ex}(\vec{r}_n) + V_J(\vec{r}_n) + V_{xc}(\vec{r}_n) \right] \phi_n^{KS}(\vec{r}_n) = \epsilon_n^{KS} \phi_n^{KS}(\vec{r}_n) \quad (3.24)$$

Ecuación que al resolver se obtienen los orbitales ϕ_n^{KS} (expresados como combinación lineal de funciones de base) que proporcionan la densidad electrónica buscada, siguiendo una forma iterativa de resolverlas, como se muestra en la figura 3.1.

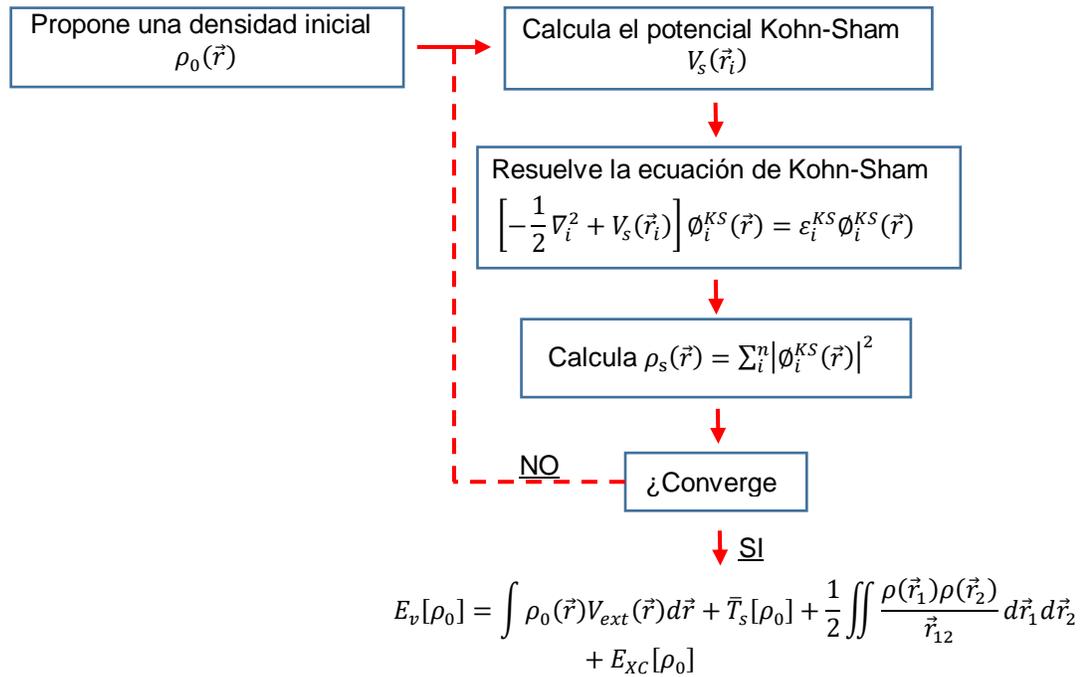


Figura 3.1. Ciclo autoconsistente para obtener las ecuaciones de Kohn-Sham

Pero debido a que tanto $V_J(\vec{r}_n)$ como $V_{xc}(\vec{r}_n)$ dependen de $\rho_0(\vec{r}_n)$, el sistema debe de resolverse iterativamente, igual que ocurre en el método Hartree-Fock. La resolución de problemas a través de la DFT se realiza mediante cálculo variacional, minimizando la energía del sistema respecto a ρ a través de un cálculo autoconsistente de resolución de las llamadas ecuaciones de Kohn-Sham que resultan de esta aproximación. Partiendo de la aproximación de Born-Oppenheimer, que desacopla la dinámica electrónica de la de los núcleos, el problema computacional requiere de dos factores para su resolución: un modelo de la superficie de energía potencial (PES) y un método computacional para localizar el mínimo global de la PES. [4].

Si se encontrara el valor exacto de $V_{xc}(\vec{r}_n)$, la DFT sería una teoría exacta pero hasta el momento no ha sido posible; sin embargo, sí se han ideado métodos para obtener valores lo más próximos posibles al valor exacto basándose en las soluciones de sistemas sencillos e

introduciendo parámetros cuyo valor, a falta de otra posibilidad, se calcula por ajuste a datos experimentales u obtenidos con otros métodos, hecho por el cual muchos descalifican la DFT como un método ab-initio o de primeros principios.

Generalmente se busca el $V_{xc}(\vec{r}_n)$ a través de la $E_{xc}[\rho_0]$ y para encontrar el valor más exacto posible de dicha cantidad se emplean diferentes propuestas conocidas como “*Funcionales de Intercambio y Correlación*”. Es importante notar que la existencia de E_{xc} permite evaluar sistemas extendidos, incluyendo la correlación, y de allí la importancia del esfuerzo en encontrar el valor exacto. Una de las primeras propuestas se conoce como la “Aproximación de la Densidad Local” (LDA: Local Density Approximation), le siguen la “Aproximación de la Densidad de Spin Local” (LSDA: Local Spin Density Aproximation), “Aproximación de Gradiente Generalizado” (GGA: Generalised Gradient Aproximation) y los llamados “Funcionales Híbridos”, entre las más importantes.

Entre las funcionales de intercambio, correlación y funcionales híbridos, se tiene:

Intercambio	Correlación	Funcional Híbrido
Slater	VWN	B3LYP
Becke88	LYP	B3P86
Perdew-Wang 91	Perdew86	B3PW91
Barone	PW91	B1B96
Gill96	Becke96	BHandHLYP

En este trabajo utilizamos el funcional híbrido B3LYP definido como:

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_c^{LYP} + C_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + C_x E_x^{B88} + E_c^{VWN} + C_c(E_c^{LYP} - E_c^{VWN}) \quad (3.25)$$

Los funcionales de correlación e intercambio usados en la B3LYP son:

$$\mathbf{E}_x^{B88} = E_x^{LDA} - \beta \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}} \frac{x_{\sigma}^2}{1 + 6\beta x_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma}} d\vec{r}$$

$$\mathbf{E}_x^{LDA} = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}} d\vec{r} \quad ; \quad x_{\sigma} = \frac{|\nabla \rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}}$$

$$\mathbf{E}_c^{VWN} = A \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \right\}$$

Donde: $X(x) = x^2 + bx + c$ $Q = (4c - b)^{\frac{1}{2}} x = \rho^{\frac{1}{2}} x_0$, b, c son parametros

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_c^{LYP} = & -a \int \frac{4}{1 + d\rho^{-\frac{1}{3}}} \frac{\rho_{\alpha}\rho_{\beta}}{\rho} \\ & - ab \int \omega \left\{ \rho_{\alpha}\rho_{\beta} \left[2^{\frac{11}{3}} C_F \left(\rho_{\alpha}^{\frac{8}{3}} + \rho_{\beta}^{\frac{8}{3}} \right) + \left(\frac{47}{18} - \frac{7}{18} \delta \right) |\nabla \rho|^2 \right. \right. \\ & \left. \left. - \left(\frac{5}{2} - \frac{1}{18} \delta \right) (|\nabla \rho_{\alpha}|^2 + |\nabla \rho_{\beta}|^2) - \frac{\delta - 11}{9} \left(\frac{\rho_{\alpha}}{\rho} |\nabla \rho_{\alpha}|^2 + \frac{\rho_{\beta}}{\rho} |\nabla \rho_{\beta}|^2 \right) \right] \right. \\ & \left. - \frac{2}{3} \rho^2 |\nabla \rho|^2 + \left(\frac{2}{3} \rho^2 - \rho_{\alpha}^2 \right) |\nabla \rho_{\beta}|^2 + \left(\frac{2}{3} \rho^2 - \rho_{\beta}^2 \right) |\nabla \rho_{\alpha}|^2 \right\} \end{aligned}$$

$$\omega = \frac{e^{-c\rho^{-1/3}}}{1 + d\rho^{-1/3}} \rho^{-11/3} \quad \delta = c\rho^{-1/3} + \frac{d\rho^{-1/3}}{1 + d\rho^{-1/3}} \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$$

a, b, c, d son parámetros.

En las modelaciones optimizadas en esta tesis, se utilizó el paquete computacional Gaussian 09, para el estudio estructural y vibracional de los aglomerados bimetalicos empleando la teoría del funcional de densidad DFT, con el funcional de intercambio y correlación B3LYP (Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr), combinado con los conjuntos base LANL2DZ (Los Alamos National Laboratory 2 double zeta). Los cálculos fueron realizados en el centro

de cómputo ACARUS de la Universidad de Sonora (Con licencia para uso del software). El funcional híbrido B3LYP es una de las versiones más utilizadas este tipo de cálculos, no solamente en química orgánica sino también en química inorgánica [5]. Los funcionales híbridos son una clase de aproximaciones a la energía de intercambio y correlación que incorporan una parte del intercambio exacto de la teoría de Hartre-Fock con intercambio y correlación de otras fuentes, como los ab initio o empíricos. El funcional B3LYP da resultados consistentes para clusters de oro [6-8]. Así como también, en otros metales de transición [9-11].

LANL2DZ es un tipo de ECPs (effective core potentials) o también llamados pseudopotenciales, que consideran únicamente a los electrones de valencia moviéndose en el potencial generado por el núcleo y los electrones cercanos al núcleo, ya que no son explícitamente parte del problema electrónico y en su lugar se reemplazan por una función de potencial central. Para construir los pseudopotenciales utilizados se escribe la ecuación de Fock para un orbital atómico de valencia en la forma:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{val} + V_{core} \right] \varphi_l = \varepsilon_l \varphi_l \quad (3.26)$$

Ahora eliminamos los electrones centrales y con pseudo-orbitales para obtener la ecuación de solo valencia:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{val} + U^{ECP} \right] \chi_l = \varepsilon_l \chi_l \quad (3.27)$$

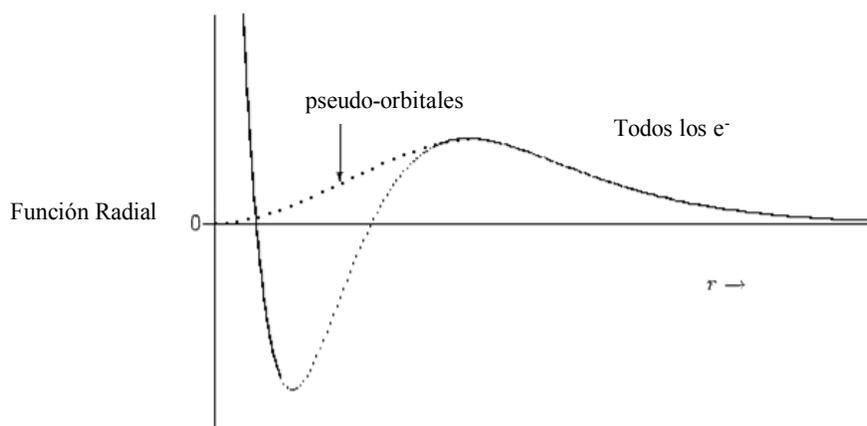


Figura 3.2. Formas típicas para los orbitales de “todos los electrones” y los “pseudo-orbitales”

3.1.2 Potencial Químico, Dureza y Blandura

Con la teoría de los funcionales de la densidad se pueden definir de una manera rigurosa y cuantificar ciertos descriptores moleculares como potencial químico, dureza, blandura esto debido a que la DFT trabaja con la densidad electrónica.

Dado que el Hamiltoniano de un sistema depende sólo del número de electrones y del potencial externo, tenemos que:

$$E = E[N, v] \quad (3.28)$$

Derivando la E, se tiene lo siguiente:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v \cdot dN + \int \left(\frac{\delta E}{\delta v(\vec{r})} \right)_N \cdot \delta v(\vec{r}) \cdot d\vec{r} \quad (3.29)$$

Dado que $E = E_v[\rho]$, se tiene:

$$dE = \int \left(\frac{\delta E}{\delta \rho(\vec{r})} \right)_v \cdot \delta \rho(\vec{r}) \cdot d\vec{r} + \int \left(\frac{\delta E}{\delta v(\vec{r})} \right)_\rho \cdot \delta v(\vec{r}) \cdot d\vec{r} \quad (3.30)$$

De la ecuación fundamental de la teoría de los funcionales de la densidad se tiene:

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = v_n(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}$$

Entonces,

$$\left(\frac{\delta E}{\delta \rho(\vec{r})} \right) = \mu = \text{constante} \quad (3.31)$$

y de la relación $N = \int \rho(\vec{r}) \cdot d\vec{r}$, se deduce:

$$dN = \int \delta \rho(\vec{r}) \cdot d\vec{r} \quad (3.32)$$

por lo que se obtendría que el diferencial de energía es:

$$dE = \mu \cdot dN + \int \left(\frac{\delta E}{\delta v(\vec{r})} \right)_N \cdot \delta v(\vec{r}) \cdot d\vec{r} \quad (3.33)$$

Donde se llega a la siguiente definición para μ :

$$\left(\frac{\delta E}{\delta \rho(\vec{r})} \right)_v = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v = \mu \quad (3.34)$$

$\mu = \mu[N, v]$ es la derivada de la energía respecto al número total de electrones, indica cómo cambia la energía al variar el número de electrones siendo μ el **potencial químico**.

Ahora analizando la ecuación de la energía de la DFT $E_v[\rho] = T[\rho] + \int \rho(\vec{r})v_n(\vec{r})d\vec{r} + V_{ee}[\rho]$ como se modifica la energía al variar el potencial externo manteniendo $\rho(\vec{r})$ constante:

$$dE = \int \delta v_n(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.35)$$

De la ecuación (3.28), se tiene:

$$dE = \int \left(\frac{\delta E}{\delta v(\vec{r})} \right)_\rho \delta v(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.36)$$

Igualando las dos ecuaciones anteriores:

$$\rho(\vec{r}) = \left(\frac{\delta E}{\delta v(\vec{r})} \right)_{\rho} \quad (3.37)$$

Remplazando las ecuaciones (3.30), (3.31) y (3.32) en la ecuación (3.29),

$$dE = \mu \cdot dN + \int \rho(\vec{r}) \cdot \delta v(\vec{r}) \cdot d\vec{r} \quad (3.38)$$

Esta se conoce como la ecuación fundamental del cambio químico.

A partir de la ecuación (3.29) y la ecuación (3.38) se establecen las siguientes relaciones:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v = \left(\frac{\delta E}{\delta \rho(\vec{r})} \right)_v \quad (3.39)$$

$$\rho(\vec{r}) = \left(\frac{\delta E}{\delta v(\vec{r})} \right)_{\rho} = \left(\frac{\delta E}{\delta v(\vec{r})} \right)_N \quad (3.40)$$

De la relación $\mu = \mu(N, v)$ se tiene:

$$d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_v \cdot dN + \int \left(\frac{\delta \mu}{\delta v(\vec{r})} \right)_N \cdot \delta v(\vec{r}) \cdot d\vec{r} \quad (3.41)$$

Nos indica como varia el potencial químico frente a un cambio de número de electrones y en el potencial externo.

Definiendo la siguiente función:

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_v \quad (3.42)$$

η es conocido como **la dureza** [12].

Derivando el potencial químico de la ecuación (3.34) a potencial externo constante por diferencias finitas se encuentra que

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v \cong \frac{\Delta E}{\Delta N} = \frac{E(N+1) - E(N-1)}{(N+1) - (N-1)} = \frac{[E(N) - A] - [E(N) - I]}{2} \quad (3.43)$$

Donde A es la **afinidad electrónica** e I es el potencial de ionización de nuestro sistema, éste potencial químico cambiado de signo, es la definición original de Mulliquen para la electronegatividad:

$$\mu \cong -\frac{(A+I)}{2} = -\chi_M \quad (3.44)$$

Dentro de la aproximación de koopmans:

$$-\mu = \chi_M = \frac{(A+I)}{2} \cong -\frac{\varepsilon_{HOMO} + \varepsilon_{LUMO}}{2} \quad (3.45)$$

A partir de las ecuaciones (3.34) y (3.42) se llega a la definición de operatividad de la **dureza** como la derivada segunda de la energía respecto al número de electrones a potencial externo constante:

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_V = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_V \quad (3.46)$$

Como μ es una medida de la resistencia de un sistema químico a cambiar de configuración electrónica, entonces;

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_V = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_V \cong \frac{1}{2} \cdot \frac{\mu(N+1) - \mu(N)}{N+1 - N} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\frac{E(N+1) - E(N)}{(N+1) - N} - \frac{E(N) - E(N-1)}{N - (N+1)}}{1}$$

$$2 \cdot \eta = E(N+1) + E(N-1) - 2E(N) = (E(N) - A) + (E(N) + I) - 2 \cdot E(N) = I - A$$

Con la aproximación del teorema de Koopmans, se tiene:

$$\eta = \frac{I - A}{2} \cong \frac{\varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO}}{2} \quad (3.47)$$

3.2 Metodología Experimental

En la preparación del extracto de *Opuntia ficus indica* se realizó tomando una hoja joven de la planta (un cladodio) a la cual se le eliminaron las espinas y se picó finamente en pequeños trozos. Luego se colocaron 25 g de la planta picada en 50 ml de agua desionizada, bajo agitación magnética durante 1h a 90°C, produciendo un líquido viscoso el cual fue filtrado. De la misma manera se usó el compuesto AgNO_3 y HAuCl_4 de *Sigma Aldrich* para la preparación de una solución de 0.01 M, las cuales fueron las soluciones precursoras de iones Ag^+ y Au^+ . Posteriormente, 25 ml de la solución precursora se mezcló con 3 ml de la solución del extracto de la planta. La mezcla se mantuvo en agitación magnética a 90°C durante 1 h, en la figura 2.16 se muestra un diagrama para la síntesis de las nanopartículas.

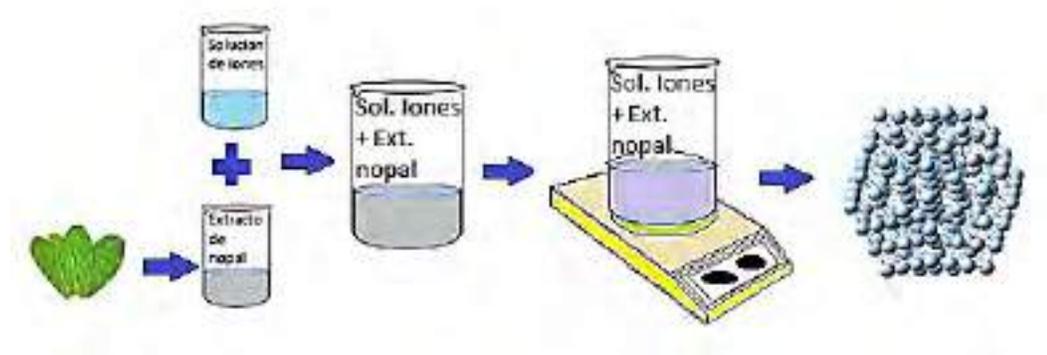


Figura 3.3. Diagrama del proceso de síntesis verde para obtener nanopartículas

Después de haber obtenido las primeras nanopartículas metálicas, agregamos el segundo precursor para obtener la aleación bimetálica, de tal manera que pueda interactuar con el primer tipo de nanopartículas obtenidas y puedan obtenerse nanoestructuras bimetálicas. Para esto mantenemos la solución en agitación magnética a 90°C por 1h. En la figura 3.4 se muestra un diagrama para la síntesis de las nanopartículas bimetálicas.

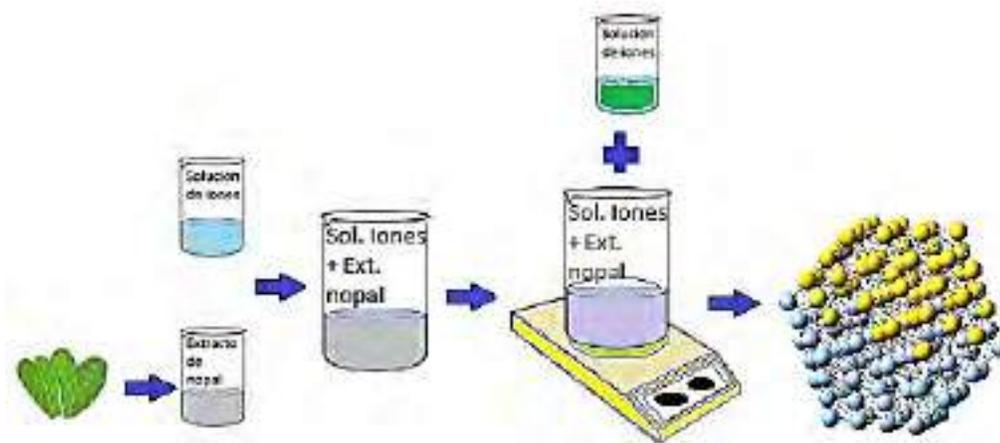


Figura 3.4. Diagrama del proceso de síntesis verde para obtener nanopartículas bimetálicas

Las nanopartículas fueron preparadas para medición en el laboratorio. Se tomaron 20 micro-litros de cada solución y se depositaron sobre una rejilla de medición especial para TEM. Luego la muestra se dejó secar por 3 horas y después, se guardó en viales sellados con una película de parafina plástica con un papel de respaldo producido por *Bemis NA*. Para las mediciones Raman, se usó el mismo procedimiento, depositando las muestras sobre silicio o en portaobjetos.

REFERENCIAS

- [1] Gaussian 09, Revision A.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A. Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [2] Runge, E., & Gross, E. K. (1984). Density-functional theory for time-dependent systems. *Physical Review Letters*, 52(12), 997.
- [3] <http://www.ccl.net/cca/documents/dyoung/topics-framed/compchem.html>

- [4] Wales, D. J., (2003) *Energy Landscapes*. Cambridge University Press, Cambridge, England.
- [5] P. E. M. Siegbahn, M. R. A. (2000). Blomberg. Transition-metal systems in biochemistry studied by high-accuracy quantum chemistry methods. *Chem. Rev.* 100, 421.
- [6] Sergey A. Varganov, Ryan M. Olson, and Mark S. Gordon. (2004). A study of the reactions of molecular hydrogen with small gold clusters. *J. Chem. Phys.* 120, 5169.
- [7] Prashant K. Jain. (2005) A DFT-Based Study of the Low-Energy Electronic Structures and Properties of Small Gold Clusters. *Structural Chemistry*, 16, 421–426.
- [8] David H. Wells Jr., W. Nicholas Delgass, and Kendall T. Thomson. (2002). Density functional theory investigation of gold cluster geometry and gas-phase reactivity with O₂. *J. Chem. Phys.* 117, 10597.
- [9] Ernst D. German, Irena Efremenko, and Moshe Sheintuch. (2001). Hydrogen Interactions with a Pd₄ Cluster: Triplet and Singlet States and Transition Probability. *J. Phys. Chem. A*, 105 (50), 11312–11326.
- [10] C. Lacaze-Dufaure, J. Roques, C. Mijoule, E. Sicilia, N. Russo, V.A. Alexiev, T. Mineva. (2011). A DFT study of the NO adsorption on Pd_n (n = 1–4) clusters. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 341, 1–2, 28-34.
- [11] Ngangbam Bedamani Singh, Utpal Sarkar. (2014) Structure, vibrational, and optical properties of platinum cluster: a density functional theory approach. *Journal of Molecular Modeling*, 20:2537.
- [12] Parr, R. G., & Pearson, R. G. (1983). Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. *Journal of the American Chemical Society*, 105 (26), 7512-7516.

4. RESULTADOS

4.1 Resultados Experimentales

En la figura 4.1 se pueden observar las imágenes TEM obtenidas para nanopartículas de Au utilizando el extracto de la planta *Opuntia ficus indica* en solución coloidal. Las imágenes de TEM muestran nanopartículas con formas geométricas y tamaños diferentes. En regiones aisladas de la muestra se observan partículas muy pequeñas del orden de ~ 3 nm.

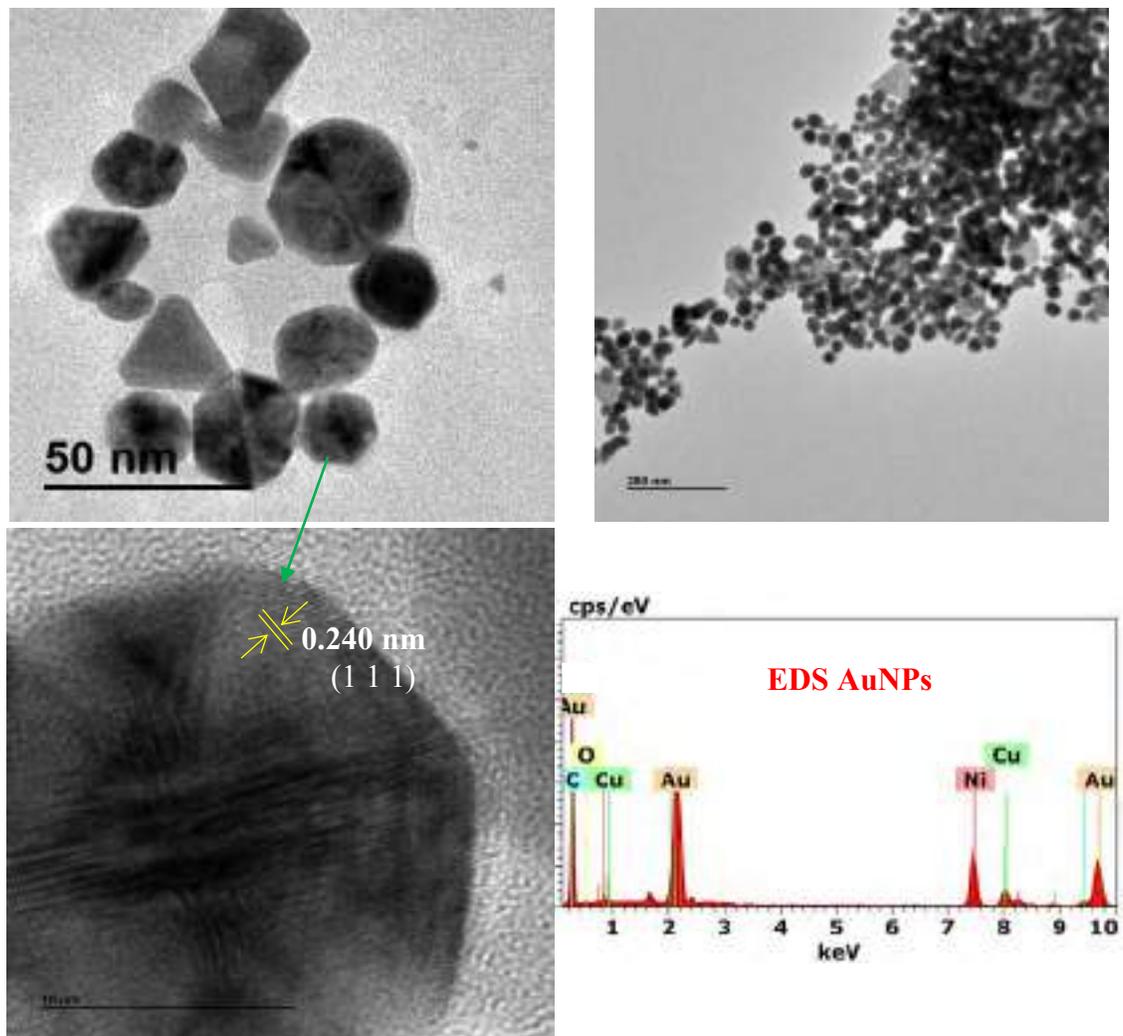


Figura 4.1. Imágenes TEM de nanopartículas de oro sintetizadas usando el extracto de la planta *Opuntia ficus indica*

Las imágenes obtenidas son muy similares a las reportadas por otros autores usando extractos de plantas en sus métodos de síntesis. Por ejemplo, la síntesis de nanopartículas de oro usando el extracto de la planta *Terminalia arjuna*, con tamaños entre 20-50 nm [1]. Asimismo, se pueden comparar con las nanopartículas de oro obtenidas con diferentes extractos de plantas: *Salvia officinalis*, *Lippia citriodora*, *Pelargonium graveolens* and *Punica granatum* [2]. Por otro lado, la imagen de alta resolución HRTEM permite identificar el plano (1 1 1), uno de los planos cristalinos más representativos de Au, con una distancia interplanar de 0.240 nm [3, 4]. El análisis de composición química por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), mostró la presencia del oro en las nanoestructuras. En la figura 4.2 se pueden observar las imágenes de TEM de las nanopartículas de Ag obtenidas. Nanopartículas similares se obtienen usando extracto de *Tinospora Cordifolia* como agente reductor [5]. De igual forma se identificó el plano cristalino más representativo para Ag (1 1 1) de 0.230 nm [6], además, la presencia de plata en la nanopartícula fue corroborada por EDS. En la figura 4.3a y 4.3b se muestran las nanopartículas bimetálicas obtenidas de Ag-Li y Au-Li, respectivamente*. No conocemos reportes de la literatura acerca de nanopartículas bimetálicas con Au-Li o Ag-Li. Así pues, son nanoaleaciones poco estudiadas y sobre las cuales hay mucho trabajo futuro por hacer.

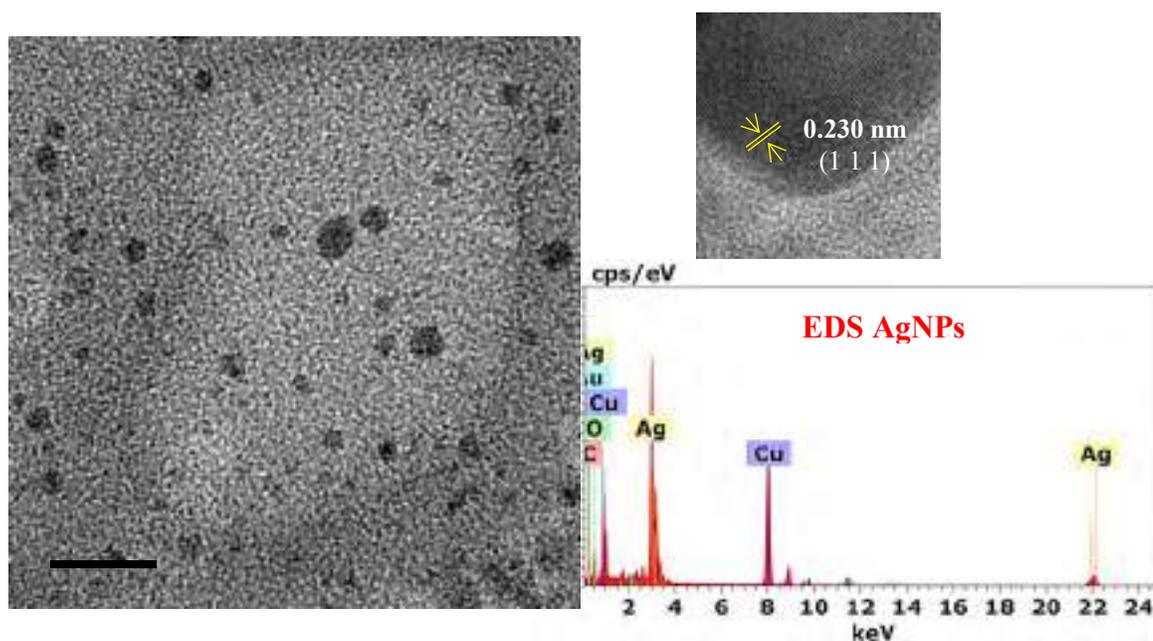
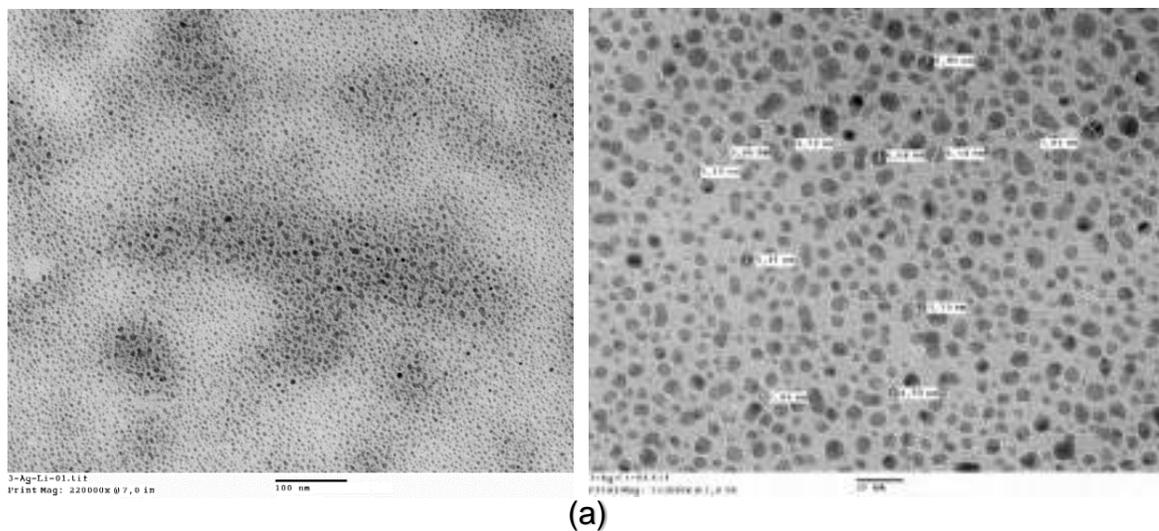
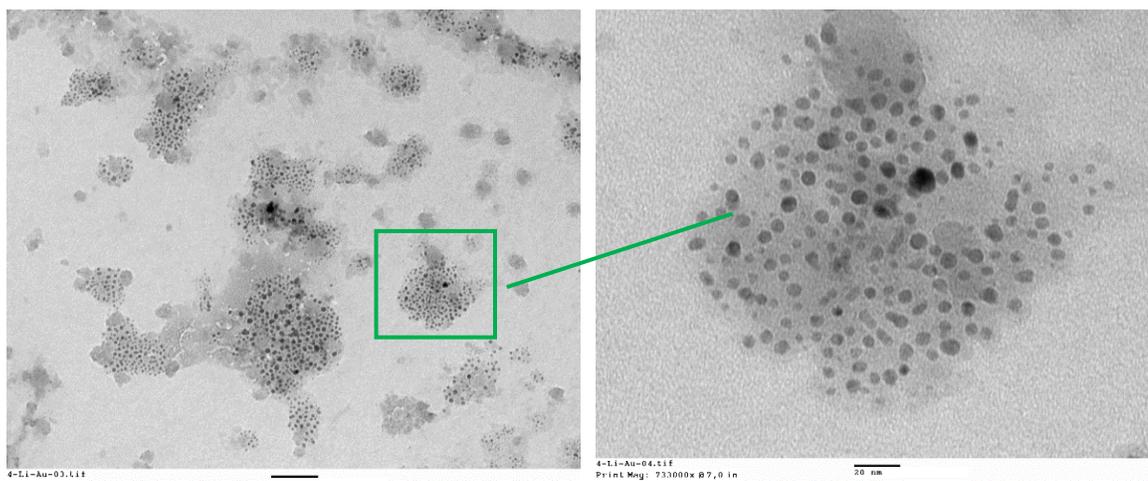


Figura 4.2. Imágenes TEM de nanopartículas de plata sintetizadas usando el extracto de la planta *opuntia ficus indica*



(a)



(b)

Figura 4.3. Imágenes TEM de nanopartículas bimetalicas de Ag-Li (a) y Au-Li (b) sintetizadas usando el extracto de la planta *opuntia ficus indica*

En la figura 4.4 se muestran los espectros de absorción óptica de las NPs de Au donde se utilizaron 3 molaridades diferentes, 0.001M, 0.005M y 0.01M, con picos centrado en 529 nm, 520 nm y 540 nm, respectivamente. Rastegarzadeh y Abdali, reportan una banda de absorción centrada en 527 nm para nanopartículas de oro con un tamaño de 10 nm por

*Estas nanopartículas bimetalicas fueron medidas con otro microscopio electrónico (Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ingeniería, S.L.P. México). No cuenta con la modalidad HRTEM y los EDS no fueron medidos.

reducción directa de HAuCl_4 utilizando ácido ascórbico y CTAB como estabilizador [7]. También se reportan nanopartículas de oro de 40 nm mostrando una banda en 540 nm usando el extracto de planta *Opuntia ficus indica* [8]. S.V. Snegir, reporta una banda de absorbancia en 520 nm debido a NPs de Au con un tamaño promedio de 17 nm [9] y Jennifer L. Daniels, obtiene una banda de absorbancia para Au NPs centrada en 525 nm [10]. Por otro lado, un estudio teórico utilizando la teoría de Mie para nanopartículas de oro con un tamaño de 10 nm considera que la banda del plasmón superficial se encuentra alrededor de los 525 nm [11]. Por tanto, las bandas obtenidas en este trabajo se encuentran cercanas a las reportadas por otros autores para nanopartículas de oro, considerando que el corrimiento en la banda de absorción puede ser ocasionado por el tamaño y forma de las nanopartículas.

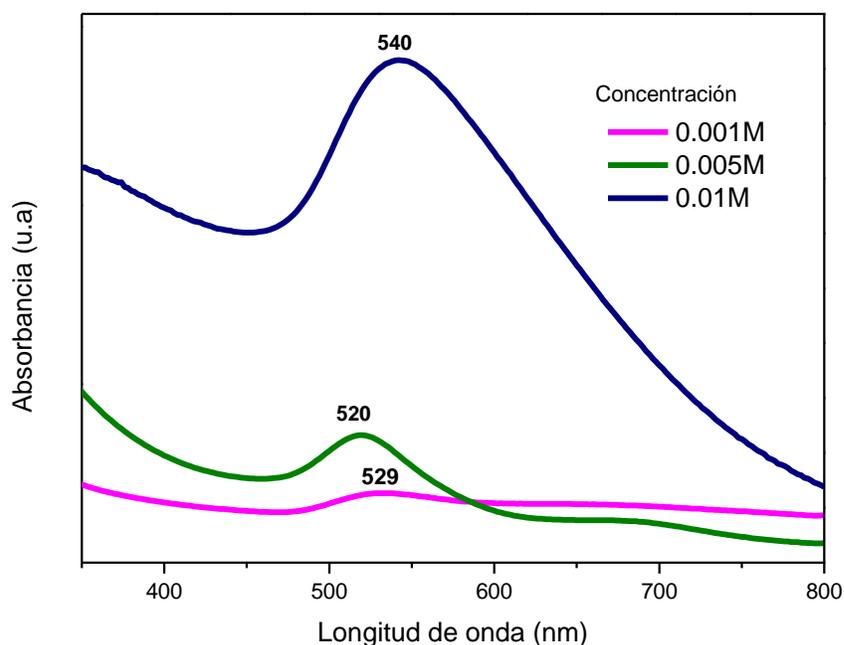


Figura 4.4. Espectro de Absorción Óptica de nanopartículas de Au

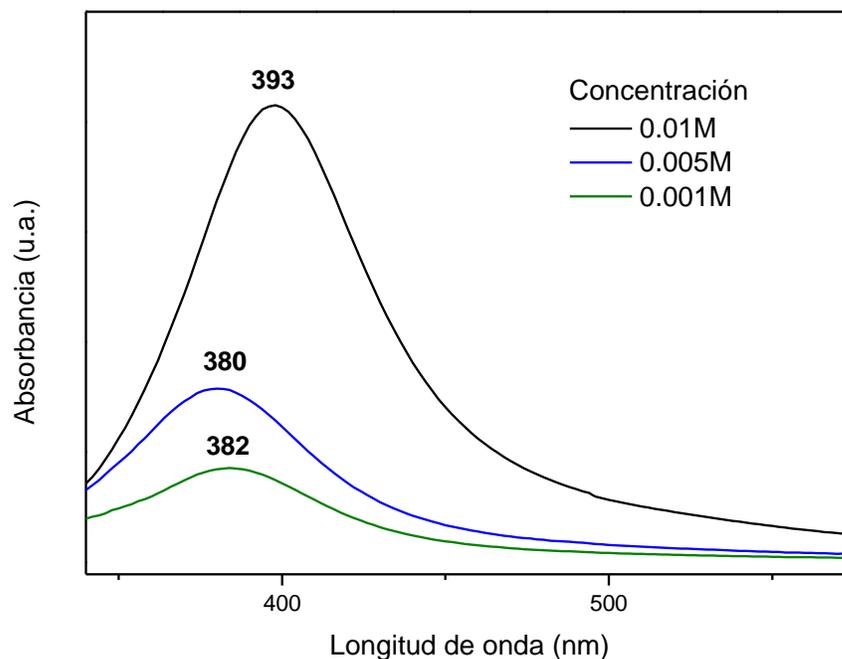


Figura 4.5. Espectro de Absorción Óptica de nanopartículas de Ag

En la figura 4.5 se muestra el espectro de absorción óptica de nanopartículas de plata con tres concentraciones de molaridad diferentes, 0.01M, 0.005M y 0.001M, con picos centrados en 393 nm, 380 nm y 382 nm, respectivamente. La teoría de Mie indica que las nanopartículas de plata con un diámetro de 10 nm presentan una banda de absorción en 375 nm [11]. Samad Arjang y colaboradores, usaron un método de reducción química para la síntesis de NPs de Ag con un diámetro entre 50 y 75 nm, obteniendo un espectro de absorbancia centrado en 400 nm [12], otro reporte muestra que NPS de Ag con diámetros entre 23 nm y 63 nm, tienen un pico de absorbancia en 432 nm [13]. Según los reportes y de acuerdo con nuestros resultados, las nanopartículas de Ag, presentan un leve corrimiento hacia la izquierda cuando son de menor tamaño.

En la figura 4.6 se muestran los espectros de absorción de las posibles nanopartículas de Au-Li y Ag-Li. No se encuentran reportes de la literatura de espectros UV-Vis de este tipo de nanoaleaciones. Se observa una banda de absorción bastante ancha entre 500-800 nm, igualmente para Ag-Li una banda 400-600 nm. En ambos casos, se da un corrimiento hacia

la derecha, comparados con los espectros de absorción de nanopartículas de Au y Ag, por lo que se supone que las nanoaleaciones fueron formadas.

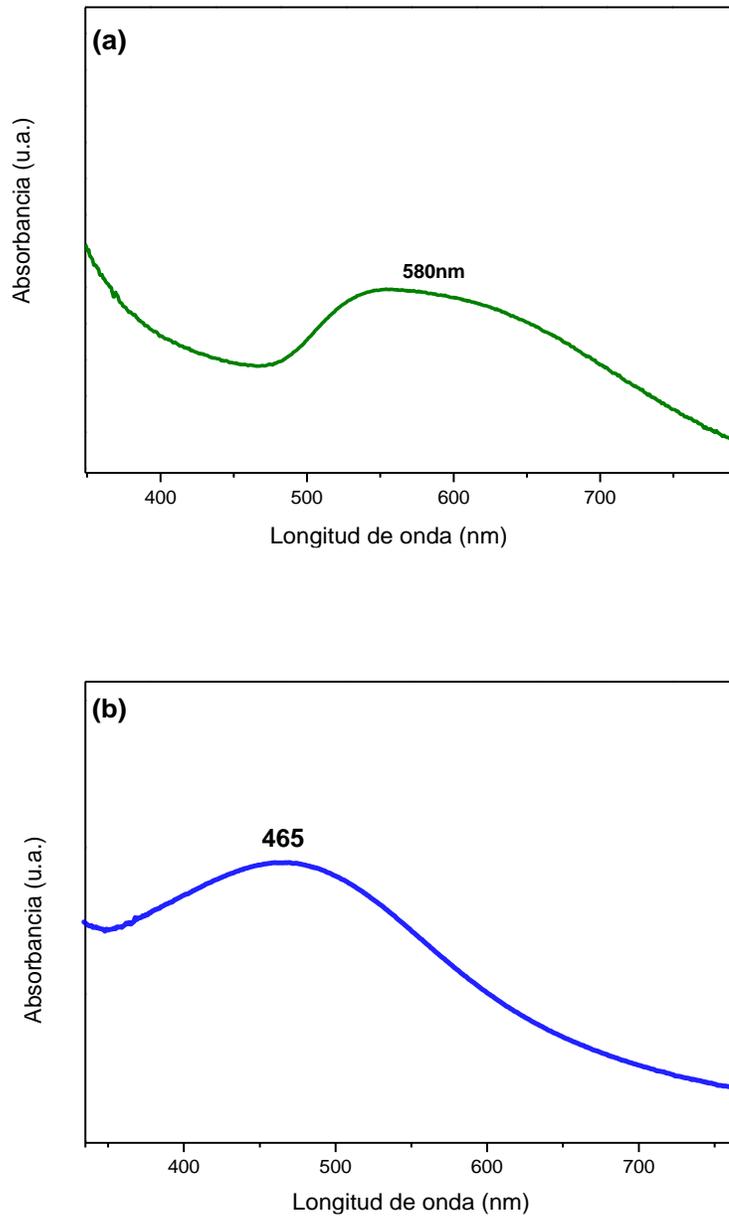


Figura 4.6. Espectro de Absorción Óptica de Nanopartículas de Au-Li (a) y Ag-Li (b) en extracto de *Opuntia ficus-indica*

En los últimos años ha surgido un gran interés por el estudio de los modos de vibración en las nanopartículas metálicas por la posibilidad que este método puede brindar información sobre su morfología [14-15] y propiedades físicas [16]. También han sido asignadas algunas bandas Raman o corrimiento de bandas en algunos materiales utilizando esto como indicador de presencia de nanopartículas en las muestras [17-19].

Espectroscopia Raman es una técnica de caracterización empleada eficazmente en el estudio de sistemas nanoestructurados [20-25]. Debido a que los componentes orgánicos del extracto de *Ofi* no presentan bandas Raman significativas por debajo de 400 cm^{-1} , podemos estudiar los posibles modos vibracionales de nuestras estructuras en un rango inferior a 400 cm^{-1} . La espectroscopia Raman permite un estudio localizado de la muestra con capacidad para detectar modos vibracionales presentes.

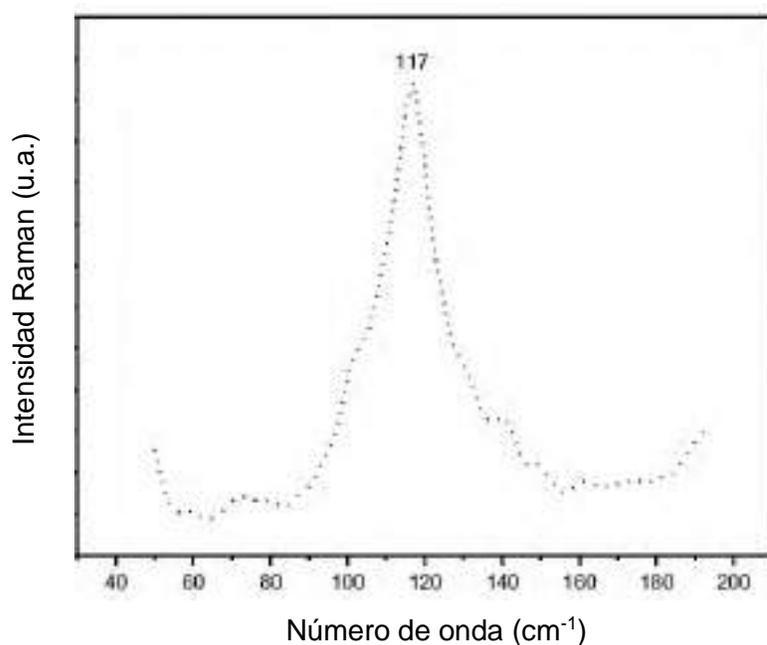


Figura 4.7. Espectro Raman de nanopartículas de Au en extracto de *Ofi*

Después de sintetizar las nanopartículas de Au, fue detectada una banda Raman a bajos números de onda ubicada en 117 cm^{-1} (figura 4.7). H. Portales y colaboradores reportan la obtención de dispersión Raman en nanopartículas de Au con un diámetro promedio 9.8 nm

en la cual obtienen una banda en 12 cm^{-1} , se la atribuyen al modo de respiración radial de las nanopartículas [14]. Molina B. y colaboradores, reportan que el modo de respiración radial para el clusters de 20 átomos se encuentra ubicado en aproximadamente 97 cm^{-1} utilizando pseudopotencial o nivel de aproximación BP86 [26]. Dicha banda podría ser asignada a los modos de respiración radial. Después de la síntesis de las nanopartículas de Au-Li, fueron detectadas bandas Raman a bajos números de onda, ubicadas en 93 cm^{-1} y 242 cm^{-1} (figura 4.8). La señal de 242 cm^{-1} podría deberse a modos radiales de nanopartículas de litio, en la literatura se reporta una señal Raman en 280 cm^{-1} para éste material [27].

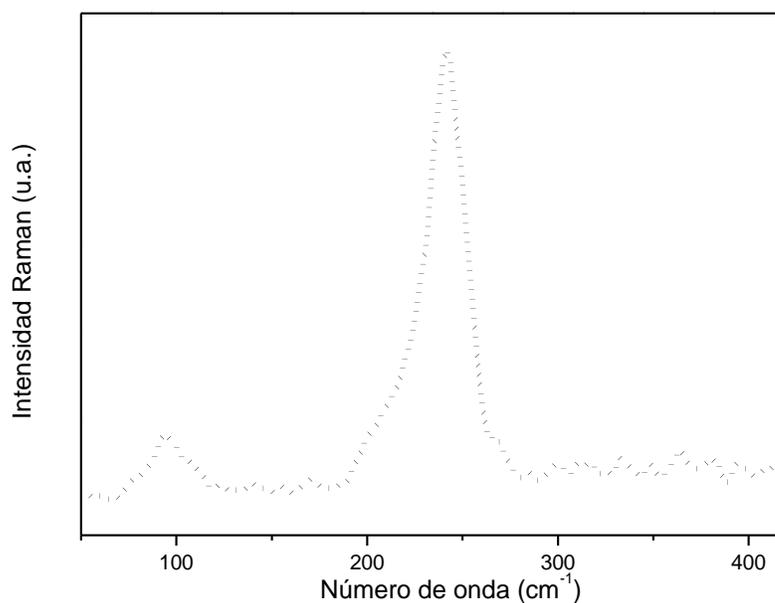


Figura 4.8. Espectro Raman de nanopartículas de Au-Li en extracto de *Ofi*

4.2 Resultados Teóricos

El paquete computacional Gaussian 09 fue utilizado para el estudio estructural y vibracional de los clusters metálicos de tipo Li_n , Au_n , Ag_n , Au_nLi_x y Ag_nLi_x , con ($n=2-20$) y ($x=1-4$), fueron optimizadas utilizando la teoría de los funcionales de la densidad DFT con el funcional de intercambio-correlación B3LYP (Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr) en combinación con el conjunto base LANL2DZ (Los Alamos National Laboratory 2 double ζ). Se estudiaron propiedades electrónicas de los descriptores moleculares (afinidad electrónica, potencial de ionización, dureza), vibraciones y parámetros de estabilidad, los modos de respiración radial analizados por Raman muestran que dichos modos se encuentran presentes ubicándose normalmente por debajo de 250 cm^{-1} .

Todas las estructuras fueron optimizadas consiguiendo un mínimo de energía local, determinando una estructura estable, en la que se busca que el gradiente de energía sea cero. Esto lo pudimos corroborar al analizar los puntos estacionarios en la *potential energy surface* y detectar únicamente frecuencias positivas en el espectro vibracional. En cada caso, la optimización calcula inicialmente el gradiente, hasta que consigue un punto estable para $g=0$ por medio del cálculo $q_{i+1} = -g(q_i) + q_i\lambda$, donde λ es el tamaño de minimización fijado para la optimización (<http://gaussian.com/opt/>). La optimización converge cuando la componente de la fuerza tiene un valor máximo debajo de 0.00045, La desviación cuadrática media de las fuerzas, obtiene un valor de la tolerancia por debajo de 0.0003), El desplazamiento calculado entre un ciclo y el siguiente debe tener un valor por debajo de 0.0018, la desviación cuadrática media del desplazamiento para el siguiente ciclo debe tener un valor por debajo de 0.0012, cuando estos cuatro parámetros convergen, el cálculo habrá terminado (Apéndice 2).

Posteriormente fueron analizados los modos de vibración activos en Raman predichos para cada estructura, encontrando un modo particular con dependencia en el tamaño de cada cluster.

Para los clusters de Au, las configuraciones fueron tomadas de la literatura. J. Wang y colaboradores, investigaron las estructuras de menor energía y las propiedades electrónicas de los clusters de Au_n ($n=2-20$), basado en la teoría DFT [28]. Resultados que concuerdan con las estructuras más estables para clusters de Au_m con $2 \leq m \leq 14$ [29]. Similarmente para Ag, el proceso de optimización de la geometría se inició a partir de las estructuras encontradas en la literatura [30-33]. También para el Li [34-37]. En el caso de los cúmulos de Au y Ag dopados con Li, se tiene una escasa información acerca de la modelación computacional de estas estructuras, sólo algunos casos fueron comparados con los de la literatura. Por ejemplo, T. K. Ghanty, calcula las propiedades electrónicas de $Au_{19}X$, con $X=Li, Na, K, Rb, Cs, Cu$, y Ag, encuentra que para $Au_{19}Li$, la estabilidad más alta para el átomo dopante está ubicado en la superficie de la estructura tetraédrica, por lo tanto, los grupos de oro dopado con Li y Cu ubicados en un borde o una superficie de una estructura tetraédrica poseen un IE más alto que el grupo puro Au_{20} [38]. De Wei Fa, mostró un arreglo de las coordenadas de un isómero de $LiAu_{16}$ [39]. Por tanto, tomamos las estructuras de Au y Ag altamente estables de estudios anteriores como estructuras candidatas a ser dopadas con átomos de Li. A. Deka, reporta agrupaciones binarias Au_5Li , encontrando que las distancias de enlace para los pares de átomos Au-Li vecinos son más cortas que las de los pares de átomos Au-Au, lo que indica que la sustitución de Li conduce a enlaces más fuertes [40], resultados que concuerdan con las estructuras modeladas en esta tesis. Según nuestro conocimiento, para la mayoría de las estructuras no se han realizado estudios teóricos ni experimentales. Por lo tanto, una comparación directa de nuestros parámetros con los de otros reportes no es posible.

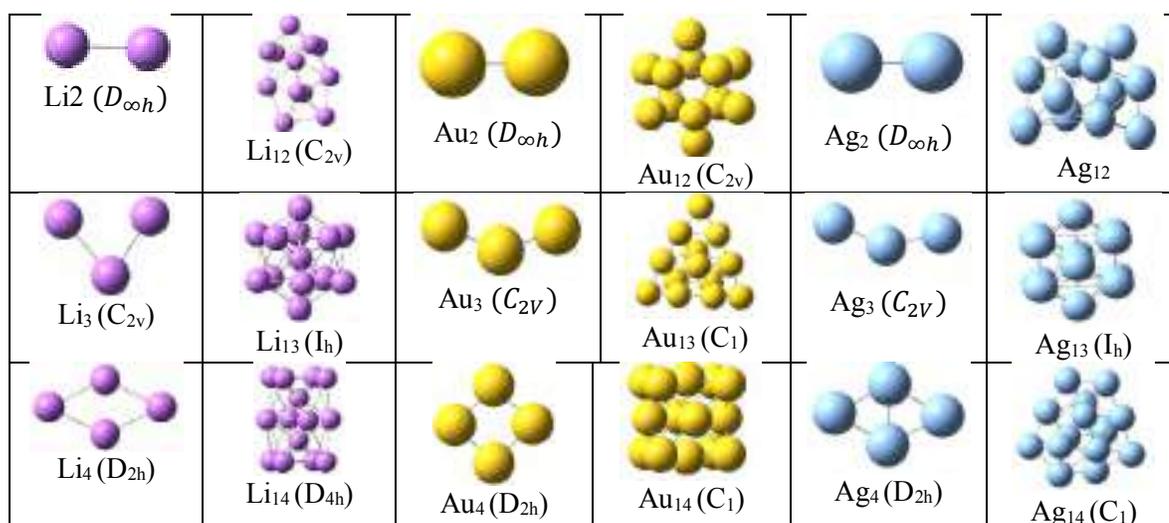
4.2.1 Estructuras moleculares de Au, Ag y Li objetos de estudio

Los clusters objetos de estudio lo podemos observar en la tabla 1 en la cual se han obtenido cluster de baja energía garantizando un mínimo local y su grupo de simetría de los diferentes cluster por lo que ahora explicaremos de qué trata cada tipo de simetría.

Li_2 , Au_2 y Ag_2 es $D_{\infty h}$ esto nos dice que tiene centro de inversión, con dos mitades idénticas y dos ejes C_2 . Los casos Li_3 , Li_{10} , Li_{11} , Li_{12} , Li_{17} , Au_3 , Au_5 , Au_6 , Au_8 , Au_{12} , Ag_3 , Ag_5 y Ag_6 presentan la simetría C_{2v} donde contienen un eje principal y 2 planos verticales al eje

principal. Para las estructuras Li_4 , Au_4 y Ag_4 tiene grupo de simetría D_{2h} que contiene un eje simétrico que al rotarlo 180 grados lo hace indistinguible de la inicial (eje C_2), tiene 2 ejes C_2 un plano perpendicular al eje simétrico. Los clusters Li_6 y Li_{14} tiene grupo de simetría D_{4h} que contiene un eje simétrico que al rotarlo 90 grados lo hace indistinguible de la inicial (eje C_4), tiene 4 ejes C_2 un plano perpendicular al eje simétrico. El Li_7 y Ag_7 tiene grupo de simetría D_{5h} que contiene un eje simétrico que al rotarlo 72 grados lo hace indistinguible de la inicial (eje C_5), tiene 5 ejes C_2 y un plano perpendicular al eje simétrico. El cluster Li_{15} tiene grupo de simetría C_{4v} , donde contienen un eje principal y 4 planos vertical al eje principal, Li_{16} tiene grupo de simetría C_s que nos indica que es de bajas simetría y el Li_{18} , Au_{13} - Au_{18} y Ag_{14} - Ag_{18} presentan un grupo de simetría C_1 .

Se obtuvo una longitud de enlace de 2,48 Å para cluster Au_2 . Deka, obtuvo longitudes de enlace de 2,53 Å con DFT a nivel aproximación BLYP / DNP para la misma estructura [41], Asimismo, Wang y colaboradores, estudian las propiedades electrónicas para clusters Au_n ($n=2-20$) obteniendo estructuras planas ($n = 2-5$ y 7) y obtienen una longitud de enlace 2,55 Å, usando el intercambio de correlación PW91PW91/LANL2DZ [42] y 2,56 Å con base-set PW91PW91/LANL2DZ [43]. Consideramos que en el presente estudio, los resultados para la longitud del enlace de Au_2 presentan una mejor aproximación para los resultados experimentales reportados en 2,47 Å [44].



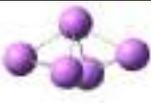
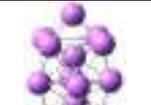
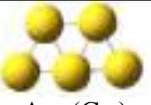
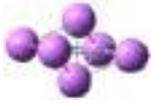
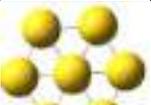
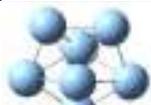
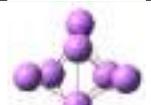
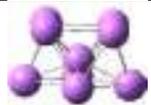
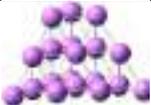
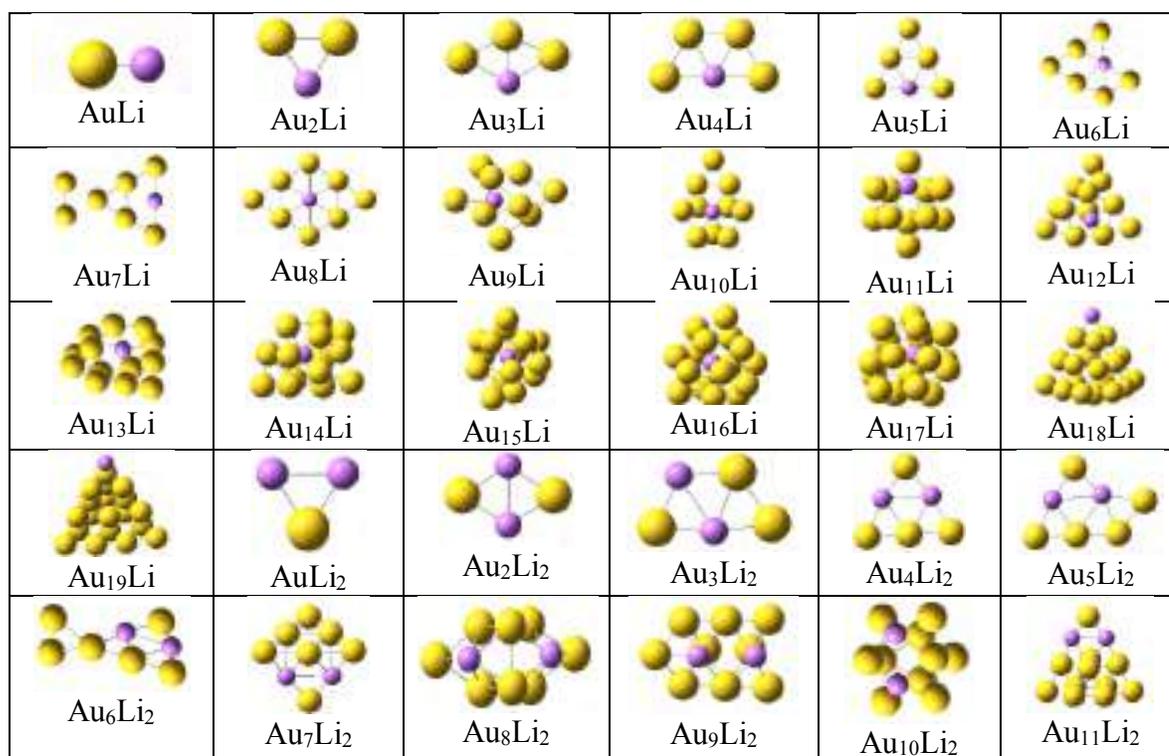
 Li ₅ (C _{2v})	 Li ₁₅ (C _{4v})	 Au ₅ (C _{2v})	 Au ₁₅ (C ₁)	 Ag ₅ (C _{2v})	 Ag ₁₅ (C ₁)
 Li ₆ (D _{4h})	 Li ₁₆ (C _s)	 Au ₆ (C _{2v})	 Au ₁₆ (C ₁)	 Ag ₆ (C _{2v})	 Ag ₁₆
 Li ₇ (D _{5h})	 Li ₁₇ (C _{2v})	 Au ₇ (D _{6h})	 Au ₁₇ (C ₁)	 Ag ₇ (D _{5h})	 Ag ₁₇ (C ₁)
 Li ₈ (T _d)	 Li ₁₈ (C ₁)	 Au ₈ (C _{2v})	 Au ₁₈ (C ₁)	 Ag ₈	 Ag ₁₈
 Li ₉ (C _{4v})	 Li ₁₉ (C _{3v})	 Au ₉ (C _{3v})	 Au ₁₉ (C _{3v})	 Ag ₉ (C ₁)	 Ag ₁₉ (C _{3v})
 Li ₁₀ (C _{2v})	 Li ₂₀ (C _{3v})	 Au ₁₀ (C ₂)	 Au ₂₀ (C _{3v})	 Ag ₁₀	 Ag ₂₀ (C _{3v})

Tabla 4.1. Clusters metálicos de Li_n, Au_n y Ag_n (n = 2-20) modelados con DFT en el nivel aproximación B3LYP conjunto de bases con la LANL2DZ

La longitud de enlace para el Li₂, obtenido por Minaev [45] es 2,67 Å, calculada por el método del campo autoconsistente multiconfiguración (MCSCF), este resultado es muy aproximado a la longitud de enlace de 2,72Å que obtuvimos con la aproximación B3LYP. Este valor coincide con el resultado obtenido de la DFT en el nivel de aproximación B3LYP con la base aug-cc-pVTZ [46]. Por otro lado, para los clusters Li₄ y Li₆₋₈, obtuvimos los mismos grupos de simetría que Meng Zhang et al., donde utilizan el programa DMOL3 usando la DFT [47]. Para los grupos de Li₉₋₁₈ las estructuras que coinciden con los obtenidos por Fournier y colaboradores [48].

4.2.2 Estructuras moleculares de Au-Li objetos de estudio

En la tabla 2 se pueden observar los clusters bimetálicos de Au_nLi_x para ($n=1-19$ y $x=1-4$) donde $n+x < 20$, los clusters de Au_n presentaron un cambio en la configuración geométrica de su estructura. El cluster Au_6 pasó de ser una configuración de pirámide pentagonal a un cluster bimetálico, con una configuración plana triangular. El cluster Au_7 pasó de ser una estructura octaedrita tapada a ser una configuración triangular con un átomo de más en uno de sus lados, como se observa en los clusters bimetálicos Au_6Li y Au_5Li_2 . Los casos Au_4Li_3 y Au_3Li_4 pasaron a una estructura en 3 dimensiones. Los clusters bimetálicos Au_nLi ($n=8-18$) se constituyen de una estructura de jaula donde el átomo de litio busca estar dentro de la jaula conformada por los átomos de oro. El caso Au_{20} , que es una estructura tetraédrica al combinarse con los átomos de litio mantiene su estructura tetraédrica pero con un cambio en el átomo centrado en cada una de sus caras, que sobre sale de la superficie de su cara para los clusters de $Au_{18}Li_2$, $Au_{17}Li_3$ y $Au_{16}Li_4$.



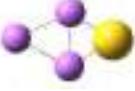
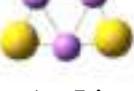
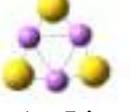
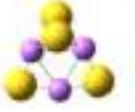
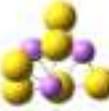
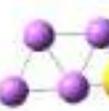
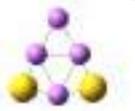
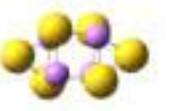
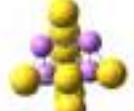
 Au ₁₂ Li ₂	 Au ₁₃ Li ₂	 Au ₁₄ Li ₂	 Au ₁₅ Li ₂	 Au ₁₆ Li ₂	 Au ₁₇ Li ₂
 Au ₁₈ Li ₂	 AuLi ₃	 Au ₂ Li ₃	 Au ₃ Li ₃	 Au ₄ Li ₃	 Au ₅ Li ₃
 Au ₆ Li ₃	 Au ₇ Li ₃	 Au ₈ Li ₃	 Au ₉ Li ₃	 Au ₁₀ Li ₃	 Au ₁₁ Li ₃
 Au ₁₂ Li ₃	 Au ₁₃ Li ₃	 Au ₁₄ Li ₃	 Au ₁₅ Li ₃	 Au ₁₆ Li ₃	 Au ₁₇ Li ₃
 AuLi ₄	 Au ₂ Li ₄	 Au ₃ Li ₄	 Au ₄ Li ₄	 Au ₅ Li ₄	 Au ₆ Li ₄
 Au ₇ Li ₄	 Au ₈ Li ₄	 Au ₉ Li ₄	 Au ₁₀ Li ₄	 Au ₁₁ Li ₄	 Au ₁₂ Li ₄
 Au ₁₃ Li ₄	 Au ₁₄ Li ₄	 Au ₁₅ Li ₄	 Au ₁₆ Li ₄		

Tabla 4.2. Clusters metálicos de Au_nLi_x y (n = 1-19 y x=1-4) modelados con DFT en el nivel aproximación B3LYP y el conjunto base LANL2DZ

4.2.2.1 Propiedades electrónicas de los clusters Au-Li

En la tabla 4.3 encontramos los mínimos de energía locales de cada uno de los clusters de Au_n y Au_nLi_x y ($n = 1-19$ y $x=1-4$) sin carga (catiónicos y aniónicos). Estas energías fueron calculadas con la Teoría Funcionales de la Densidad (DFT) al nivel de aproximación B3LYP en combinación con el conjunto base LANL2DZ que considera adecuadamente los efectos relativistas para los metales pesados. Estos efectos tienen una gran influencia en los electrones de valencia de dicha base [49-51].

Au_n	Energía Neutra	Energía Cation	Energía Anión	Au_n Li	Energía Neutra	Energía Cation	Energía Anión
2	-270.948	-270.599	-271.019	1	-143.033	-142.738	-143.055
3	-406.420	-406.108	-406.547	2	-278.523	-278.268	-278.580
4	-541.930	-541.638	-542.023	3	-414.044	-413.754	-414.102
5	-677.434	-677.156	-677.547	4	-549.532	-549.261	-549.640
6	-812.970	-812.657	-813.045	5	-685.065	-684.758	-685.130
7	-948.434	-948.162	-948.526	6	-820.542	-820.266	-820.662
8	-1083.978	-1083.680	-1084.07	7	-956.041	-955.764	-956.1527
9	-1219.438	-1219.209	-1219.531	8	-1091.554	-1091.306	-1091.667
10	-1354.955	-1354.687	-1355.046	9	-1227.052	-1226.788	-1227.139
11	-1490.440	-1490.189	-1490.559	10	-1362.565	-1362.311	-1362.685
12	-1625.974	-1625.709	-1626.084	11	-1498.073	-1497.806	-1498.168
13	-1761.473	-1761.203	-1761.621	12	-1633.575	-1633.313	-1633.711
14	-1896.975	-1896.721	-1897.081	13	-1769.089	-1768.829	-1769.190
15	-2032.482	-2032.236	-2032.608	14	-1904.600	-1904.355	-1904.725
16	-2168.009	-2167.754	-2168.120	15	-2040.114	-2039.847	-2040.226
17	-2303.518	-2303.265	-2303.654	16	-2175.632	-2175.374	-2175.770
18	-2439.050	-2438.784	-2439.154	17	-2311.169	-2310.901	-2311.261
19	-2574.568	-2574.326	-2574.699	18	-2446.622	-2446.387	-2446.746
20	-2710.108	-2709.832	-2710.197	19	-2582.158	-2581.908	-2582.242
Au_n Li ₂	Energía Neutra	Energía Cation	Energía Anión	Au_n Li ₃	Energía Neutra	Energía Cation	Energía Anión
1	-150.5577	-150.3655	-150.5753	1	-158.095	-157.888	-158.1145
2	-286.1332	-285.8391	-286.1521	2	-293.647	-293.429	-293.6831
3	-421.6146	-421.3463	-421.6955	3	-429.221	-428.916	-429.2387
4	-557.1492	-556.8422	-557.2141	4	-564.702	-564.428	-564.7881
5	-692.6254	-692.3464	-692.7461	5	-700.227	-699.929	-700.2964
6	-828.1218	-827.8450	-828.2262	6	-835.729	-835.494	-835.8232
7	-963.6316	-963.3939	-963.7232	7	-971.2368	-970.974	-971.3128
8	-1099.148	-1098.892	-1099.226	8	-1106.745	-1106.507	-1106.846
9	-1234.643	-1234.399	-1234.755	9	-1242.260	-1241.990	-1242.355
10	-1370.168	-1369.898	-1370.262	10	-1377.765	-1377.533	-1377.869
11	-1505.622	-1505.364	-1505.749	11	-1513.222	-1512.960	-1513.329
12	-1641.164	-1640.905	-1641.264	12	-1648.781	-1648.527	-1648.914
13	-1776.656	-1776.418	-1776.773	13	-1784.274	-1784.022	-1784.382
14	-1912.206	-1911.946	-1912.309	14	-1919.802	-1919.568	-1919.918

15	-2047.706	-2047.471	-2047.824	15	-2055.329	-2055.066	-2055.414
16	-2183.235	-2182.980	-2183.336	16	-2190.744	-2190.549	-2190.832
17	-2318.685	-2318.464	-2318.795	17	-2326.269	-2326.050	-2326.335
18	-2454.213	-2453.974	-2454.295				
Au_n Li₄	Energía Neutra	Energía Cación	Energía Anión	Au_n Li₄	Energía Neutra	Energía Cación	Energía Anión
1	-165.611	-165.429	-165.643	9	-1249.848	-1249.6249	-1249.934
2	-301.182	-300.962	-301.206	10	-1385.337	-1385.080	-1385.426
3	-436.730	-436.538	-436.766	11	-1520.868	-1520.629	-1520.980
4	-572.330	-572.034	-572.348	12	-1656.393	-1656.133	-1656.478
5	-707.808	-707.573	-707.888	13	-1791.901	-1791.666	-1792.018
6	-843.337	-843.069	-843.392	14	-1927.420	-1927.159	-1927.519
7	-978.824	-978.588	-978.917	15	-2062.819	-2062.625	-2062.903
8	-1114.346	-1114.070	-1114.432	16	-2198.317	-2198.122	-2198.366

Tabla 4.3. Energías neutra, catión y anión de los clusters Au_n y Au_nLi_x y (n = 1-19 y x=1-4)

4.2.2.2 Afinidad electrónica vertical

La afinidad electrónica vertical (VEA) refleja la energía de unión de un cluster en estado neutro que obtiene un electrón. En la tabla 4 podemos encontrar los valores de para Au_n y Au_nLi_x (n=2-20, x=1-4) los cuales fueron calculados con la siguiente ecuación que se define como la diferencia entre, la energía de la estructura neutra optimizada y la energía anión de la configuración optimizada de la estructura neutra [52-53].

$$VEA = |E(N) - E(N - 1)|$$

Donde E(N) es la energía neutra del cluster. E(N-1) es la energía correspondiente al estado anión de la geometría del estado neutro del cluster.

Para los clusters de Au_n, su afinidad electrónica estuvo entre el intervalo de 1.9 eV y 3.6 eV, para Au_nLi se encontró en el intervalo de 0.59 eV y 3.40 eV, mientras Au_nLi₂ se encuentra en el intervalo de 0.47 eV y 3.50 eV. Para los casos Au_nLi₃ se encuentra en el intervalo de 0.47 eV y 0.60 eV y finalmente para Au_nLi₄ está en el intervalo de 0.64 eV y 3.19 eV.

Afinidad Electrónica Vertical									
Au _n	Teórico	Au _n Li	Teórico	Au _n Li ₂	Teórico	Au _n Li ₃	Teórico	Au _n Li ₄	Teórico
2	1.943	1	0.585						
3	3.442	2	1.532	1	0.477				

4	2.529	3	1.572	2	0.513	1	0.522		
5	3.085	4	2.934	3	2.202	2	0.963	1	0.865
6	2.036	5	1.754	4	1.764	3	0.479	2	0.641
7	2.493	6	3.271	5	3.284	4	2.326	3	0.976
8	2.668	7	3.031	6	2.840	5	1.873	4	0.484
9	2.533	8	3.092	7	2.491	6	2.560	5	2.171
10	2.475	9	2.359	8	2.131	7	2.068	6	1.499
11	3.247	10	3.266	9	3.026	8	2.736	7	2.544
12	3.003	11	2.595	10	2.578	9	2.571	8	2.326
13	4.036	12	3.705	11	3.449	10	2.845	9	2.339
14	2.887	13	2.734	12	2.736	11	2.893	10	2.408
15	3.415	14	3.391	13	3.194	12	3.598	11	3.024
16	3.022	15	3.039	14	2.801	13	2.930	12	2.300
17	3.707	16	3.768	15	3.210	14	3.181	13	3.188
18	2.848	17	2.492	16	2.730	15	2.296	14	2.705
19	3.551	18	3.363	17	2.998	16	2.395	15	2.302
20	2.439	19	2.291	18	2.253	17	1.793	16	1.333

Tabla 4.4. Afinidad electrónica de cluster (eV) Au_n y $Au_{n-x}Li_x$ ($n=2-20$, $x=1-4$)

En la figura 4.9 podemos observar las gráficas de la VEA correspondiente a la tabla 4.4 para cada uno de los diferentes clusters. Apreciamos como estos tienen una intercalación entre los clusters pares e impares siendo los átomos impares mayores a sus vecinos pares excepto Au_8 .

Luego de realizar los cálculos del metal puro de Au, se procedió a calcular cuando éste es dopado con un átomo de Li, hasta cambiar 4 átomos del metal por un átomo de litio. En la tabla 4.4 se observan los valores de los clusters bimetálicos, para los cuales la VEA de los clusters puros sufrieron un incremento de $Au_7=2.49$ eV que aumentó a $Au_6Li=3.27$ eV y $Au_5Li_2=3.28$ eV. $Au_8=2.67$ eV pasó a $Au_7Li=3.03$ eV y $Au_6Li_2=2.84$ eV. En el caso $Au_9=2.53$ eV pasó a $Au_8Li=3.09$ eV, y Au_{15} aumento a $Au_{12}Li_3=3.598$ eV. Estos fueron los clusters bimetálicos que mejoraron la VEA del cluster constituido puramente de Au.

Los resultados obtenidos en este trabajo de la VEA del cluster $Ag_{19}Li=2.292$ eV que es un resultado similar el obtenido por Ghanty K. y colegas que obtuvieron un valor de 2.451 eV utilizando el paquete computacional *Amsterdam Density Functional* (ADF2006) [54].

Chunmei T. obtuvo un VEA para el cluster $\text{Au}_{17}\text{Li}=2.37\text{eV}$ utilizando el programa DMol bajo la DFT/PBE, un resultado similar obtuvimos en nuestro trabajo para $\text{Au}_{17}\text{Li}=2.49\text{ eV}$ [55].

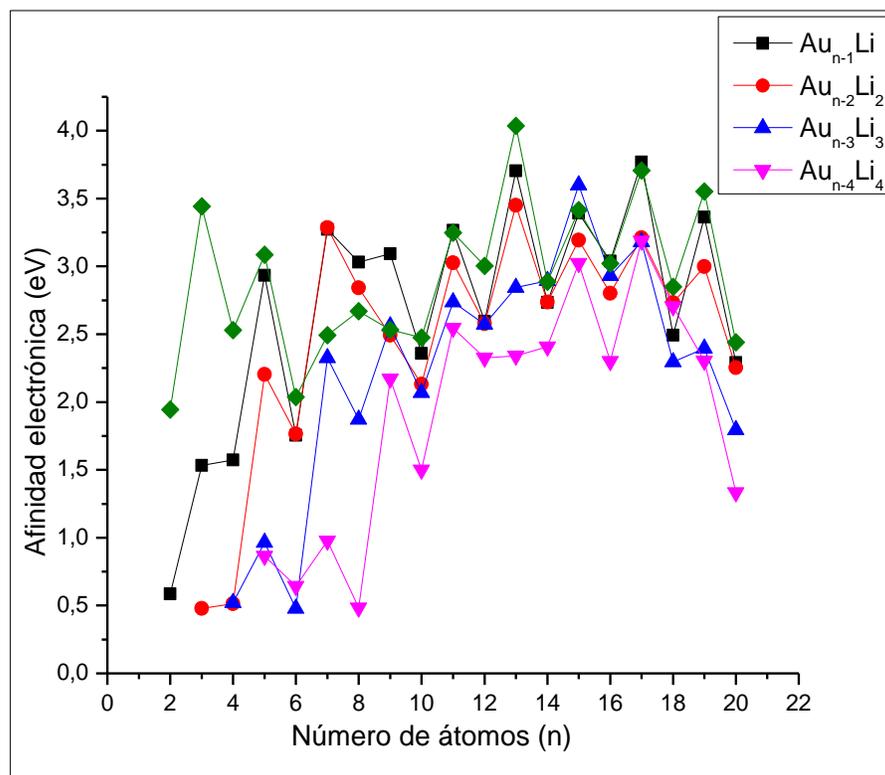


Figura 4.9. Afinidad electrónica con el tamaño del cluster

4.2.2.3 Potencial de ionización vertical

El potencial de ionización vertical (VIP) se refiere a la energía de enlace de un cluster en estado neutro que pierde un electrón. En la tabla 4.5, encontramos los valores del para Au_n y Au_nLi_x ($n=2-20$, $x=1-4$). Estos valores fueron calculados con la siguiente ecuación que define la diferencia entre la energía catión de la configuración optimizada de la estructura neutra y la energía de la estructura neutra optimizada [51-52].

$$VIP = |E(N + 1) - E(N)|$$

Donde $E(N)$ es la energía neutra del cluster. $E(N+1)$ es la energía correspondiente al estado catión de la geometría del cluster.

El potencial de ionización para los clusters de oro, solo fueron cuatro los que estuvieron por debajo de 5% de error que fueron Au₂ con 0.1%, Au₆ con 3.23%, Au₃ con 4.42% y el Au₂₀ con 4.26%. Para los clusters Au₄, Au₅, Au₇, Au₈, Au₁₁, Au₁₇ y Au₁₈, su error estuvo entre el 5% y 10% en relación con el cluster Au experimental [56] esto quiere decir que los resultados teóricos obtenidos tienen una buena aproximación con los datos experimentales. El VIP del cluster puro de Au sufrió un incremento mejorando su estabilidad en los siguientes casos: Au₁₁, Au₁₂, Au₁₄, Au₁₅, Au₁₆ y Au₁₇.

En la figura 4.10 se puede observar que para el potencial de ionización se encuentra una alternancia entre los clusters pares e impares para Au_nLi_x. Los clusters de Au_n presentan un comportamiento similar después de disminuir el potencial de manera rápida hasta los clusters de 5 átomos. Posteriormente se observa una alternancia entre los átomos pares e impares excepto para Au₁₃.

Potencial de ionización vertical										
Au _n	Teórico	exp	Au _n Li	Teórico	Au _n Li ₂	Teórico	Au _n Li ₃	Teórico	Au _n Li ₄	Teórico
2	9.490	9.50	1	8.037						
3	8.485	7.50	2	6.963	1	5.229				
4	7.955	8.60	3	7.886	2	8.003	1	5.637		
5	7.556	8.0	4	7.381	3	7.299	2	5.925	1	4.950
6	8.515	8.80	5	8.375	4	8.354	3	8.290	2	5.997
7	7.400	7.8	6	7.499	5	7.592	4	7.472	3	5.211
8	8.107	8.65	7	7.530	6	7.532	5	8.123	4	8.065
9	6.223	7.15	8	6.733	7	6.468	6	6.397	5	6.405
10	7.267	8.2	9	7.188	8	6.943	7	7.125	6	7.283
11	6.836	7.28	10	6.898	9	6.640	8	6.493	7	6.402
12	7.215	8.15	11	7.271	10	7.339	9	7.341	8	7.516
13	7.359	7.70	12	7.124	11	7.020	10	6.299	9	6.088
14	6.933	8.00	13	7.069	12	7.034	11	7.147	10	6.994
15	6.699	7.65	14	6.685	13	6.467	12	6.924	11	6.511
16	6.934	7.80	15	7.265	14	7.084	13	6.850	12	7.068
17	6.867	7.60	16	7.003	15	6.396	14	6.354	13	6.381
18	7.238	7.85	17	7.302	16	6.943	15	7.171	14	7.104
19	6.590	7.70	18	6.385	17	6.014	16	5.325	15	5.267
20	7.486	7.82	19	6.819	18	6.482	17	5.962	16	5.306

Tabla 4.5. Potencial de ionización vertical de los clusters (eV) Au_n y Au_{n-x}Li_x (n=2-20, x=1-4)

Comparando los resultados del dopaje con los resultados obtenidos por Jinlan Wang y colaboradores, en el estudio de las propiedades electrónicas y estructurales para clusters de Au_n ($n=2-20$) [56], el dopaje de cluster puro con átomos de Litio genera una disminución de VIP, al realizar un segundo dopaje de Litio sufre una disminución más del VIP comparado con los resultados del cluster puro y dopado, siendo el $AuLi_2$ el cluster que genero la mayor disminución del VIP. El cluster $Au_7=7.30eV$ sufrieron un aumento en el VIP al realizar el dopaje y doble dopaje del litio $Au_6Li=7.50eV$, $Au_5Li_2=7.59eV$ de manera similar $Au_{13}=6.98eV$ aumento su VIP $Au_{12}Li=7.12$, $Au_{11}Li_2=7.02$, mientras que los clusters bimetalicos Au_2Li_2 , Au_3Li_3 y Au_4Li_4 son clusters muy estables teniendo en cuenta los resultados del VIP.

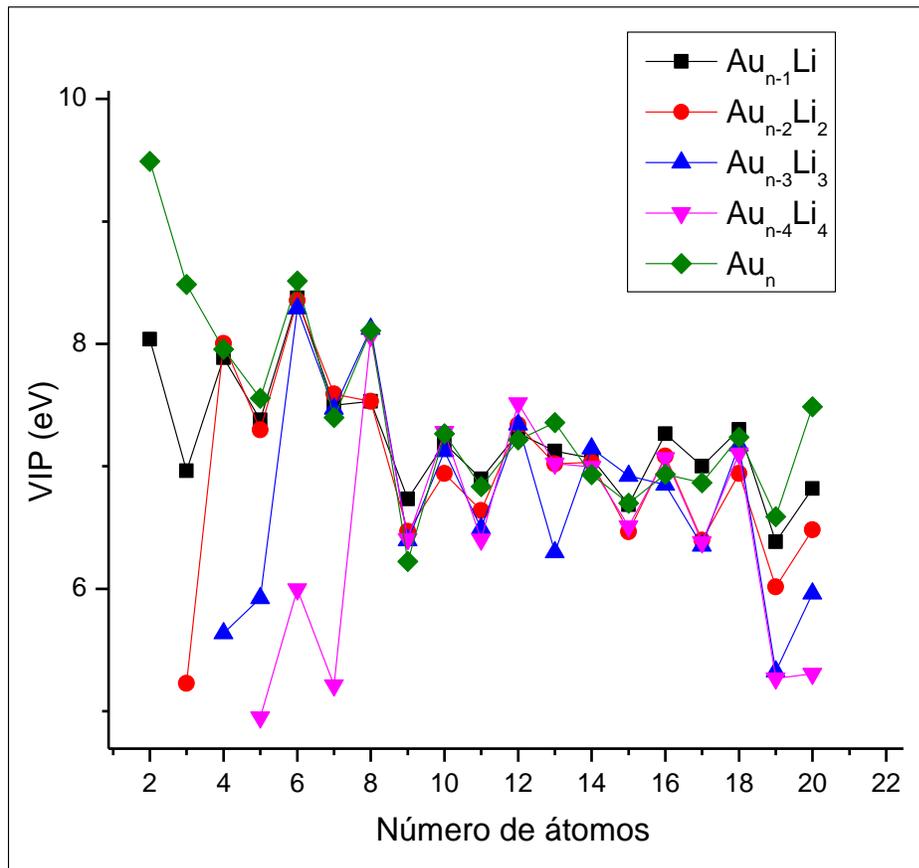


Figura 4.10. Potencial de ionización con el tamaño del cluster

4.2.2.4 Dureza química

Se puede encontrar uno de los descriptores globales como lo es la dureza que mide la resistencia del sistema molecular a la deformación de su nube electrónica o la resistencia del mismo a la transferencia de carga, para un sistema de N -electrones la (η) se define como la segunda derivada de la energía con respecto a N [57]

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_V = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_V$$

Para el Potencial externo (V) constante debido a los núcleos fijos, (E) la energía electrónica total del sistema y (N) el número de electrones, los cálculos de la dureza se realizaron mediante la aproximación de diferencias finitas usando la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{VIP - VEA}{2}$$

Para el caso del oro se encuentran Au_2 , Au_3 , Au_4 , Au_6 , Au_8 y Au_{20} con una dureza mayor a 2.50eV, teniendo los siguientes valores $Au_2=3.773eV$, $Au_3= 2.521eV$, $Au_4=2.713eV$, $Au_6=3.2397eV$, $Au_8=2.7195eV$ y $Au_{20}=2.5234eV$.

Dureza									
Au_n	Teórico	Au_nLi	Teórico	Au_nLi_2	Teórico	Au_nLi_3	Teórico	Au_nLi_4	Teórico
2	3.773	1	3.725						
3	2.521	2	2.715	1	2.376				
4	2.713	3	3.156	2	3.744	1	2.557		
5	2.235	4	2.223	3	2.548	2	2.480	1	2.042
6	3.239	5	3.310	4	3.294	3	3.905	2	2.677
7	2.453	6	2.113	5	2.153	4	2.573	3	2.117
8	2.719	7	2.249	6	2.345	5	3.125	4	3.790
9	1.845	8	1.820	7	1.988	6	1.918	5	2.117
10	2.396	9	2.414	8	2.406	7	2.528	6	2.891
11	1.794	10	1.816	9	1.806	8	1.878	7	1.929
12	2.106	11	2.338	10	2.380	9	2.384	8	2.595
13	1.661	12	1.709	11	1.785	10	1.727	9	1.874
14	2.023	13	2.167	12	2.149	11	2.127	10	2.293
15	1.641	14	1.646	13	1.636	12	1.662	11	1.743

16	1.955	15	2.112	14	2.141	13	1.959	12	2.384
17	1.580	16	1.617	15	1.593	14	1.586	13	1.596
18	2.195	17	2.405	16	2.106	15	2.437	14	2.199
19	1.519	18	1.511	17	1.507	16	1.464	15	1.482
20	2.523	19	2.264	18	2.114	17	2.084	16	1.986

Tabla 4.6. Dureza de los clusters (eV) Au_n y Au_nLi_x ($n=2-20$, $x=1-4$)

En la figura 4.11 Se puede observar que, tanto para los clusters Au_n y como Au_nLi_x ($n=1-20$, $x=1-4$), los que son conformados por átomos pares tienen una dureza mayor a los impares vecinos generando una gráfica de alternancia par e impar, además se nota que a medida que el número de átomos aumenta la dureza tiende a disminuir, siendo más difícil la deformación electrónica para los clusters pares.

Al realizar el doble dopaje aumentó la dureza en los clusters Au_2Li_2 , Au_3Li_2 , Au_6Li y Au_7Li_2 , en los que disminuyó la dureza al realizar un segundo dopaje fue en los clusters $AuLi_2$, $Au_{16}Li_2$ y $Au_{18}Li_2$, y Ag_8Li_2 . Mientras que para los clusters de $Au_{n-3}Li_3$ aumentaron la dureza de los clusters conformados por 5 átomos hasta 19 átomos. Para los casos $Au_{n-4}Li_4$ aumentó la dureza de los clusters conformados por 8 átomos hasta 16 átomos, de los cuales cuatro cluster son los que tuvieron la mayor dureza que fueron los conformados por lo que tenían la misma cantidad de átomos de Au y Li, $AuLi$, Au_2Li_2 , Au_3Li_3 y Au_4Li_4 considerando que son los clusters con mayor resistencia al cambio de su configuración electrónica.

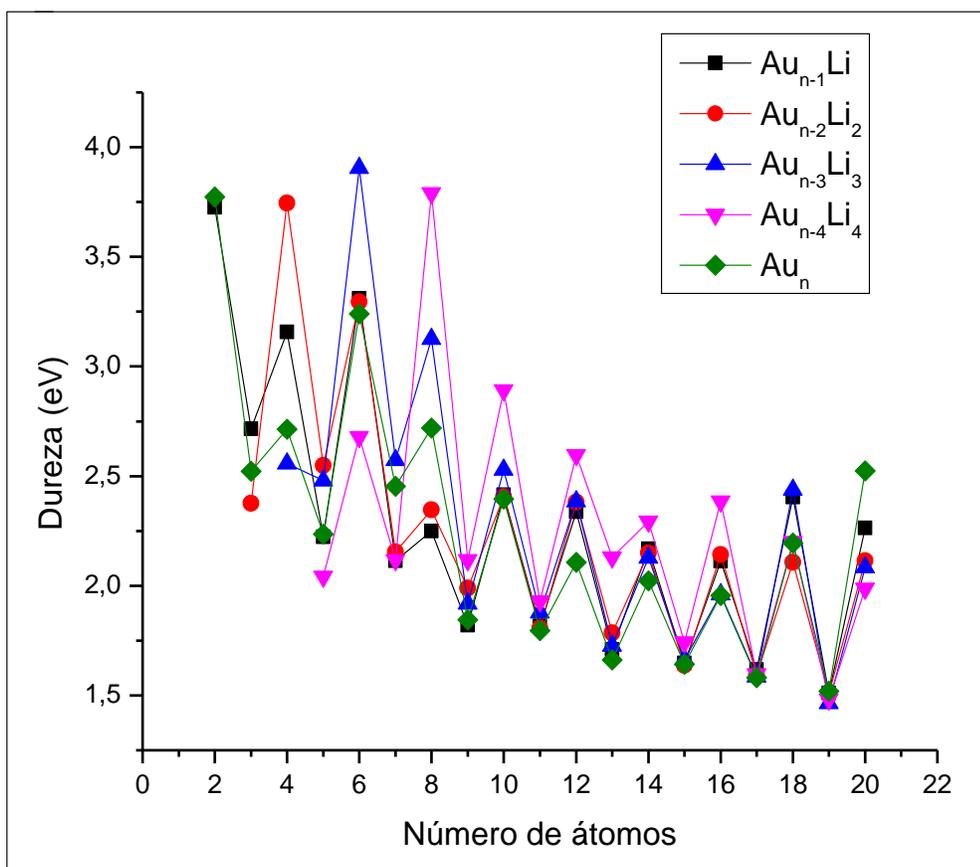


Figura 4.11. Dureza química con el tamaño del cluster

4.2.2.5 Potencial químico

En la tabla 4.7 se encuentra los valores calculados del potencial químico que fueron realizados con la siguiente ecuación

$$\mu = -\frac{VIP + VEA}{2}$$

El potencial químico mide la tendencia de escape de los electrones del sistema en equilibrio de manera que los electrones fluyen desde regiones de un alto potencial químico hacia regiones de bajo potencial químico.

Potencial químico									
Au _n	Teórico	Au _n Li	Teórico	Au _n Li ₂	Teórico	Au _n Li ₃	Teórico	Au _n Li ₄	Teórico
2	-5.717	1	-4.311						
3	-5.963	2	-4.247	1	-2.853				
4	-5.242	3	-4.729	2	-4.258	1	-3.079		
5	-5.321	4	-5.157	3	-4.751	2	-3.444	1	-2.908
6	-5.276	5	-5.064	4	-5.059	3	-4.384	2	-3.319
7	-4.947	6	-5.385	5	-5.438	4	-4.899	3	-3.093
8	-5.388	7	-5.281	6	-5.186	5	-4.998	4	-4.274
9	-4.378	8	-4.913	7	-4.480	6	-4.479	5	-4.288
10	-4.871	9	-4.773	8	-4.537	7	-4.596	6	-4.391
11	-5.042	10	-5.082	9	-4.833	8	-4.614	7	-4.473
12	-5.109	11	-4.933	10	-4.959	9	-4.956	8	-4.921
13	-5.698	12	-5.414	11	-5.234	10	-4.572	9	-4.214
14	-4.910	13	-4.902	12	-4.885	11	-5.020	10	-4.701
15	-5.057	14	-5.038	13	-4.831	12	-5.261	11	-4.768
16	-4.978	15	-5.152	14	-4.943	13	-4.890	12	-4.684
17	-5.287	16	-5.385	15	-4.803	14	-4.767	13	-4.785
18	-5.043	17	-4.897	16	-4.837	15	-4.734	14	-4.904
19	-5.070	18	-4.874	17	-4.506	16	-3.860	15	-3.785
20	-4.963	19	-4.555	18	-4.368	17	-3.878	16	-3.319

Tabla 4.7. Potencial químico de los clusters (eV) Au_n y Au_nLi_x (n=2-20, x=1-4)

En la figura 4.12 se observan los resultados de la tabla 7, en el que los clusters de Au₂, Au₃, Au₈, Au₁₃, Au₁₇, tienen menor valor del potencial químico. De los clusters bimetálicos que disminuyeron el potencial químico respecto a los clusters puros de oro fueron Au₅Li, Au₄Li₂, Au₈Li, Au₇Li₂, Au₆Li₃, Au₁₀Li, Au₁₁Li₃, Au₁₂Li₃, Au₁₅Li y Au₁₆Li. Los clusters bimetálicos: AuLi, Au₂Li₂, Au₃Li₃ y Au₄Li₄ que en los parámetros estudiados del VIP, VEA y dureza química estaban entre los más estables, su potencial químico está el rango de (-4.25eV y -4.39eV).

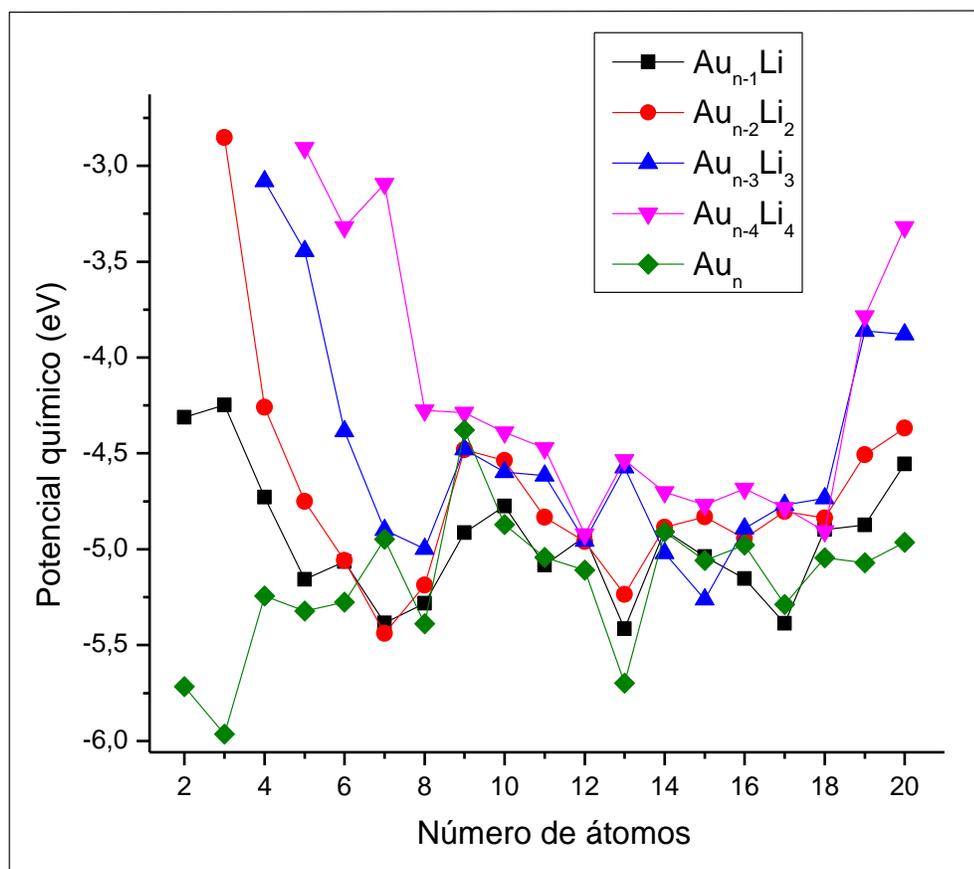


Figura 4.12 Potencial químico con el tamaño del Clusters

4.2.2.6 Segunda diferencia de energía

La segunda diferencia de energía nos da información acerca de la estabilidad relativa de los clusters, es un parámetro importante para encontrar “clusters mágicos”, las cuales fueron calculadas con la siguiente ecuación:

$$\Delta^2 E(Au_n Li_x) = E(Au_{n+1} Li_x) + E(Au_{n-1} Li_x) - 2E(Au_n Li_x)$$

En donde Li_x ($x=1-4$). En la tabla 4.8 Se encuentran los valores de la segunda diferencia de energía para cada uno de los clusters estudiados. En lo que se puede notar que los clusters que tuvieron un valor mayor a cero son aquellos que tienen una mejor estabilidad relativa. En la figura 4.13 Se observa como la segunda diferencia de energías muestra una alternancia par e impar indicando que los clusters pares son más estables que los impares vecinos.

Segunda diferencia de energía									
Au_n	Teórico	Au_nLi	Teórico	Au_nLi_2	Teórico	Au_nLi_3	Teórico	Au_nLi_4	Teórico
3	-1.031	2	-0.830	2		2		2	
4	0.168	3	0.885	3	2.563	3		3	
5	-0.876	4	-1.218	4	-1.451	4	-0.572	4	
6	1.943	5	1.534	5	1.590	5	2.500	5	0.636
7	-2.141	6	-0.607	6	-0.549	6	-1.178	6	-1.424
8	2.257	7	-0.376	7	-0.364	7	0.634	7	3.315
9	-1.528	8	0.385	8	-0.179	8	-0.167	8	-1.367
10	0.534	9	-0.385	9	0.557	9	-0.032	9	1.137
11	-0.702	10	0.121	10	-0.768	10	-0.163	10	-0.978
12	0.648	11	0.177	11	1.886	11	0.283	11	0.600
13	-0.095	12	-0.342	12	-2.351	12	1.269	12	0.290
14	-0.114	13	0.084	13	1.337	13	-2.748	13	-1.125
15	-0.556	14	-0.071	14	-1.584	14	1.793	14	0.181
16	0.506	15	-0.100	15	1.376	15	-0.938	15	0.463
17	-0.641	16	-0.543	16	-0.817	16	-0.012	16	-0.300
18	0.367	17	2.306	17	2.185	17	3.074	17	3.254
19	-0.568	18	-2.266	18	-2.128	18	-2.988	18	-2.703

Tabla 4.8. Segunda diferencia de energía de los clusters (eV) Au_n y Au_nLi_x ($n=2-20$, $x=1-4$)

En la figura 4.13 se encuentran los valores de la segunda diferencia de energía, se observa cómo los clusters de Au_nLi tienen una alternancia par e impar de $n=2-7$. Cuando $n=8-10$, esta alternancia se pierde y continua para los $n>11$, en el caso de los clusters Au_nLi_2 se da la alternancia par e impar, exceptuando el cluster Au_7Li_2 , la segunda diferencia de energía para Au_nLi_3 se produce una alternancia par e impar Au_nLi_3 para ($n=1-9$) la cual esta alternancia cambia su sentido siendo impar-par Au_nLi_3 para ($n=10-14$) y por último los clusters Au_nLi_4 mantienen esta alternancia de par-impar a excepción de $Au_{10}Li_4$, los clusters que presentan mayor estabilidad relativa son Au_nLi para $n=3, 5, 17$, Au_nLi_2 para $n=2, 4, 8, 10, 12, 14, 16$, Au_nLi_3 para $n=3, 12, 15$ y Au_nLi_4 para $n=4, 14$.

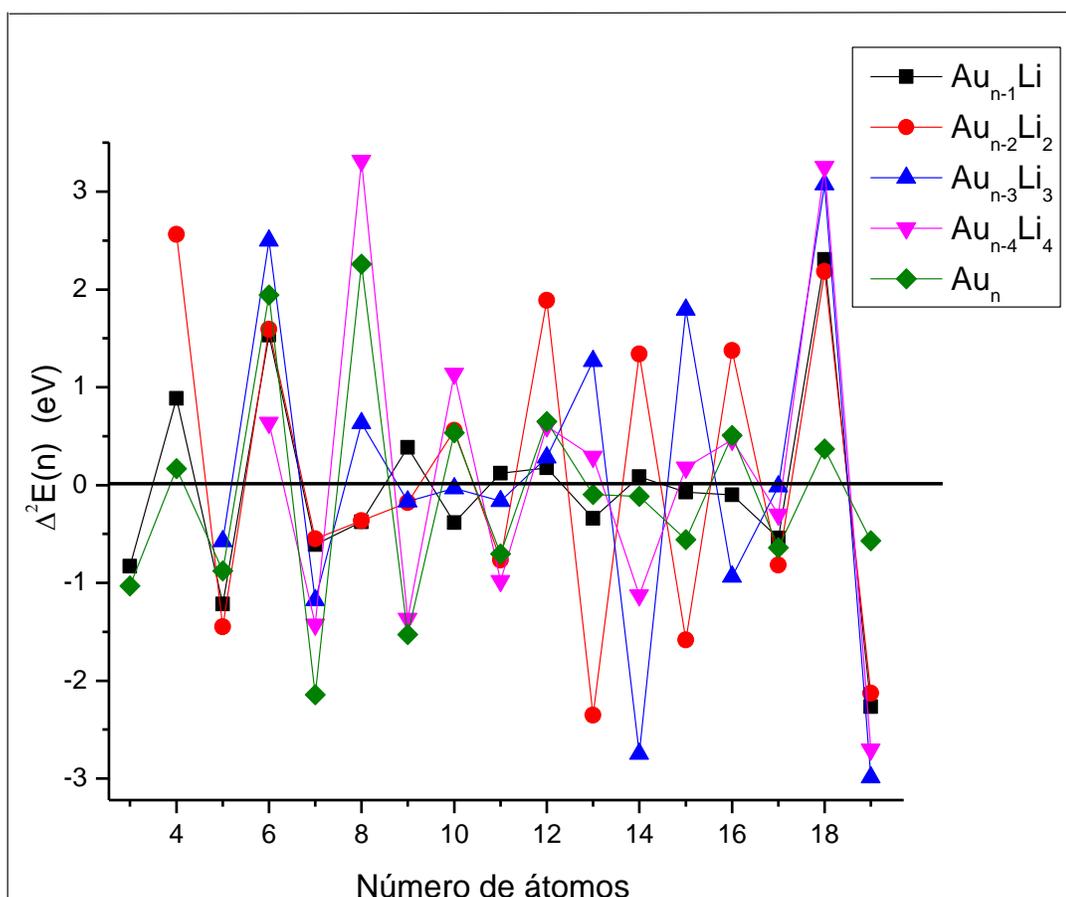


Figura 4.13 Segunda diferencia de energía de Au_n y Au_nLi_x ($n=2-20$, $x=1-4$)

4.2.2.7 Cálculos vibracionales de clusters por DFT

Se estudiaron los modos vibracionales que presentaron mayor actividad Raman en los clusters Au_n y Au_nLi_x , encontrándose modos de expansión-contracción o modos de respiración radial (RBM) en todos los clusters calculados, estos modos presentan una particular dependencia con el número de átomos que posee cada cluster.

Considerando las intensidades relativas y ubicación para cada RBM presente en cada cluster se muestra la tabla 4.9, donde se observa una mayor distribución de RBM ubicados alrededor de 125 cm^{-1} aproximadamente para los clusters de Au. Los RBM predichos se ubican entre 90 y 165 cm^{-1} .

Au_n	Freq.	Raman Act.
3	109.5	25.6
4	148.6	8.9
5	127.6	13.2
6	165.7	14.1
7	129.3	16.9
8	152.6	8.9
9	156.1	35.3
10	152.1	13.2
11	152.4	15.9
12	143.3	10.7
13	142.5	9.8
14	137.7	11.5
15	132.9	17.9
16	129.6	17.8
17	126.4	20.1
18	125.4	17.7
19	92.50	27.6
20	89.09	28.4

Tabla 4.9. Ubicación e intensidad de los RBM en los clusters de Au predicho por DFT al nivel B3LYP

Para los casos analizados se observa que a medida que el tamaño de los clusters aumenta, la ubicación del RBM presenta un corrimiento hacia bajos números de onda como se puede observar en la figura No. 4.14 Saucedo et al. han estudiado el comportamiento vibracional de nanopartículas con rangos de tamaño que oscilan entre 0.5 - 4 nm constituidas por hasta 2057 átomos. [58] Ellos analizan la dependencia del espectro vibracional (específicamente modos quasi-respiración y gap acústico) en relación con el tamaño y morfología de las nanopartículas presentadas. Adicionalmente, Ming-Yaw y Yia-Chung ampliaron el rango de tamaños de estudio de nanopartículas y su correlación con las propiedades vibracionales.[59] Los tamaños de partícula analizados por ellos oscilan entre 5.8 - 46.2 nm observándose un corrimiento hacia bajas frecuencias en el modo de respiración conforme el tamaño de la nanopartícula aumenta. Para la partícula con tamaño de 46.2 nm obtuvieron el modo de respiración ubicado aproximadamente en 2.3 cm^{-1} .

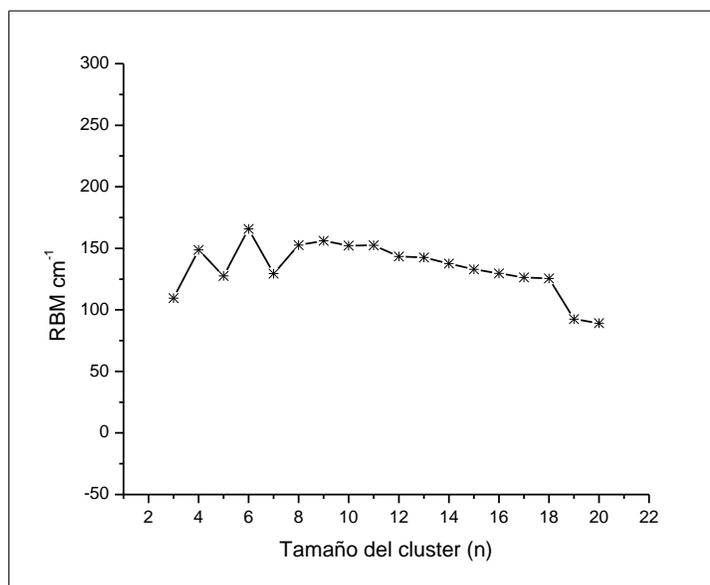


Figura 4.14. Cálculos de vibración a nivel DFT/B3LYP aproximación de los modos de respiración radial (RBM) en pequeños grupos de Au_n (n = 2-20 átomos)

La predicción realizada al nivel de aproximación B3LYP en la figura 4.14 concuerda de manera muy general con otros resultados al presentar un corrimiento a bajas frecuencias conforme el tamaño de clúster o partícula aumenta. [59]

Posteriormente, se estudiaron los modos de baja frecuencia que presentaron mayor actividad Raman en los clusters Au_nLi_x. Encontrándose modos de expansión-contracción o modos de respiración radial (RBM) en todos los clusters Au_nLi_x calculados. En éstos, se observaron dos modos de respiración radial generados uno por los átomos de oro alrededor de 65 cm⁻¹ para cada uno de los cluster y un segundo modo alrededor de 300 cm⁻¹ generado por los átomos de litio. En la figura 4.15, se puede observar la ubicación donde se encuentra cada uno de los RBM para cada clusters estudiado en este trabajo.

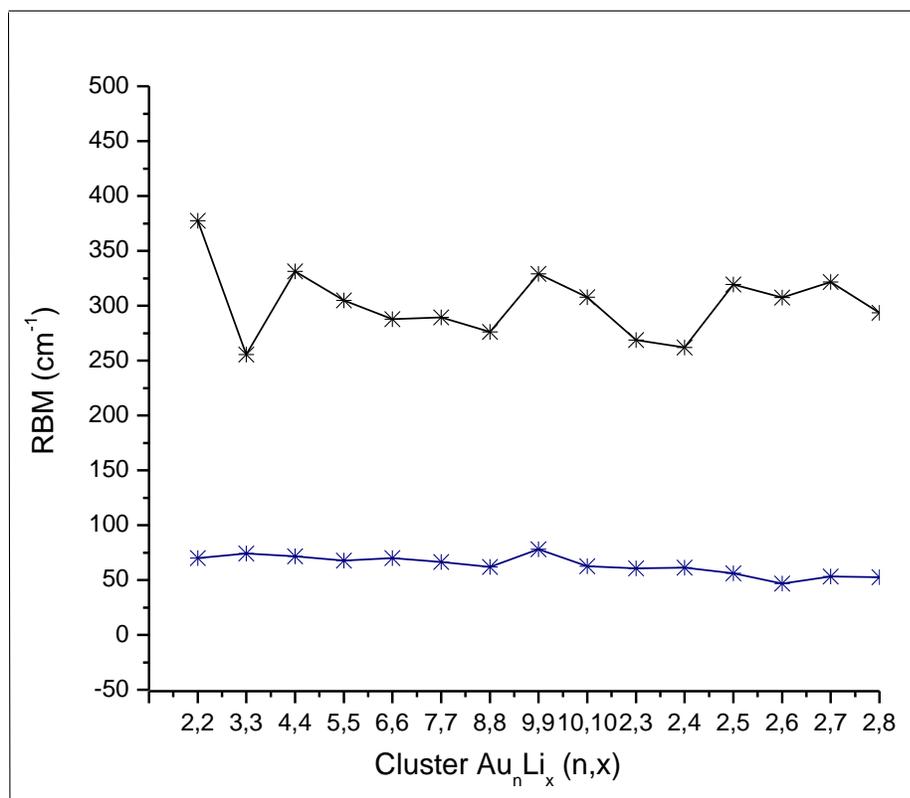


Figura 4.15. Cálculos DFT de vibración a nivel DFT/B3LYP aproximación de los modos de respiración radial (RBM) en clusters de Au_nLi_x ($n=1-19$, $x=1-4$)

Los RMB generados por los átomos de Au se encuentran comprendidos entre 46.7 cm^{-1} y 78.1 cm^{-1} . Con un valor promedio en 63.5 cm^{-1} y para el caso de los RMB generados por el litio estos se encuentran comprendidos entre 255.6 cm^{-1} y 377.4 cm^{-1} , con un promedio de 302.1 cm^{-1} . Considerando las intensidades relativas, ubicación para cada RBM y energía presente en cada cluster se muestra en la tabla 4.10, donde se observan una mayor intensidad relativa para los RBM debido al Li, en comparación con los generados por los átomos de Au.

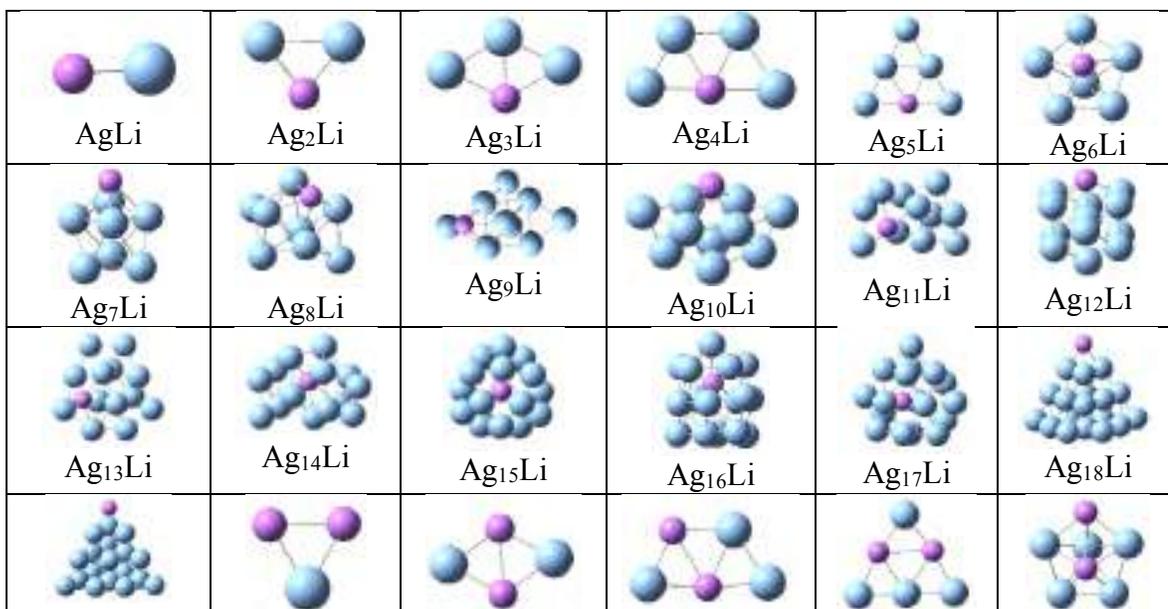
Au_nLi_x (n,x)	RBM (cm ⁻¹)	Intensidad (A ⁴ /AMU)	RBM (cm ⁻¹)	Intensidad (A ⁴ /AMU)	energía
(2, 2)	377.4	78.6	69.9	0.70	-286.133
(3, 3)	255.6	10.1	74.3	4.33	-429.221
(4, 4)	331.2	83.7	71.7	1.46	-572.330
(5,5)	305.0	54.0	67.7	2.11	-715.411
(6,6)	287.7	52.7	70.1	4.51	-858.511
(7,7)	289.4	38.1	66.3	1.58	-1001.601

(8,8)	276.1	75.2	62.0	3.15	-1144.683
(9,9)	329.0	854.6	78.1	33.53	-1287.673
(10,10)	307.8	176.1	62.5	5.80	-1430.772
(2,3)	268.8	650.9	60.7	0.75	-293.647
(2,4)	262.0	89.9	61.3	1.52	-301.182
(2,5)	319.4	1008.9	56.2	7.84	-308.717
(2,6)	307.3	1057.5	46.72	2.9868	-316.250
(2,7)	321.4	814.2	53.28	31.7345	-323.772
(2,8)	293.5	1101.4	52.67	13.7375	-331.317

Tabla 4.10. Ubicación, intensidad de los RBM y energía en los clusters de Au_nLi_x calculados por DFT al nivel B3LYP

4.2.3 Estructuras moleculares de Ag-Li objetos de estudio.

En la tabla 4.11 se presentan las diferentes geometrías de equilibrio de los clusters bimetalicos de Ag-Li optimizados con la DFT al nivel B3LYP/LANL2DZ. Se obtuvo un mínimo de energía local para cada cluster de Ag_n y Ag_nLi_x , en donde se observa que han mantenido una estructura plana los clusters formado por menos de 6 átomos. El cluster Ag_3 cambió su configuración geométrica, al pasar de ser una estructura en forma de V, a una forma triangular cuando es combinado con el litio, formando los clusters Ag_2Li y $AgLi_2$.



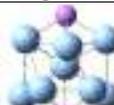
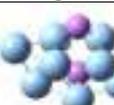
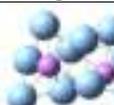
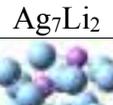
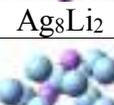
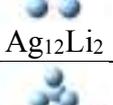
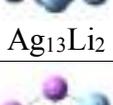
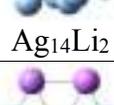
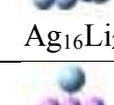
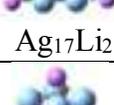
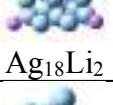
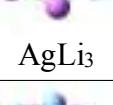
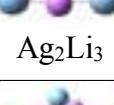
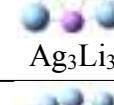
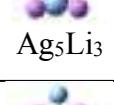
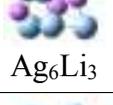
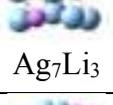
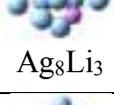
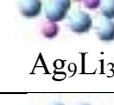
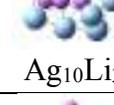
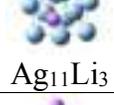
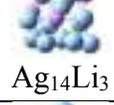
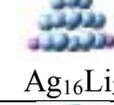
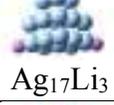
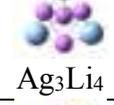
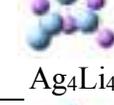
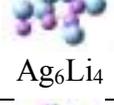
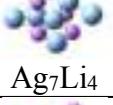
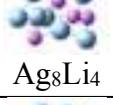
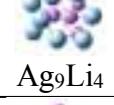
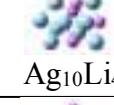
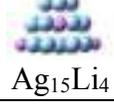
 Ag ₁₉ Li	 AgLi ₂	 Ag ₂ Li ₂	 Ag ₃ Li ₂	 Ag ₄ Li ₂	 Ag ₅ Li ₂
 Ag ₆ Li ₂	 Ag ₇ Li ₂	 Ag ₈ Li ₂	 Ag ₉ Li ₂	 Ag ₁₀ Li ₂	 Ag ₁₁ Li ₂
 Ag ₁₂ Li ₂	 Ag ₁₃ Li ₂	 Ag ₁₄ Li ₂	 Ag ₁₅ Li ₂	 Ag ₁₆ Li ₂	 Ag ₁₇ Li ₂
 Ag ₁₈ Li ₂	 AgLi ₃	 Ag ₂ Li ₃	 Ag ₃ Li ₃	 Ag ₄ Li ₃	 Ag ₅ Li ₃
 Ag ₆ Li ₃	 Ag ₇ Li ₃	 Ag ₈ Li ₃	 Ag ₉ Li ₃	 Ag ₁₀ Li ₃	 Ag ₁₁ Li ₃
 Au ₁₂ Li ₃	 Ag ₁₃ Li ₃	 Ag ₁₄ Li ₃	 Ag ₁₅ Li ₃	 Ag ₁₆ Li ₃	 Ag ₁₇ Li ₃
 AgLi ₄	 Ag ₂ Li ₄	 Ag ₃ Li ₄	 Ag ₄ Li ₄	 Ag ₅ Li ₄	 Ag ₆ Li ₄
 Ag ₇ Li ₄	 Ag ₈ Li ₄	 Ag ₉ Li ₄	 Ag ₁₀ Li ₄	 Ag ₁₁ Li ₄	 Ag ₁₂ Li ₄
 Ag ₁₃ Li ₄	 Ag ₁₄ Li ₄	 Ag ₁₅ Li ₄	 Ag ₁₆ Li ₄		

Tabla 4.11. Clusters metálicos de Ag_nLi_x y (n = 1-19 y x=1-4) modelados con DFT en el nivel aproximación B3LYP con el conjunto base LANL2DZ

4.2.3.1 Propiedades electrónicas de los clusters Ag-Li

En la tabla 4.12 se encontraron los mínimos de energía locales de cada uno de los clusters de Ag_n y Ag_nLi_x y (n = 1-19 y x=1-4) sin carga (catión y anión), que fueron calculados haciendo uso de la aproximación DFT con el funcional B3LYP/LANL2DZ. La energía catiónica y aniónica de cada clusters fue calculada con la respectiva geometría obtenida, al realizar la optimización de la configuración geométrica del cluster en estado neutro.

Ag_n	Energía Neutra	Energía Catión	Energía Anión	Ag_n Li	Energía Neutra	Energía Catión	Energía Anión
2	-291.574	-291.287	-291.608	1	-153.313	-153.062	-153.331
3	-437.357	-437.105	-437.435	2	-298.978	-298.756	-299.018
4	-583.174	-582.935	-583.228	3	-444.935	-444.696	-444.972
5	-728.984	-728.7562	-729.053	4	-590.729	-590.511	-590.785
6	-874.8165	-874.5542	-874.856	5	-736.561	-736.314	-736.605
7	-1020.610	-1020.393	-1020.677	6	-882.362	-882.163	-882.417
8	-1166.437	-1166.195	-1166.483	7	-1028.176	-1027.944	-1028.220
9	-1312.229	-1312.035	-1312.290	8	-1173.968	-1173.778	-1174.024
10	-1458.046	-1457.838	-1458.104	9	-1319.795	-1319.575	-1319.848
11	-1603.859	-1603.660	-1603.931	10	-1465.601	-1465.403	-1465.672
12	-1749.683	-1749.455	-1749.749	11	-1611.431	-1611.207	-1611.498
13	-1895.453	-1895.244	-1895.539	12	-1757.200	-1757.001	-1757.277
14	-2041.319	-2041.096	-2041.382	13	-1903.069	-1902.845	-1903.131
15	-2187.109	-2186.912	-2187.190	14	-2048.857	-2048.659	-2048.938
16	-2332.926	-2332.703	-2333.027	15	-2194.696	-2194.472	-2194.787
17	-2478.758	-2478.549	-2478.854	16	-2340.519	-2340.317	-2340.607
18	-2624.590	-2624.372	-2624.665	17	-2486.347	-2486.129	-2486.419
19	-2770.408	-2770.203	-2770.502	18	-2632.134	-2631.937	-2632.223
20	-2916.243	-2916.014	-2916.305	19	-2777.968	-2777.753	-2778.028
Ag_n Li₂	Energía Neutra	Energía Catión	Energía Anión	Ag_n Li₃	Energía Neutra	Energía Catión	Energía Anión
1	-160.602	-160.422	-160.593	1	-168.368	-168.171	-168.3873
2	-306.449	-306.205	-306.462	2	-314.195	-313.995	-314.2288
3	-452.473	-452.255	-452.529	3	-460.041	-459.654	-460.0605
4	-598.303	-598.050	-598.344	4	-605.846	-605.648	-605.8989
5	-744.098	-743.900	-744.151	5	-751.651	-751.432	-751.6843
6	-889.920	-889.685	-889.957	6	-897.467	-897.274	-897.5250
7	-1035.720	-1035.529	-1035.779	7	-1043.294	-1043.081	-1043.342
8	-1181.532	-1181.332	-1181.584	8	-1189.095	-1188.910	-1189.152
9	-1327.344	-1327.142	-1327.417	9	-1334.912	-1334.702	-1334.977
10	-1473.179	-1472.961	-1473.245	10	-1480.736	-1480.541	-1480.807
11	-1618.975	-1618.784	-1619.047	11	-1626.555	-1626.343	-1626.609
12	-1764.816	-1764.589	-1764.879	12	-1772.348	-1772.149	-1772.426
13	-1910.599	-1910.404	-1910.678	13	-1918.182	-1917.971	-1918.254
14	-2056.449	-2056.242	-2056.517	14	-2063.984	-2063.791	-2064.063
15	-2202.268	-2202.057	-2202.363	15	-2209.820	-2209.619	-2209.889
16	-2348.108	-2347.887	-2348.172	16	-2355.587	-2355.403	-2355.664
17	-2493.860	-2493.670	-2493.943	17	-2501.420	-2501.219	-2501.469
18	-2639.694	-2639.486	-2639.749				

$Ag_n Li_x$	Energía Neutra	Energía Cation	Energía Anión	$Ag_n Li_x$	Energía Neutra	Energía Cation	Energía Anión
1	-175.884	-175.707	-175.915	9	-1342.454	-1342.261	-1342.454
2	-321.728	-321.520	-321.752	10	-1488.295	-1488.088	-1488.295
3	-467.572	-467.392	-467.606	11	-1634.084	-1633.886	-1634.084
4	-613.364	-613.174	-613.400	12	-1779.930	-1779.716	-1779.930
5	-759.216	-759.025	-759.270	13	-1925.730	-1925.537	-1925.730
6	-905.025	-904.812	-905.061	14	-2071.557	-2071.358	-2071.557
7	-1050.838	-1050.659	-1050.889	15	-2217.325	-2217.146	-2217.325
8	-1196.652	-1196.444	-1196.704	16	-2363.146	-2362.954	-2363.146

Tabla 4.12. Energías neutra, cation y anión de los clusters de Ag_n y $Ag_n Li_x$ ($n = 1-19$ y $x=1-4$)

4.2.3.2 Afinidad electrónica vertical

La VEA es un parámetro que nos permite caracterizar la estabilidad del cluster que refleja la energía de unión de un cluster en estado neutro que obtiene un electrón, por eso la importancia de encontrar los valores para cada uno de los clusters estudiados estos valores de VEA los podemos encontrar en la tabla 4.13, para cada uno de los clusters de Ag_n y $Ag_n Li_x$, donde los valores del clusters puro Ag_n disminuye su VEA cuando es cambiado un átomo de plata por uno de litio. El intervalo del VEA para Ag_n es 0.93-2.75 eV, $Ag_n Li$ es 0.48-2.48 eV, $Ag_n Li_3$ es -0.25-2.58 eV y $Ag_n Li_4$ es 0.84-2.13 eV.

Afinidad Electrónica Vertical									
Ag_n	Teórico	$Ag_n Li$	Teórico	$Ag_n Li_2$	Teórico	$Ag_n Li_3$	Teórico	$Ag_n Li_4$	Teórico
2	0.930	1	0.483						
3	2.124	2	1.084	1	-0.251				
4	1.460	3	1.011	2	0.368	1	0.525		
5	1.860	4	1.519	3	1.507	2	0.908	1	0.842
6	1.100	5	1.194	4	1.118	3	0.515	2	0.636
7	1.815	6	1.487	5	1.444	4	1.429	3	0.918
8	1.263	7	1.197	6	1.027	5	0.890	4	0.978
9	1.649	8	1.545	7	1.594	6	1.554	5	1.452
10	1.564	9	1.450	8	1.400	7	1.307	6	1.003
11	1.967	10	1.938	9	1.997	8	1.556	7	1.395
12	1.804	11	1.817	10	1.804	9	1.774	8	1.413
13	2.348	12	2.087	11	1.952	10	1.931	9	1.822
14	1.711	13	1.698	12	1.693	11	1.486	10	1.546
15	2.199	14	2.199	13	2.143	12	2.126	11	2.084
16	2.741	15	2.476	14	1.849	13	1.972	12	1.552

17	2.601	16	2.391	15	2.571	14	2.133	13	2.147
18	2.057	17	1.976	16	1.746	15	1.873	14	1.931
19	2.572	18	2.415	17	2.259	16	2.106	15	1.940
20	1.705	19	1.615	18	1.511	17	1.342	16	1.043

Tabla 4.13. Afinidad electrónica de los clusters (eV) Ag_n y Ag_nLi_x ($n=2-20$, $x=1-4$)

Los clusters de Ag dopados con litio disminuyeron la VEA para el cluster puro de Ag siendo los clusters $Ag_3=2.1$ eV, $Ag_7=1.8$ eV, $Ag_9=2.2$ eV, $Ag_{13}=2,4$ eV, $Ag_{18}=2.3$ eV y $Ag_{20}=1.9$ eV [60]. Los clusters que sufrieron la mayor disminución del VEA al realizar el dopaje de litio, pasando a $Ag_2Li=1.08$ eV, $Ag_6Li=1.48$ eV, $Ag_8Li=1.54$ eV, $Ag_{12}Li=2.08$ eV, $Ag_{17}Li=1.97$ eV y $Ag_{19}Li=1.61$ eV. El cluster $AgLi_2$ tiene un valor negativo, lo que nos dice que al recibir un electro es menos estable. Al realizar un segundo dopaje de Li la afinidad electrónica sufre un pequeña disminución en su energía en los clusters dopados a excepción de $Ag_{15}Li_2$ y Ag_9Li_2 , los clusters bimetalicos Ag_nLi_3 disminuyo la VEA de todos los clusters de Ag, siendo $Ag_3Li_3=0.515$ eV el clusters con menor VEA, por ultimo tenemos los clusters de Ag_nLi_4 que también disminuyo el VEA de cada uno de los clusters puros de los cuales $AgLi_4$, Ag_2Li_4 , Ag_3Li_4 , Ag_4Li_4 , Ag_6Li_4 y $Ag_{16}Li_4$ son los que obtuvieron el menor valor de VEA.

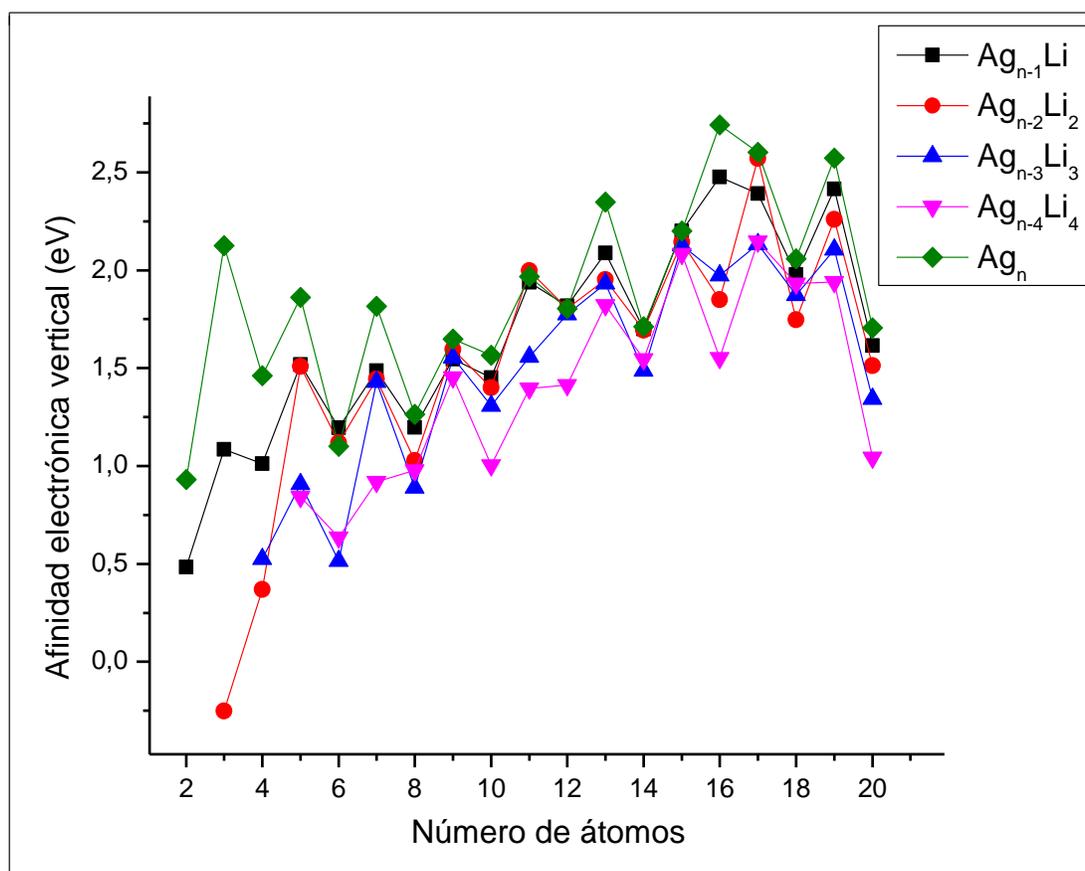


Figura 4.16. Afinidad electrónica con el tamaño del cluster

4.2.3.3 Potencial de ionización vertical

El VIP también es un parámetro que permite caracterizar la estabilidad de los clusters, el cual cada valor obtenido del VIP para cada uno de los clusters de Ag y Ag_nLi_x se muestra en la tabla 4.14. Los clusters, Ag_4 con VIP de 6.511 eV aumento Ag_2Li_2 a 6.627 eV, Ag_6 con un VIP de 7.137 eV aumento Ag_3Li_3 a 10.526 eV, siendo los dos clusters bimetalicos con la misma cantidad de átomos de cada elemento. Ag_{10} mejoro su VIP cuando el cluster se dopa con el Litio Ag_9Li y cuando pasa hacer bimetalico con la siguiente configuración Ag_7Li_3 y Ag_6Li_4 , la otra mejora del clusters de plata es cuando se da un doble dopaje en Ag_{14} y Ag_{18} siendo $Ag_{12}Li_2$ y $Ag_{16}Li_2$, más estables respectivamente al material en puro.

Potencial de ionización										
Ag _n	Teórico	exp	Ag _n Li	Teórico	Ag _n Li ₂	Teórico	Ag _n Li ₃	Teórico	Ag _n Li ₄	Teórico
2	7.795	7.60	1	6.838	1	4.884	1	5.344	1	4.824
3	6.850	6.20	2	6.041	2	6.627	2	5.447	2	5.674
4	6.511	6.65	3	6.497	3	5.937	3	10.526	3	4.916
5	6.215	6.35	4	5.940	4	6.891	4	5.392	4	5.145
6	7.137	7.15	5	6.736	5	5.373	5	5.954	5	5.200
7	5.916	6.40	6	5.409	6	6.373	6	5.265	6	5.786
8	6.585	7.10	7	6.316	7	5.195	7	5.797	7	4.852
9	5.266	6.00	8	5.165	8	5.460	8	5.050	8	5.656
10	5.660	6.25	9	5.966	9	5.477	9	5.711	9	5.250
11	5.401	6.30	10	5.392	10	5.941	10	5.290	10	5.639
12	6.217	6.50	11	6.096	11	5.198	11	5.765	11	5.407
13	5.688	6.34	12	5.414	12	6.191	12	5.412	12	5.810
14	6.086	6.73	13	6.090	13	5.313	13	5.724	13	5.242
15	5.371	6.40	14	5.380	14	5.642	14	5.249	14	5.429
16	6.064	6.57	15	6.093	15	5.754	15	5.479	15	4.866
17	5.697	6.45	16	5.506	16	5.995	16	4.992	16	5.222
18	5.938	6.53	17	5.916	17	5.183	17	5.455	17	
19	5.554	6.20	18	5.368	18	5.657	18		18	
20	6.213	6.45	19	5.869	19		19		19	

Tabla 4.14. Potencial de ionización vertical de los clusters (eV) Ag_n y Ag_nLi_x (n=2-20, x=1-4)

Para los clusters de Ag_n comparados con los resultados experimentales [61] del VIP, se obtuvieron los siguientes márgenes de error: Ag₂ con 2.57%, Ag₄ con 2.08%, Ag₅ con 2.11%, Ag₆ con 0.17%, Ag₁₂ con 4.34% y Ag₂₀ con 3.66% y los siguientes su margen de error se encontró entre el siguiente intervalo 5% y 10%, para Ag₇, Ag₈, Ag₁₀, Ag₁₆ y Ag₁₈. Observando la gráfica de la figura 4.17, se puede ver como los clusters de Ag_n disminuye el potencial de manera rápida hasta los clusters de 5 átomos, luego empieza una alternancia entre los átomos pares e impares, de manera similar los Ag_nLi_x muestran ésta alternancia par-impar, siendo los pares mayores a sus vecinos impares. Las variaciones pares e impares se le puede atribuir al efecto de emparejamiento del electrón donde un cluster con formado una cantidad impar de átomos tiene un valor impar en el número total de los electrones de valencia y, un cluster con formado por una cantidad par de átomos tiene un valor par en el número total de los electrones de valencia.

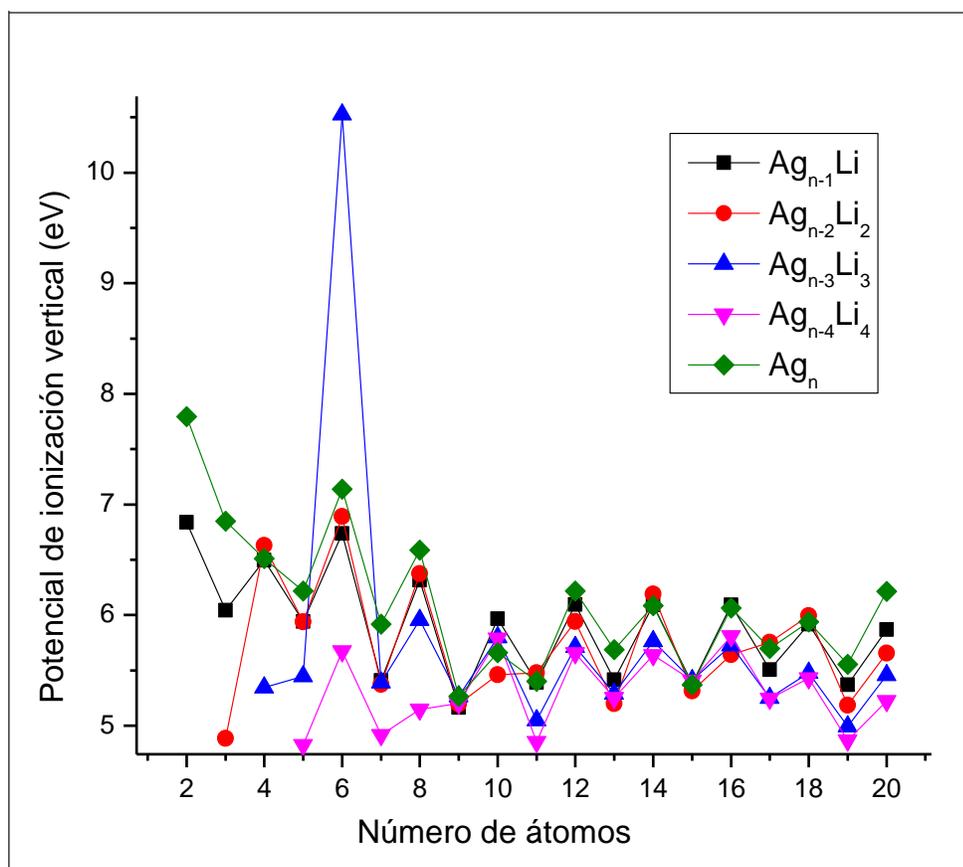


Figura 4.17. Potencial de ionización con el tamaño del cluster

4.2.3.4 Dureza química

En la tabla 4.15 Se muestran los valores de la dureza química de los clusters de Ag y Ag_nLi_x , donde se puede notar como los clusters de Ag_3 , Ag_4 y Ag_{18} aumentan cuando es dopado y doblemente dopado con un átomo de litio, siendo el clusters Ag_2Li_2 el más estable. Para Ag_6 , se observa que, cuando pasa hacer un cluster bimetalico como Ag_3Li_3 , su dureza aumenta significativamente siendo el cluster con mayor dureza de todos los clusters estudiados en este trabajo.

Dureza química									
Ag_n	Teórico	Ag_nLi	Teórico	Ag_nLi₂	Teórico	Ag_nLi₃	Teórico	Ag_nLi₄	Teórico
2	3.432	1	3.177	1	2.567	1	2.409	1	1.991
3	2.362	2	2.478	2	3.129	2	2.269	2	2.519
4	2.525	3	2.742	3	2.215	3	5.005	3	1.999
5	2.177	4	2.210	4	2.886	4	1.981	4	2.083
6	3.018	5	2.770	5	1.964	5	2.532	5	1.874
7	2.050	6	1.961	6	2.673	6	1.855	6	2.391
8	2.660	7	2.559	7	1.800	7	2.245	7	1.728
9	1.808	8	1.809	8	2.030	8	1.746	8	2.121
10	2.048	9	2.258	9	1.740	9	1.968	9	1.713
11	1.717	10	1.727	10	2.068	10	1.679	10	2.046
12	2.206	11	2.139	11	1.623	11	2.139	11	1.661
13	1.669	12	1.663	12	2.248	12	1.643	12	2.128
14	2.187	13	2.195	13	1.585	13	1.876	13	1.547
15	1.586	14	1.590	14	1.896	14	1.558	14	1.748
16	1.661	15	1.808	15	1.591	15	1.802	15	1.462
17	1.548	16	1.557	16	2.124	16	1.442	16	2.089
18	1.940	17	1.970	17	1.461	17	2.056	17	
19	1.491	18	1.476	18	2.072	18		18	
20	2.254	19	2.126	19		19		19	

Tabla 4.15. Dureza química de los clusters (eV) Ag_n y Ag_nLi_x (n=2-20, x=1-4)

En la figura 4.18 la dureza de los clusters Ag y Ag_nLi_x muestran una alternancia par e impar, siendo los clusters pares mayores que sus vecinos impares. Se puede observar que, a medida que el cluster aumenta de tamaño, la dureza tiende a disminuir.

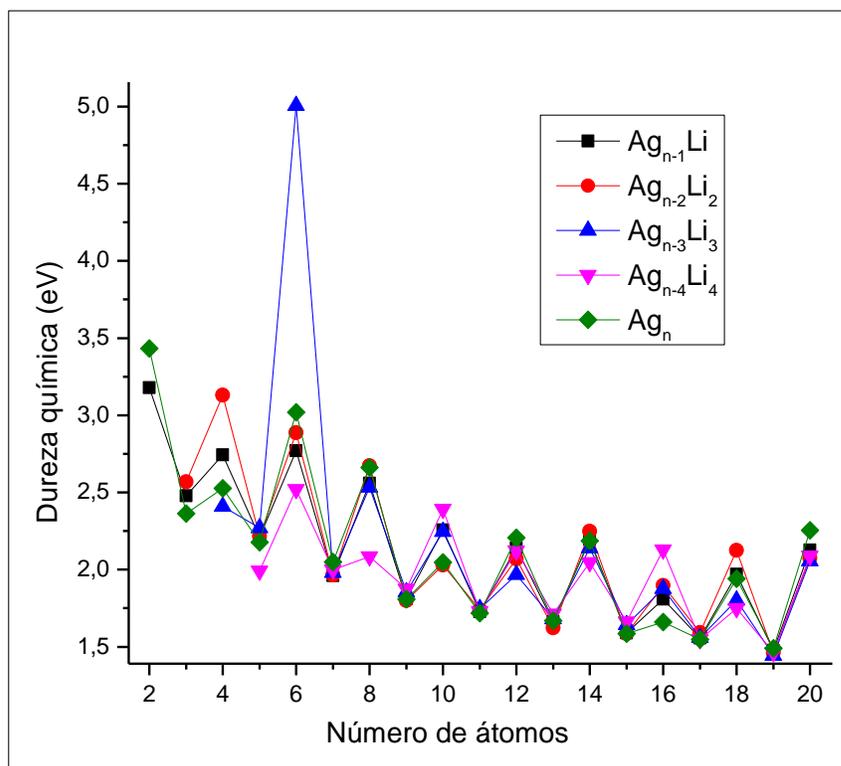


Figura 4.18. Dureza química con el tamaño del Cluster

4.2.3.5 Potencial Químico

En la tabla 16 se encuentran los valores del potencial químico de los clusters Ag y Ag_nLi_x , donde los clusters Ag_nLi_x aumentaron su potencial químico, a excepción de Ag_3Li_3 , Ag_9Li , Ag_9Li_2 , $Ag_{12}Li_2$.

Potencial químico									
Ag_n	Teórico	Ag_nLi	Teórico	Ag_nLi_2	Teórico	Ag_nLi_3	Teórico	Ag_nLi_4	Teórico
2	-4.363	1	-3.660						
3	-4.487	2	-3.563	1	-2.316				
4	-3.986	3	-3.754	2	-3.497	1	-2.934		
5	-4.038	4	-3.729	3	-3.722	2	-3.177	1	-2.833
6	-4.119	5	-3.965	4	-4.005	3	-5.521	2	-3.155
7	-3.866	6	-3.448	5	-3.408	4	-3.410	3	-2.917
8	-3.924	7	-3.756	6	-3.700	5	-3.422	4	-3.061
9	-3.457	8	-3.355	7	-3.394	6	-3.409	5	-3.326

10	-3.612	9	-3.708	8	-3.430	7	-3.552	6	-3.395
11	-3.684	10	-3.665	9	-3.737	8	-3.303	7	-3.124
12	-4.011	11	-3.957	10	-3.872	9	-3.743	8	-3.535
13	-4.018	12	-3.751	11	-3.575	10	-3.611	9	-3.536
14	-3.899	13	-3.894	12	-3.942	11	-3.625	10	-3.592
15	-3.785	14	-3.790	13	-3.728	12	-3.769	11	-3.746
16	-4.402	15	-4.285	14	-3.745	13	-3.848	12	-3.681
17	-4.149	16	-3.949	15	-4.162	14	-3.691	13	-3.695
18	-3.997	17	-3.946	16	-3.870	15	-3.676	14	-3.680
19	-4.063	18	-3.892	17	-3.721	16	-3.549	15	-3.403
20	-3.959	19	-3.742	18	-3.584	17	-3.398	16	-3.132

Tabla 4.16. Potencial químico de los clusters (eV) Ag_n y Ag_nLi_x ($n=2-20$, $x=1-4$)

En la figura 4.19 se pueden observar la gráfica de los valores del potencial químico mostrados en la tabla 4.16, donde se puede notar que los clusters de Ag_nLi_4 fueron los que más aumentaron el potencial químico y, el cluster el cual tuvo una disminución significativa, fue el cluster bimetalico $Ag_3Li_3=-5.521$ eV.

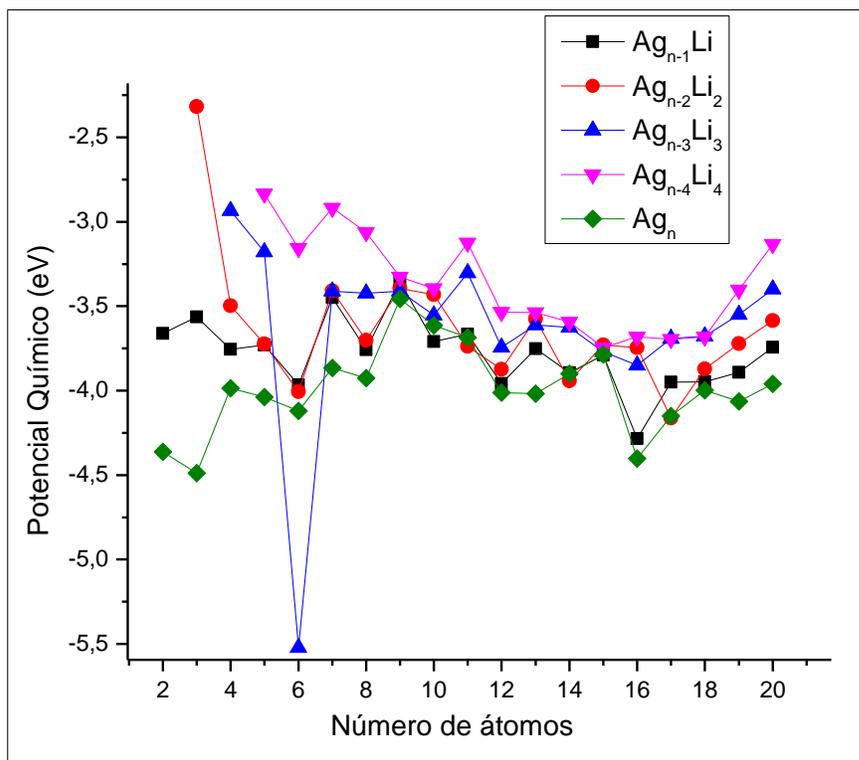


Figura 4.19. Potencial químico con el tamaño del Cluster

4.2.3.6 Segunda diferencia de energía

En la tabla 4.17 se puede observar los valores de cada una de la segunda diferencia de energía para los clusters Ag_n y Ag_nLi_x . Nos indica que a mayor valor de la segunda diferencia de energía mayor será la estabilidad del cluster. Los clusters puros de Ag muestran una alternancia par-impar, siendo los clusters con número par de átomos mayor a sus vecinos impares.

Segunda diferencia de energía									
Ag_n	Teórico	Ag_nLi	Teórico	Ag_nLi_2	Teórico	Ag_nLi_3	Teórico	Ag_nLi_4	Teórico
3	-0.924	2	-7.941						
4	0.198	3	4.435	2	-4.839				
5	-0.597	4	-1.052	3	5.316	2	-0.512		
6	1.026	5	0.864	4	0.937	3	1.125	2	-0.003
7	-0.881	6	-0.363	5	-0.731	4	-0.010	3	1.442
8	0.931	7	0.619	6	0.587	5	-0.300	4	-1.679
9	-0.684	8	-0.965	7	-0.326	6	-0.284	5	1.216
10	0.137	9	0.550	8	0.025	7	0.699	6	-0.137
11	-0.323	10	-0.638	9	-0.656	8	-0.428	7	-0.023
12	1.475	11	1.660	10	1.059	9	-0.188	8	0.316
13	-2.619	12	-2.713	11	-1.214	10	0.127	9	-1.050
14	2.080	13	2.193	12	1.586	11	0.711	10	1.414
15	-0.731	14	-1.375	13	-1.828	12	-1.115	11	-1.535
16	-0.417	15	0.414	14	0.842	13	0.849	12	1.242
17	0.010	16	-0.117	15	-0.559	14	-0.901	13	-0.762
18	0.378	17	1.103	16	2.371	15	1.877	14	1.651
19	-0.472	18	-1.284	17	-2.211	16	-1.800	15	-1.470

Tabla 4.17. Segunda diferencia de energía de los clusters (eV) Ag_n y Ag_nLi_x ($n=2-20$, $x=1-4$)

Para los clusters de Ag dopados con Li se observa una oscilación par-impar siendo los clusters Ag_3Li , $Ag_{11}Li$, $Ag_{13}Li$ los que obtuvieron una mayor diferencia de energía en comparación con los demás. Para los clusters de Ag_nLi_2 se produce una alternancia par-impar a partir del clusters conformado por 6 átomos mientras que Ag_nLi_3 está alternancia ocurre pero con la excepción de dos clusters que son Ag_5Li_3 y $Ag_{10}Li_3$. Por último, en los clusters Ag_nLi_4 se genera primero una alternancia impar-par de $n=1-5$ y luego, la alternancia cambia de par impar para los $n>6$.

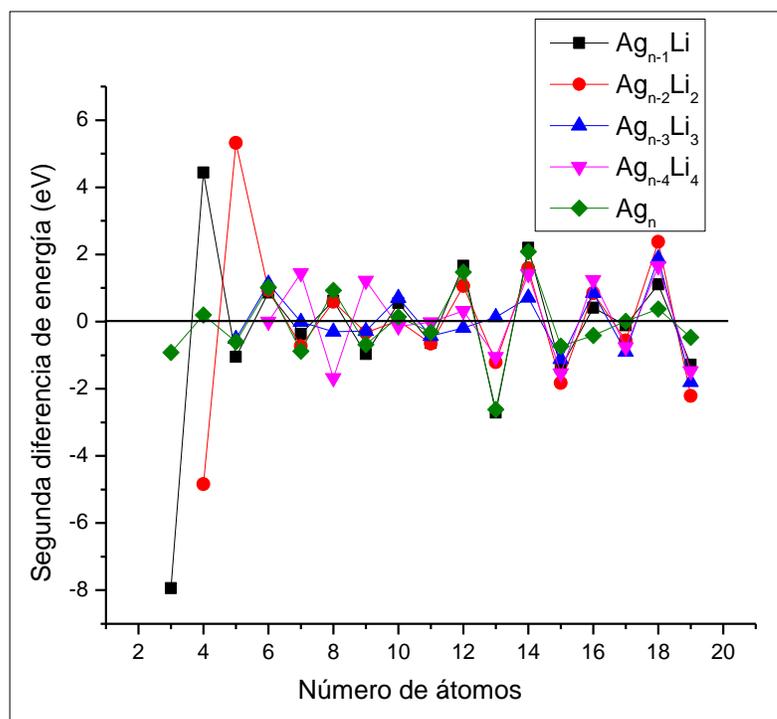


Figura 4.20. Segunda diferencia de energía de Ag_n y Ag_nLi_x ($n=2-20$, $x=1-4$)

5. CONCLUSIÓN

La síntesis de nanopartículas empleando el extracto de *Opuntia ficus indica* (Ofi) resultó ser un método alternativo, económico y ecológico. Se obtuvieron nanopartículas metálicas de Au y Ag, con diferentes formas geométricas (planares, rectangulares, esféricas, etc.) y tamaños. Las imágenes de alta resolución HRTEM permitieron identificar el plano (1 1 1), uno de los planos cristalinos más representativos de Au y Ag. Para las nanopartículas de oro, se obtuvieron picos de absorción en 529 nm, 520 nm y 540 nm, similares a las reportadas por otros autores. Mientras que para las nanopartículas de plata, los picos de absorción se ubicaron en 393 nm, 380 nm y 382 nm. También se encontraron los espectros de absorción de las posibles nanopartículas de Au-Li y Ag-Li sintetizadas.

Para Au-Li, se observó una banda de absorción bastante ancha entre 500-800 nm, igualmente para Ag-Li, ubicada en 400-600 nm. En ambos casos, se da un corrimiento hacia la derecha, comparados con los espectros de absorción de nanopartículas de Au y Ag. Después de sintetizar las nanopartículas de Au, fue bandas Raman fueron detectadas a bajos números de onda, en 117 cm^{-1} para las AuNPs y en 93 cm^{-1} y 242 cm^{-1} para las NPs de Au-Li.

El método de síntesis presentado puede extenderse a la síntesis de diferentes nanomateriales monometálicos y bimetálicos, utilizando el extracto de la planta *Ofi*. Esto puede proporcionar una alta estabilidad y capacidad de reducción de diversos iones durante largos períodos de tiempo, así como la accesibilidad al estudio de sus propiedades ópticas y vibracionales.

Los resultados obtenidos usando la DFT, en la optimizaron y análisis de frecuencias vibracionales de clusters metálicos y bimetálicos de Au, Au_nLi_x y Ag_nLi_x ($n=1-20$, $x=1-4$), mostraron que para los clusters bimetálicos de Au-Li, los modos más intensos, se ubicaron entre 90 cm^{-1} y 150 cm^{-1} . En el caso de los clusters de oro, se encontró un modo centrado aproximadamente en 125 cm^{-1} .

Finalmente, se encontraron mediante la teoría de los funcionales de la densidad, parámetros de estabilidad: afinidad electrónica vertical, potencial de ionización vertical, dureza potencial

química de los clusters Au_n , Ag_n , Au_nLi_x y Ag_nLi_x para ($n=1-20$, $x=1-4$). Entre los resultados más importantes, fue la obtención de nuevos “número mágicos de clusters”. Se encontró que los clusters Au_2Li_2 , Au_3Li_3 , Au_4Li_4 y Ag_3Li_3 presentaron una mayor estabilidad con respecto a los demás cúmulos.

REFERENCIAS

- [1] K.Gopinath, K.S. Venkatesh, R. Ilangoan, K.Sankaranarayanan, A. Arumugam. Green synthesis of gold nanoparticles from leaf extract of Terminalia arjuna, for the enhanced mitotic cell division and pollen germination activity. *Industrial Crops and Products*, 50, 2013, 737-742.
- [2] Elia P, Zach R, Hazan S, Kolusheva S, Porat Z, Zeiri Y. Green synthesis of gold nanoparticles using plant extracts as reducing agents. *International Journal of Nanomedicine*, 2014, 9, 4007—4021.
- [3] Jin Wu, Xiaoli Zan, Shaozhou Li, Yayuan Liu, Chenlong Cui, Binghua Zou, Weina Zhang, Hongbo Xu, Hongwei Duan, Danbi Tian, Wei Huangad and Fengwei Huo. In situ synthesis of large-area single sub-10 nm nanoparticle arrays by polymer pen lithography. *Nanoscale*, 2014,6, 749-752
- [4] Zhihui Ban, Yuri A. Barnakov, Feng Li, Vladimir O. Golub and Charles J. O'Connor. The synthesis of core-shell iron@gold nanoparticles and their characterization. *J. Mater. Chem.*, 2005,15, 4660-4662.
- [5] Protima Rauwel, Siim Kuunal, Stanislav Ferdov, Erwan Rauwel. A Review on the Green Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Morphologies Studied via TEM. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015, ID 682749:1-9.
- [6] Mateus Eugenio, Nathalia Müller, Susana Frases, Rodrigo Almeida-Paes, Luís Maurício T. R. Lima, Leandro Lemgruber, Marcos Farina, Wanderley de Souza and Celso Sant'Anna. Yeast-derived biosynthesis of silver/silver chloride nanoparticles and their antiproliferative activity against bacteria. *RSC Adv.*, 2016,6, 9893-9904
- [7] Rastegarzadeh, Sh.Abdali. Colorimetric determination of thiram based on formation of gold nanoparticles using ascorbic acid. *Talanta*, 104, 2013.
- [8] Victor Sanchez-Mendieta and Alfredo Rafael Vilchis-Nestor (2012). Green Synthesis of Noble Metal (Au, Ag, Pt) Nanoparticles, Assisted by Plant-Extracts, *Noble Metals*, Dr. Yen-Hsun Su. 2012.
- [9] Snegir, S. V., Khodko, A. A., Sysoiev, D., Lacaze, E., Pluchery, O., & Huhn, T. (2017). Optical Properties of Gold Nanoparticles Decorated with Furan-based Diarylethene Photochromic Molecules. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 342, 78-84.

- [10] Daniels, J. L., Crawford, T. M., Andreev, O. A., & Reshetnyak, Y. K. (2017). Synthesis and characterization of pHLIP® coated gold nanoparticles. *Biochemistry and Biophysics Reports*, 10, 62-69.
- [11] Creighton, J. A., & Eadon, D. G. (1991). Ultraviolet–visible absorption spectra of the colloidal metallic elements. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 87(24), 3881-3891.
- [12] Arjang, S., Manteghian, M., & Mohammadi, A. (2013). Effect of synthesized silver nanoparticles in promoting methane hydrate formation at 4.7 MPa and 5.7 MPa. *Chemical Engineering Research and Design*, 91(6), 1050-1054.
- [13] Alee, K. S., Kuladeep, R., & Rao, D. N. (2013). In-situ investigation of the formation of silver nanoparticles in polyvinyl alcohol through micro-Raman spectroscopy. *Optics Communications*, 293, 69-74.
- [14] Hervé Portales, L. Saviot, Eugene Duval, Minoru Fujii, Shinji Hayashi, N. Del Fatti, and F. Vallée. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 115, No. 8, pp. 3444-3447, (2001). Resonant Raman scattering by breathing modes of metal nanoparticles
- [15] Kumar, S., Kamaraju, N., Karthikeyan, B., Tondusson, M., Freysz, E., & Sood, A. K. (2010). Direct observation of low frequency confined acoustic phonons in silver nanoparticles: Terahertz time domain spectroscopy. *The Journal of chemical physics*, 133(1), 014502.
- [16] S. Ahmad Fazelzadeh and Esmaeel Ghavanloo. Radial Vibration Characteristics of Spherical Nanoparticles Immersed in Fluid Medium. *lett. b* 27, 1350186 (2013).
- [17] Wang, X., You, L. X., Xie, X. M., Lin, C. T., & Jiang, M. H. (2012). Micro-Raman study of exfoliated Bi₂Sr₂CaCu₂O₈+ δ single crystals with different thicknesses. *Journal of Raman Spectroscopy*, 43(7), 949-953.
- [18] Unifantowicz, P., Vaucher, S., Lewandowska, M., & Kurzydłowski, K. J. (2007). Structural changes of silicon upon high-energy milling investigated by Raman spectroscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(2), 025205.
- [19] Gouadec, G., & Colombari, P. (2007). Raman spectroscopy of nanomaterials: how spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 53(1), 1-56.
- [20] J Bocarando-Chacon, J. G., Cortez-Valadez, M., Vargas-Vazquez, D., Melgarejo, F. R., Flores-Acosta, M., Mani-Gonzalez, P. G., & Ramírez-Bon, R. (2014). Raman bands in Ag nanoparticles obtained in extract of *Opuntia ficus-indica* plant. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 59, 15-18.
- [21] Ramírez-Rodríguez, L. P., Cortez-Valadez, M., Bocarando-Chacon, J. G., Arizpe-Chávez, H., Flores-Acosta, M., Velumani, S., & Ramírez-Bon, R. (2014). Plasmon resonance and Raman modes in Pb nanoparticles obtained in extract of *Opuntia ficus-indica* plant. *Nano*, 9(06), 1450070.
- [22] Cortez-Valadez, M., Bocarando-Chacon, J. G., Hernández-Martínez, A. R., Hurtado, R. B., Alvarez, R. A., Roman-Zamorano, J. F., ... & Flores-Acosta, M. (2014). Optical Properties and Radial

Breathing Modes Present in Cu Amorphous Quantum Dots Obtained by Green Synthesis. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 6(7), 580-583.

[23] Álvarez, R. A., Cortez-Valadez, M., Britto-Hurtado, R., Bueno, L. O. N., Flores-Lopez, N. S., Hernández-Martínez, A. R., ... & Flores-Acosta, M. (2015). Raman scattering and optical properties of lithium nanoparticles obtained by green synthesis. *Vibrational Spectroscopy*, 77, 5-9.

[24] Britto-Hurtado, R., Cortez-Valadez, M., Alvarez, R. A., Horta-Fraijo, P., Bocarando-Chacon, J. G., Gámez-Corrales, R., ... & Flores-Acosta, M. (2015). Green Synthesis and Radial Breathing Modes in Ti Nanoparticles. *Nano*, 10(05), 1550069.

[25] Cortez-Valadez, M., Bocarando-Chacon, J. G., Hernández-Martínez, A. R., Hurtado, R. B., Alvarez, R. A., Roman-Zamorano, J. F., ... & Flores-Acosta, M. (2014). Optical Properties and Radial Breathing Modes Present in Cu Amorphous Quantum Dots Obtained by Green Synthesis. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 6(7), 580-583.

[26] Molina, B., Soto, J. R., & Calles, A. (2008). DFT normal modes of vibration of the Au₂₀ cluster. *Revista mexicana de física*, 54(4), 314-318.

[27] Álvarez, R. A., Cortez-Valadez, M., Britto-Hurtado, R., Bueno, L. O. N., Flores-Lopez, N. S., Hernández-Martínez, A. R., ... & Flores-Acosta, M. (2015). Raman scattering and optical properties of lithium nanoparticles obtained by green synthesis. *Vibrational Spectroscopy*, 77, 5-9.

[28] Jinlan Wang, Guanghou Wang and Jijun Zhao. Density-functional study of Au_n (n = 2-20) clusters: Lowest-energy structures and electronic properties. *Phys. Rev. B* 66, 035418.

[29] Giuseppe Zanti and Daniel Peeters. DFT Study of Bimetallic Palladium-Gold Clusters Pd_nAu_m of Low Nuclearities (n + m ≤ 14). *J. Phys. Chem. A* 2010, 114, 10345–10356.

[30] V. Bonačić-Koutecký, L. Češpiva. Effective core potential-configuration interaction study of electronic structure and geometry of small neutral and cationic Ag_n clusters: Predictions and interpretation of measured properties. *J. Chem. Phys.* 98, 7981 (1993).

[31] René Fournier. Theoretical study of the structure of silver clusters. *J. Chem. Phys.* 115, 2165 (2001).

[32] Han Myoung Lee, Maofa Ge, B. R. Sahu, P. Tarakeshwar, and Kwang S. Kim. Geometrical and Electronic Structures of Gold, Silver, and Gold–Silver Binary Clusters: Origins of Ductility of Gold and Gold–Silver Alloy Formation. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107 (37), pp 9994–10005.

[33] M. Yang and K. A. Jackson. First-principles study of intermediate size silver clusters: Shape evolution and its impact on cluster properties. *J. Chem. Phys.* 125, 144308 (2006).

[34] Steven E. Wheeler, Kurt W. Sattelmeyer, Paul v. R. Schleyer, and Henry F. Schaefer. Binding energies of small lithium clusters (Lin) and hydrogenated lithium clusters (LinH). *J. Chem. Phys.* 120, 4683 (2004)

[35] P. Fantucci P. Balzarini. The electronic structure of small metallic clusters. Part I: ab initio calculations of small lithium clusters, Lin, of increasing nuclearity (2 ≤ n ≤ 9). *Journal of Molecular Catalysis*, 4, 1978, 337-348.

- [36] Dejan Plavsic, Jaroslav Koutecky, Gianfranco Pacchioni and Vlasta Bonacic-Koutecky. Structure and Stability of Li₄ and Li₆ Clusters. *J. Phys. Chem.* 1983, 87, 1096-1097.
- [37] Jovan Jose K. V, Shridhar R. Gadre. Electrostatic guidelines and molecular tailoring for density functional investigation of structures and energetics of (Li)_n clusters. *J. Chem. Phys.* 129, 164314 (2008).
- [38] Tapan K. Ghanty, Arup Banerjee and Aparna Chakrabarti. Structures and the Electronic Properties of Au₁₉X Clusters (X = Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, and Ag). *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114 (1), pp 20–27.
- [39] Wei Fa, and Jinming Dong. Structures of MAu₁₆ (M=Ag, Li, Na, and K): How far is the endohedral doping? *J. Chem. Phys.* 128, 144307 (2008).
- [40] Ajanta DekaRamesh Chandra Deka. A density functional study on equilibrium geometries, stabilities and electronic properties of Au₅Li binary clusters. *Applied Nanoscience*, 2012, 2, 359–364.
- [41] Deka, A., & Deka, R. C. (2008). Structural and electronic properties of stable Au_n (n= 2–13) clusters: a density functional study. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 870(1), 83-93.
- [42] Wang, J., Wang, G., & Zhao, J. (2002). Density-functional study of Au_n (n= 2–20) clusters: Lowest-energy structures and electronic properties. *Physical Review B*, 66(3), 035418.
- [43] Walker, A. V. (2005). Structure and energetics of small gold nanoclusters and their positive ions. *The Journal of chemical physics*, 122(9), 094310.
- [44] Bishea, G. A., & Morse, M. D. (1991). Spectroscopic studies of jet-cooled AgAu and Au₂. *The Journal of chemical physics*, 95(8), 5646-5659.
- [45] Minaev, B. (2005). Ab initio study of low-lying triplet states of the lithium dimer. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 62(4), 790-799.
- [46] Tai, T. B., Nhat, P. V., Nguyen, M. T., Li, S., & Dixon, D. A. (2011). Electronic Structure and Thermochemical Properties of Small Neutral and Cationic Lithium Clusters and Boron-Doped Lithium Clusters: Li_n^{0/+} and Li_nB^{0/+} (n= 1–8). *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(26), 7673-7686.
- [47] Zhang, M., Zhang, J., Feng, X., Zhang, H., Zhao, L., Luo, Y., & Cao, W. (2013). Magnetic superatoms in VLi_n (n= 1–13) clusters: a first-principles prediction. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(48), 13025-13036.
- [48] Fournier, R., Bo Yi Cheng, J., & Wong, A. (2003). Theoretical study of the structure of lithium clusters. *The Journal of chemical physics*, 119(18), 9444-9454.
- [49] De Berrêdo, R. C., & Jorge, F. E. (2010). All-electron double zeta basis sets for platinum: Estimating scalar relativistic effects on platinum (II) anticancer drugs. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 961(1), 107-112.
- [50] Nakazawa, T., Igarashi, T., Tsuru, T., & Kaji, Y. (2011). Density functional investigation of Fe_n clusters (n≤ 6) with Cr substitutions: UB3LYP/LanL2DZ calculation. *Computational Materials Science*, 50(3), 982-990.

- [51] Sriram, S., Chandiramouli, R., Balamurugan, D., & Thayumanvan, A. (2013). A DFT study on the structural and electronic properties of ZnTe nanoclusters. *The European Physical Journal Applied Physics*, 62(3), 30101.
- [52] Sun, J., Xie, X., Cao, B., & Duan, H. (2017). A density-functional theory study of Au₁₃, Pt₁₃, Au₁₂Pt and Pt₁₂Au clusters. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1107, 127-135.
- [53] Toprek, D., & Koteski, V. (2016). Ab initio calculations of the structure, energetics and stability of Au_nTi (n= 1–32) clusters. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1081, 9-17.
- [54] Ghanty, T. K., Banerjee, A., & Chakrabarti, A. (2009). Structures and the Electronic Properties of Au₁₉X Clusters (X= Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, and Ag). *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(1), 20-27.
- [55] Tang, C., Zhu, W., Zhang, K., He, X., & Zhu, F. (2014). The density functional studies of the doped gold cages Au₁₇M (M= Cu, Ag, Li, Na, K). *Computational and Theoretical Chemistry*, 1049, 62-66.
- [56] Wang, J., Wang, G., & Zhao, J. (2002). Density-functional study of Au_n (n= 2–20) clusters: Lowest-energy structures and electronic properties. *Physical Review B*, 66(3), 035418.
- [57] Pearson, R. G. (2005). Chemical hardness and density functional theory. *Journal of Chemical Sciences*, 117(5), 369-377.
- [58] Saucedo, H. E., Mongin, D., Maioli, P., Crut, A., Pellarin, M., Del Fatti, N., ... & Garzón, I. L. (2012). Vibrational properties of metal nanoparticles: Atomistic simulation and comparison with time-resolved investigation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(47), 25147-25156.
- [59] Ng, M. Y., & Chang, Y. C. (2011). Laser-induced breathing modes in metallic nanoparticles: a symmetric molecular dynamics study. *The Journal of chemical physics*, 134(9), 094116.
- [60] Tian, D., Zhang, H., & Zhao, J. (2007). Structure and structural evolution of Ag_n (n= 3–22) clusters using a genetic algorithm and density functional theory method. *Solid State Communications*, 144(3-4), 174-179.
- [61] Jackschath, C., Rabin, I., & Schulze, W. (1992). Electron impact ionization of silver clusters Ag_n, n ≤ 36. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 22(2), 517-520.

Apéndice 1

Modelo **Thomas Fermi (TF)**

Llamado así en honor de Llewellyn Thomas y Enrico Fermi, es una teoría de la mecánica cuántica para explicar la estructura electrónica de sistemas de muchos cuerpos, desarrollado de forma semiclásica usando la ecuación de Schrödinger. Es formulada en términos únicamente de la densidad electrónica y, se considera como la precursora de la teoría del funcional de densidad. El modelo de Thomas-Fermi es correcto únicamente en el límite de una carga nuclear infinita. El uso de la aproximación en sistemas reales da como resultado predicciones cuantitativas pobres, que fallan incluso al reproducir algunas características generales de la densidad, como la estructura de capas en los átomos y las oscilaciones de Friedel en los sólidos. Sin embargo, se le han encontrado aplicaciones modernas en muchos campos a través de la habilidad de extraer analíticamente tendencias cualitativas y con la facilidad con la que puede resolverse el modelo. https://es.wikipedia.org/wiki/Modelo_de_Thomas-Fermi

En este modelo la energía potencial de un electrón ligado a un átomo neutro cuyo núcleo tiene carga Z se escribe como $V(r) = -\frac{Z}{r} \phi(r/a_{TF})$, donde $a_{TF} = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{4} \pi \right)^{2/3} Z^{-1/3} = 0.8853 Z^{-1/3}$ el radio de TF.

La función $\phi(x)$ obedece la siguiente ecuación diferencial

$$\phi''(x) = \frac{1}{\sqrt{x}} [\phi(x)]^{3/2}, \quad (1)$$

conocida como **ecuación de Thomas Fermi**, y que tiene las condiciones de contorno $\phi(0) = 1$ y $\lim_{x \rightarrow \infty} \phi(x) = 0$. La hipótesis del modelo TF es que la densidad electrónica $n(r)$ se relaciona con el potencial $V(r)$ de la siguiente forma:

$$\frac{(3\pi^2 n(r))^{2/3}}{2} = -V(r) = \frac{Z}{r} \phi(r/a_{TF}) \quad (2)$$

La solución de la ecuación (1) es numérica. Hay distintas aproximaciones analíticas y hay tablas. Un parámetro importante del modelo es $\phi'(0)$, la pendiente de $\phi(x)$ en el origen. La

integración numérica de la ecuación de TF da $\phi'(0) = -1.588558$ y $\int_0^{\infty} [\phi(x)] dx = 1.7971$ (cálculo exacto).

Una aproximación muy usada para $\phi(x)$ es la de **Moliere** (1947): $\phi_M(x) = \sum_{j=1}^3 a_j e^{-b_j x}$, con $a=(0.35,0.55,0.10)$ y $b=(0.3,1.2,6.0)$, la cual concuerda razonablemente con las soluciones numéricas para $0 \leq x \leq 10$.

Otra aproximación mejor es la de **Ziegler-Biersack-Littmark** (ZBL, 1985) con 4 sumandos en vez de 3, $\phi_{ZBL}(x) = \sum_{j=1}^4 a_j e^{-b_j x}$, con $a=(0.1818,0.5099,0.2802,0.02817)$ y $b=(3.2,0.9423,0.4029,0.216)$.

La **energía total** en TF es $E^{TF} = E_K + E_{eN} + E_{ee}$, donde

$$E_K = \int d\bar{r} k [n(r)]^{5/3} = C_7 Z^{7/3} \quad \text{es la energía cinética;} \quad (3)$$

$$E_{eN} = \int d\bar{r} n(r) \left(-\frac{Z}{r}\right) = -\frac{7}{3} C_7 Z^{7/3} \quad \text{es la energía potencial electrón-núcleo;} \quad (4)$$

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \int d\bar{r} n(r) \int d\bar{u} n(u) \frac{1}{|\bar{r}-\bar{u}|} = \frac{1}{3} C_7 Z^{7/3} \quad \text{es la electrón-electrón.} \quad (5)$$

donde $k = \frac{3^{5/3} \pi^{4/3}}{10} = 2.87123$; $C_7 = -\frac{1}{7} \sqrt[3]{\frac{32^7}{\pi^2}} \phi'(0) = 0.76871$.

La corrección a TF para incluir “intercambio” corresponde a Dirac: $E^{TFD} = E_K + E_{eN} + E_{ee} + E_x$,

con $E_x = -C_x \int d\bar{r} [n(r)]^{4/3} = -C_5 Z^{5/3}$ es la energía de intercambio (6)

y $C_5 = 0.220815$; $C_x = \frac{3^{4/3}}{4\pi^{1/3}} = 0.738559$.

Scott en 1952 propuso una corrección a la energía total de la forma $E_S = E_{TF} + Z^2/2$, que toma en cuenta el principio de incerteza a través de un radio mínimo $r_{\min} \propto 1/Z$. El cálculo detallado de esta corrección corresponde a Schwinger y von Weisäcker.

Apéndice 2

- **Gaussian**

Gaussian es un conjunto de programas (o paquete) que está diseñado para el cálculo de funciones de estado moleculares en diversos niveles de aproximación y su ulterior utilización en la determinación de propiedades de moléculas y reacciones químicas (movimientos nucleares sobre hipersuperficies de potencial).

De esta manera pueden determinarse:

- Energías y estructuras moleculares (conformaciones geométricas) en estados fundamentales y excitados
- Energías y estructuras de estados de transición (punto de máxima energía durante una reacción)
- Matrices densidad reducidas de 1-partícula
- Distribución electrónica: densidades, cargas atómicas, ordenes de enlace, valencias, ionicidades, etc.
- Orbitales moleculares y naturales canónicos y localizados
- Momentos multipolares
- Potenciales electrostáticos
- Frecuencias espectrocópicas rotacionales y vibracionales
- Polarizabilidades

entre otras.

Para la utilización de Gaussian se necesita un archivo de entrada tipo texto que por lo general suele tener extensión .com. En el mismo se describe la configuración molecular de la molécula en estudio así como la especificación de los cálculos que se quieren realizar (optimización de geometría, determinación de frecuencias, análisis poblacional, etc).

La estructura básica de un archivo de entrada incluye diferentes secciones:

1. **%Section (Link 0)**: Especifica que se almacene la información acerca de la función de onda en un archivo llamado “Checkpoint” file.

2. **Route Sección:** Se especifica el método o tipo de función de onda que se quiere utilizar, la base y el tipo de cálculo que se quiere realizar (esta sección comienza con “#”).
3. **Title section:** Breve descripción de los cálculos a realizar.
4. **Charge & Multipl:** Carga total y multiplicidad del estado de espín de la molécula.
5. **Molecule specification:** Se especifica la geometría de la molécula.

Ejemplo:

```
%Chk=h2-orbitals           %Section (Link 0)
# HF/STO-3G POP=FULL       Route section

Hydrogen molecule         Title section

0 1                        Charge & Multipl
H 0.000 0.000 0.000       Molecule specification
H 0.000 0.000 0.712
```

Los métodos pueden ser **RHF**, **UHF** o **ROHF** para funciones de onda de calidad Hartree-Fock, **MPn** para el **n**-ésimo orden en teoría de perturbaciones, **CISD** para Configuración de Interacción (CI) que involucre determinantes simple y doblemente excitados solamente. Las bases pueden ser **STO-3G**, **6-31G(d,p)**, **cc-pVDZ**.

Comandos adicionales:

GFINPUT: Imprime los detalles del conjunto de base especificado en el cálculo. Coeficientes y exponentes de las gaussianas utilizadas en la expansión de cada fundón de base.

POP=FULL: POP especifica que un cálculo de análisis población será llevado a cabo. FULL especifica que todos los orbitales serán impresos en el archivo de salida.

FREQ: Especifica que la segunda derivada de la energía con respecto a las coordenadas deberá ser calculada, y transformado a frecuencias vibracionales armónicas.

Para más “keywords” ir a: www.gaussian.com

- **Optimización**

<http://gaussian.com/dft/>

Gaussian realiza la optimización de la estructura utilizando el algoritmo de Berny (Figura A1). Durante la optimización de geometría intentamos ubicar estructuras de equilibrio o mínimos. En el caso general, la Superficie de Energía Potencial (PES) puede tener varios mínimos locales y uno o varios mínimos globales (puntos del PES con la energía más baja). En otras palabras, el gradiente se obtiene mediante la primera derivada de la fase de energía potencial (PES), y buscará el punto plano donde el gradiente es casi 0.

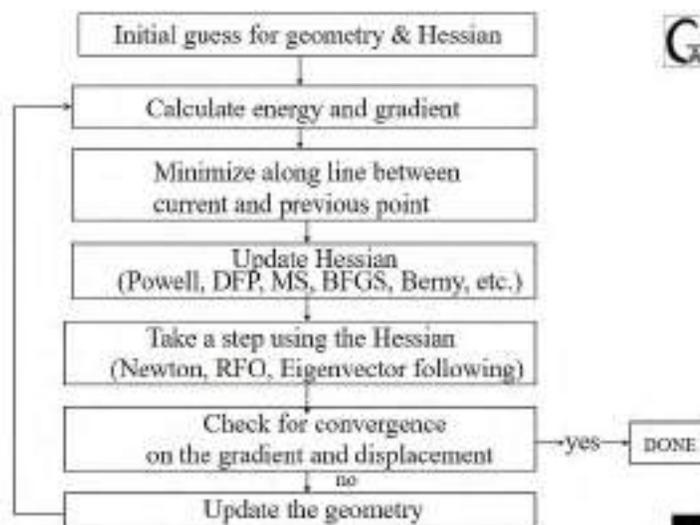


Fig. A1. Geometry Optimization: method for minima. Copyright© 1990-1998, Gaussian, Inc.

Cuatro valores son mostrados en el archivo de salida durante la optimización de la estructura en Gaussian. La optimización converge cuando la componente de la fuerza tiene un valor máximo debajo de 0.00045, La desviación cuadrática media de las fuerzas, obtiene un valor de la tolerancia por debajo de 0.0003), El desplazamiento calculado entre un ciclo y el siguiente debe tener un valor por debajo de 0.0018, la desviación cuadrática media del desplazamiento para el siguiente ciclo debe tener un valor por debajo de 0.0012, cuando estos cuatro parámetros convergen, el cálculo habrá terminado.

Por ejemplo, para el clusters Au₂₀ optimizado en esta tesis, los resultados arrojados por el programa fueron:

```
Maximum Force      0.000025  0.000450  YES
RMS Force          0.000003  0.000300  YES
Maximum Displacement 0.000587  0.001800  YES
RMS Displacement  0.000053  0.001200  YES
Predicted change in Energy=-8.724866D-08
Optimization completed.
  -- Stationary point found.
```



La primera derivada del PES es la fuerza. Este valor representa el gradiente del PES. $F = -\nabla E$. RMS significa *Root Mean Square*, sirve para cuantificar la variación o dispersión de un conjunto de datos numéricos. Una desviación estándar baja indica que la mayor parte de los datos de una muestra tienden a estar agrupados cerca de su media aritmética. El desplazamiento es un indicador de la cantidad de coordenadas que se mueven en la búsqueda en PES. Al pasar de un punto "r" en el PES al siguiente punto "r + 1" durante el cálculo de optimización estructural, las coordenadas se pueden representar mediante una función de valores propios, vectores propios y F. Cuando la diferencia entre "r + 1" y la "r" obtenida por este cálculo cae por debajo del umbral, se puede decir que se encuentra en los mínimos locales o máximos locales en PES.

*Artículos importantes:

- Peter Pulay. Analytical Derivative Methods in Quantum Chemistry. Adv. Chem. Phys. 69, 241. 1987.
- H.B. Schlegel. Geometry optimization on Potential Energy Surfaces. Modern Electronic Structure Theory, Ed. D.R. Yarkony. World Scientific Press, 1995.
- Frank Jensen. Transition Structure Optimization Technique. Encyclopedia of Computational Chemistry. 2002. Copyright© 1998 by John Wiley & Sons, Ltd. All rights reserved.
- H.B. Schlegel. Some practical suggestions for optimizing geometrie and locating transition states. New Theoretical Concepts for Understanding Organic Reactions. J Bertran, Ed. NATO-ASI series C 267, 1989.
- Tamar Schlick. Geometry Optimization 2. Encyclopedia of Computational Chemistry. 2002. Copyright© 1998 by John Wiley & Sons, Ltd. All rights reserved.